



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MÉRIDA

ITM

**“EVALUACIÓN Y DETERMINACIÓN
DE LA PRESENCIA DE COPs EN EL
ANILLO DE CENOTES DEL ESTADO
DE YUCATÁN”**

OPCIÓN

TESIS

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO AMBIENTAL

PRESENTA:

EMANUEL DAVID CARRILLO AVALOS

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2019



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Mérida

Anexo III

Formato de liberación del proyecto para la titulación integral

DEPENDENCIA: DEPTO.ING. QUÍMICA Y BIOQUÍMICA

No. DE OFICIO: P/ 326/19

Mérida, Yucatán, 24 DE MAYO DE 2019

ASUNTO: Liberación de proyecto para titulación integral

M.C. DARVIN SAÚL PEREZ SOSA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
P R E S E N T E

Por este medio le informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la titulación integral

Nombre del Estudiante	EMANUEL DAVID CARRILLO AVALOS
Carrera	ING. AMBIENTAL
Nº de Control	E14080515
Nombre del Proyecto	EVALUACION Y DETERMINACION DE LA PRESENCIA DE COPs EN EL ANILLO DE CENOTES DEL ESTADO DE YUCATAN
Producto	TESIS

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros Egresados, este documento solo tendrá validez 6 meses a partir de su fecha de emisión

Asesor: DR. JORGE ALBERTO RUBIO PIÑA. CED. 6189345

Revisor: MIA. GUADALUPE ELIZABETH VALLADARES GAMBOA. CED. 1069995

Revisor: DR. GABRIEL LIZAMA UC. CED. 7935125

Revisor: MIA. PERLA DEL GOLFO GARRIDO VIVAS. CED. 4419576

ATENTAMENTE

In hoc signo vinces

Dr. GABRIEL LIZAMA UC

ENCARGADO DEL DEPTO. DE ING. QUÍMICA Y BIOQUÍMICA

C.p. Servicios Escolares, Apoyo a Titulación, Archivo

Mha*



* SEP Instituto Tecnológico de Mérida, Km.5 Carretera Mérida-Progreso A.P 911
C.P 97118 Mérida Yucatán, México, Tels. 964-50-00, Ext. 10001, 10401
10601, 10201 e-mail: itm@itmerida.mx http://www.itmerida.mx



DEDICATORIAS

A dios por su grandeza y misericordia.

A mi madre Asunción Avalos (QEPD), que a pesar de que no la tengo en vida fue una pieza importante en el desarrollo de mis estudios ya que al pensarla cada día me motivaba a nunca más rendirme.

A mi madre Rosa Avalos, por hacerse cargo de mí como un hijo más, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mi padre Rodolfo Mendoza, por creer en mí y porque siempre me apoyaste. Y estaré totalmente agradecido por el resto de mi vida al poder darme una carrera para mi futuro, todo esto te lo debo a ti.

A mis hermanos mayores, Ángel, Jesús porque siempre han estado ahí brindándome su apoyo, muchas veces poniéndose el papel de padre, a mi hermana mayor Paty por su apoyo y sus buenos consejos, a mis hermanos menores Luis y Emily por brindarme el cariño y que vean en mí un ejemplo a seguir. A todos los quiero mucho.

A mi novia, por su compañía en los buenos y malos momentos durante el tiempo de estudio, que al igual por su apoyo incondicional y sus buenos consejos.

Finalmente a los maestros y amigos, aquellos que marcaron cada etapa de mi camino universitario, y que me ayudaron en asesorías y dudas presentadas en la elaboración de esta tesis.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Al Instituto Tecnológico de Mérida, a mis profesores quienes con la enseñanza de sus valiosos conocimientos hicieron que pueda crecer día a día como profesional, gracias a cada uno de ustedes por su paciencia, dedicación, apoyo y amistad.

A la Facultad de Ingeniería Química de la UADY por abrirme las puertas y llevar a cabo la tesis.

A todos los integrantes del Laboratorio de Análisis Instrumental de la UADY por su apoyo para desarrollar este trabajo.

Al Dr. David Muñoz Rodríguez, gracias por su apoyo en todo este proceso, por orientarme a desarrollar mis conocimientos que con su experiencia todo fue posible.

Al Dr. Jorge A. Rubio Piña que con sus consejos y apoyo incondicional todo fue posible.

Al comité de revisores, por lo aportes otorgados para la mejora y el enriquecimiento de este trabajo.

A mis amigos. Con todos los que compartí dentro y fuera de las aulas. Aquellos amigos del instituto, que se convierten en amigos de vida y aquellos que serán mis colegas, gracias por todo su apoyo y diversión.

A todos los que de una manera u otra pusieron un granito de arena para alcanzar esta meta.

INDICE

INDICE DE FIGURAS.....	iii
INDICE DE TABLAS	iv
I. RESUMEN.....	v
II. INTRODUCCIÓN.....	1
III. JUSTIFICACIÓN.....	6
IV. ANTECEDENTES	8
IV.1 Los Compuestos Orgánicos Persistentes	9
IV.2 Los 12 COPs más sucios.....	10
IV.3 Características fisicoquímicas de los COPs	12
IV.4 Características químicas de los COPs	14
IV.5 Impacto al ambiente.....	14
IV.6 Efectos a la salud humana.....	15
IV.7 Plaguicidas	16
IV.8 Los Bifenilos policlorados.....	20
IV.8.1 Propiedades físicas de los PCBs	20
IV.8.2 Propiedades químicas de los PCBs.....	21
IV.8.3 Bioacumulación	23
IV.8.4 Producción de los PCBs	24
IV.8.5 Uso de los PCBs	27
IV.8.6 Identificación de los PCBs.....	28
IV.8.7 Normas y Limites	28
IV.8.8 Transporte transfronterizo	29
IV.9 Importancia del sistema subterráneo: Suelo.....	31
IV.10 Importancia del sistema subterráneo: Agua	34
V. OBJETIVOS	36
V.1 Objetivos generales	36
V.2 Objetivos específicos	36
VI. HIPÓTESIS	36
VII. MATERIALES Y MÉTODOS	37
VII.1 Muestreo y preservación de las muestras.	37
VII.2 Preparación de las muestras y estándares.....	38

a)	Preparación de Solución estándar (COPs) a 50 µg/mL	39
b)	Preparación de Solución fortificado (PCBs) a 1000 ng/mL	39
c)	Preparación de Solución fortificado (COPs) a 1000 ng/mL	39
d)	Preparación de muestras fortificadas (aguas de cenotes adulterados con COPS y PCBs)	39
e)	Preparación de mezcla de soluciones estándar	40
f)	Método de microextracción de analitos	40
g)	Condiciones Cromatográficas	41
h)	Condiciones de detección	42
i)	Software utilizado	42
VIII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
IX.	CONCLUSIONES	50
X.	RECOMENDACIONES	51
XI.	REFERENCIAS	52
XII.	ANEXOS	59
XII.1	Procedimiento de preparar la solución estándar de COPs a 50 µg/mL	59
XII.2	Procedimiento para preparar la solución fortificada (PCBs) a 1000 ng/mL	59
XII.3	Procedimiento para preparar la solución fortificada (COPs) a 1000 ng/mL	59
XII.4	Cálculo para la adición de solución fortificada a las muestras (COPs y PCBs).	59

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Concentraciones promedio de plaguicidas organoclorados en agua de 20 cenotes por época climática.	4
Figura 2. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en agua de ocho cenotes del estado de Yucatán.	5
Figura 3. Estructura molecular de los PCBs	20
Figura 4. Estructura de los PCB y su toxicidad	21
Figura 5. Biomagnificación de PCB.....	24
Figura 6. Composición porcentual de congéneres de PCB en el Aroclor 1242	25
Figura 7. Composición porcentual de congéneres de PCB en el Aroclor 1260	26
Figura 8. Zona vadosa o no saturada y zona saturada que distingue el transporte de contaminantes por infiltración (Univ. Complutense, 2013).	32
Figura 9. Proceso de lixiviación (Reporte INIFAP 2012-2013).	34
Figura 10. Anillo de cenotes del Estado de Yucatán.....	37
Figura 11. Diagrama del procedimiento de microextracción y análisis.....	41
Figura 12. Cromatograma GC/MS-SCAN obtenidos de STD-COPs a una concentración de 5 ppm: Columna 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane. (1) α Lindano, (2) α BHC, (3) Delta BHC, (4) β BHC, (5) Heptacloro, (6) Aldrín, (7) Heptacloro epóxide, (8) Trans-Clordano, (9) Endosulfan α , (10) 4,4' DDE, (11) Endrín, (12) Endosulfan (13) β , 4,4' DDD, (14) Endrín Aldehído, (15) Endosulfan Sulfato, (16) Metoxicloro, (17) Endrín Cetona.	45
Figura 13. Cromatograma GC/MS-SCAN obtenidos de STD-PCBs a una concentración de 5 ppm: Columna 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane. (1) PCB-28, (2) PCB-52, (3) PCB-101, (4) PCB-138, (5) PCB-153. (6) PCB-180.	46
Figura 14. Cromatograma GC/MS-SCAN de los cenotes con posible existencia de compuestos organoclorados y un blanco.	47
Figura 15. Cromatograma GC/MS-SCAN de la muestra de un cenote con base al método específico y uno fortificado a 5 ppb.	48
Figura 16. Cromatograma GC/MS-SCAN de la mezcla de los 2 estándares a una concentración de 250 ppb.....	49
Figura 17. Cromatogramas GC/MS-SCAN obtenidos de la extracción de las pruebas preliminares: (a) Cenote 1 Kambul, (b) Cenote 7 Paraiso Papakal, y (c) Cenote 8 Kankirixhe.	60

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones promedio de plaguicidas organoclorados en agua de cenotes. .	3
Tabla 2. Concentraciones (mg L-1) de plaguicidas organoclorados en ocho cenotes del estado de Yucatán.	4
Tabla 3. Compuestos orgánicos persistentes dentro del Convenio de Estocolmo.....	12
Tabla 4. LMP de plaguicidas en µg/L, según la NOM-127-SSA1-1997.	17
Tabla 5. Estructura química de los plaguicidas organoclorados estudiados.	17
Tabla 6. Valores de TEF para 12 PCB coplanares clasificados en función de la presencia o ausencia de Cloros en posición orto (Van den Berg et al., 2005)	22
Tabla 7. WHO – TEF para seres humanos, mamíferos, peces y aves (Van der Berg et al; 1998).....	22
Tabla 8. Producción de PCB (1929 – 1975)	24
Tabla 9. Sitios de muestreo del anillo de Cenotes en el Estado de Yucatán.	37
Tabla 10. Programa utilizado para analizar los plaguicidas de interés en aguas de cenote por GC/MS en modo SIM.	43
Tabla 11. Programa utilizado para analizar los PCBs de interés en aguas de cenote por GC/MS en modo SIM.....	44

I. RESUMEN

La presencia de compuestos organoclorados en las aguas subterráneas del estado de Yucatán se hace cada vez más problemática tanto al medio ambiente como a la salud pública, pues afecta seriamente a las especies acuáticas y a los consumidores de este recurso a la que hoy llamamos agua. Los reportes sobre la determinación de residuos de estos contaminantes en estas aguas son pocas, pues en el estado existen cientos de estos cuerpos de agua (cenotes) que aún no han sido estudiados, hoy en día generalmente existen análisis para determinar plaguicidas debido principalmente a las altas actividades humanas que se realizan en los campos y estos filtran del suelo al agua subterránea, pero no hay estudios sobre determinación de Bifenilos Policlorados en estas aguas, ya que realmente estos compuestos son utilizados hoy en día sin ningún control en varias empresas para la elaboración de sus productos.

En esta investigación se llevó un análisis de microextracción en 10 diferentes aguas de cenotes mediante al método EPA-505 para evaluar las recuperaciones de 20 plaguicidas organoclorados (α Lindano, α BHC, Delta BHC, β BHC, Heptacloro, Aldrín, Heptacloro epóxide, Trans-Clordano, Endosulfan α , 4,4' DDE, Endrín, Ensodulfan β , 4,4' DDD, Endrín Aldehído, Endosulfan Sulfato, Metoxicloro, Endrín Cetona, Dieldrin, Cis-Clordano, 4,4' DDT), y 6 congéneres de PCBs (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180). Para la identificación y cuantificación de los analitos se llevó a cabo con Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS) en modo de Monitoreo Selectivo de Iones, (SIM por sus siglas en inglés), para lograr una buena separación de los analitos. Se realizaron pruebas preliminares para identificar la existencia de estos compuestos en las aguas de cenote, los cenotes sospechosos fueron 3 (Kambul, Paraiso Papakal, y Kankirixhe). Para verificar mejor la existencia de estos compuestos se realizaron pruebas de soluciones estándar de COPs y PCBs como patrones a dichas concentraciones y añadiendo intencionalmente a las muestras para comparar con las muestras sospechosas, dando como resultado buenas señales cromatográficas y comparaciones en el cual no se observan picos de algún contaminante que se pudiera encontrar en las aguas de cenote debido a su baja concentración para detectarlo.

II. INTRODUCCIÓN

Tenemos una realidad que muchos desconocemos que los productos químicos son un veneno para la salud de las personas y de los ecosistemas. El uso de estos productos repercute en los diferentes compartimientos ambientales ya que estas son transportadas por diferentes mecanismos a los suelos y al agua e incluso a la atmósfera.

En consecuencia de la necesidad de prevenir la contaminación de suelos y aguas subterráneas se ha promovido un aumento de estudios sobre la interacción entre solutos y medio poroso, para entender los principales mecanismos del transporte de contaminantes (Candela et al., 2003).

El agua es un recurso vital para los seres humanos, sin embargo, es importante saber que las proporciones de agua dulce, que es el agua apta para consumo humano, son mínimas en comparación con la proporción salada, de hecho, según cifras oficiales de la PNUMA (Programa Nacional de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente), el 97.5% del total existente en el planeta es agua salada, mientras que solo el 2.5% restante es agua dulce.

Los COPs son un conjunto de compuestos fabricados artificialmente por el hombre que tienen una alta toxicidad y son capaces de ocasionar efectos adversos a la salud y al ambiente debido a que son persistentes, es decir, que pueden durar muchos años e incluso décadas antes de degradarse en otras formas menos peligrosas, se pueden evaporar y viajar grandes distancias por el aire y el agua y se acumulan en los tejidos grasos (PNUMA, 2003). Lo anterior ha incrementado la preocupación mundial pues sus concentraciones en el ambiente global no disminuirán a corto plazo, aunque su producción y uso disminuyan o cesen completamente (Albert, 1996).

Los 12 COPs más sucios, incluyendo los compuestos industriales como los PCBs, plaguicidas como el DDT y residuos no deseados como las dioxinas, hasta ahora son priorizados por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) para su reducción y/o prevención de sus emisiones son del grupo de los organoclorados y esto incluye ocho plaguicidas más, estos últimos son sustancias o mezcla de sustancias que se destinan a controlar cualquier plaga.

Los Bifenilos Policlorados (PCBs) son compuestos que fueron ampliamente usados en la industria debido a que conducen muy bien el calor, no conducen la electricidad, no se queman fácilmente, son químicamente estables y no son solubles en agua, por consiguiente son aislantes ideales en los grandes

transformadores y capacitores eléctricos. Al extenderse el uso de la electricidad durante la primera mitad del siglo XX, el consumo de PCB en el mundo aumento y por tanto su producción a nivel industrial fue cada vez mayor.

Por sus propiedades físicas y químicas fueron muy útiles en la industria, pero debido a estas mismas propiedades resultan muy nocivas para el medio ambiente, especialmente por su resistencia extrema a la degradación química y biológica a través de procesos naturales. Adicionalmente, tienen tendencia a permanecer y acumularse en organismos vivos debido a su carácter lipofílico y su baja biodegradabilidad (Durand et al., 2008).

Por su persistencia y permanencia se pueden encontrar en lugares distantes, debido a que pueden ser transportados tanto por las corrientes atmosféricas, marinas o de agua dulce como por la migración a larga distancia de los organismos que los han bioacumulado.

Los PCB han sido relacionados con efectos tóxicos sobre la salud humana y de manera específica su presencia se manifiesta por efectos nocivos sobre los sistemas nervioso y reproductivo además de afectaciones dérmicas (EFSA, 2010).

Los plaguicidas son catalogados en México en función a la persistencia en el ambiente como ligeramente persistentes: menos de cuatro semanas; poco persistentes: de cuatro a veintiséis semanas; moderadamente persistentes: de veintisiete a cincuenta y dos semanas; altamente persistentes: más de un año y menos de veinte o bien, permanentes: más de veinte años (CICOPLAFEST, 2004).

En la Península de Yucatán el subsuelo es la fuente fundamental de abastecimiento disponible de agua. Los cuerpos de agua continentales de la Península de Yucatán tales como cenotes, aguadas y manantiales cumplen importantes funciones sociales, económicas y ecológicas. Desde el punto de vista socioeconómico, estos sistemas son de vital importancia como fuentes de abastecimiento de agua de la población rural y para la realización de actividades agropecuarias. Los cenotes de la península de Yucatán son ecosistemas que se caracterizan por ofrecer beneficios, tangibles e intangibles, a la sociedad por medio de procesos que se desarrollan en dichos ecosistemas.

Estos cuerpos generan importantes recursos al ser utilizados como sitios de esparcimiento y turismo. Aunado a lo anterior, estos sistemas son el hábitat y la fuente de agua de importantes especies de fauna, cumpliendo un importantísimo papel en el sustento de la biodiversidad.

Los cuerpos de agua de la Península resultan particularmente vulnerables a la contaminación antropogénica principalmente por las zonas de cultivo adyacentes a los cuerpos de agua. Sin embargo, el agua dulce de los cenotes es muy importante para sustento de la población humana asentada cerca de estos ecosistemas.

Las amenazas o peligros son la probabilidad de ocurrencia de un fenómeno potencialmente dañino, en este caso en particular, corresponde a las actividades humanas (agrícola, industria, manufacturera e incluso turística) que contaminan el acuífero. La vulnerabilidad es concebida como la potencial pérdida de la calidad del agua subterránea debida al grado de exposición natural de los acuíferos. El riesgo es el grado de pérdida de la calidad y cantidad de agua esperada debido a la ocurrencia de un suceso identificado previamente como amenaza, es una condición potencial de ocurrencia de algo nocivo o dañino que depende tanto del grado o intensidad de la amenaza, así como de los niveles de vulnerabilidad del acuífero. El estudio de las amenazas, la vulnerabilidad y el riesgo de contaminación de los acuíferos de la Península de Yucatán requiere de una participación interdisciplinaria.

Debido a que el suelo de la Península de Yucatán es kárstico el riesgo por contaminación de sus aguas por compuestos organoclorados es muy alto.

Al respecto existen solo unos estudios que se enfocan en la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados. Un estudio llevado a cabo por Polanco et al. (2014) en el cual se determinaron residuos de plaguicidas organoclorados en agua de 20 cenotes en el denominado “anillo de cenotes” los resultados indican la presencia principalmente de endosulfan, DDT y hexaclorociclohexanos (HCHs).

Tabla 1. Concentraciones promedio de plaguicidas organoclorados en agua de cenotes.

Compuesto	Concentración promedio mg L ⁻¹	
	Lluvias	Secas
Endosulfan I	0.016	0.033
Endosulfan II	0.027	0.014
DDE	0.081	0.112
DDD	0.017	0.109
DDT	0.016	0.032
α-HCT	N.D.	0.639
β-HCH	N.D.	0.1
X-HCH	0.044	1.5
δ-HCH	N.D.	0.462

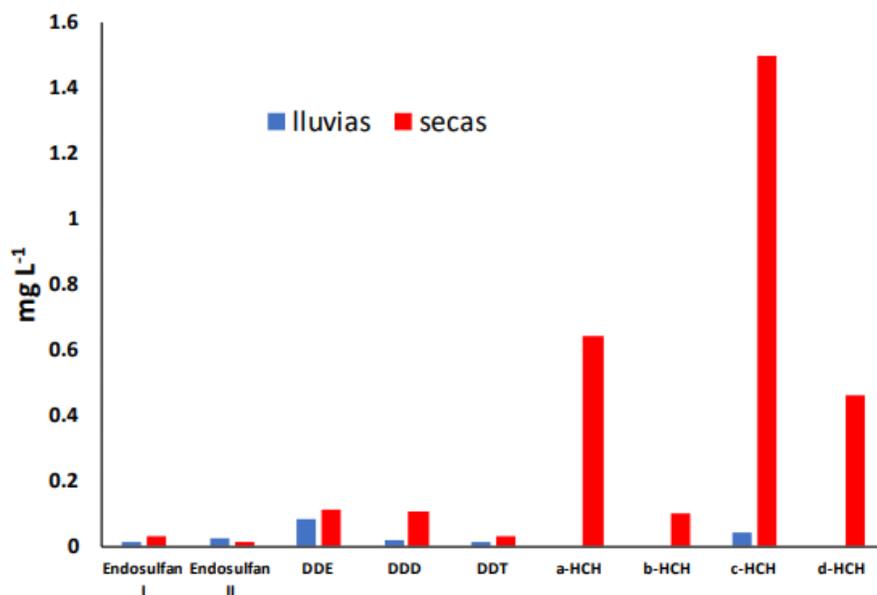


Figura 1. Concentraciones promedio de plaguicidas organoclorados en agua de 20 cenotes por época climática.

Fuente: Polanco et al. (2014)

Otro estudio llevado a cabo en ocho cenotes del estado de Yucatán (Cobos et al., 2014) indica que los cenotes tienen residuos de endosulfán, HCH y DDT (Cuadro 2).

Tabla 2. Concentraciones (mg L⁻¹) de plaguicidas organoclorados en ocho cenotes del estado de Yucatán.

	Yal Ek	Celestún	Chan-Hulú	Noh-hulú	Alborada	Xlaká	Sabak-há	Mono
Aldrín			0.951		0.711		0.436	0.65
Clordano		0.962	1.495		0.871	0.498		
HCH	1.311	0.838		1.174				2.375
Endosulfan		0.533					1.509	
Endrín			0.366		0.538			
Heptacloro	0.399	0.365		0.928			1.038	0.805
Metoxicloro		0.827						0.91
DDT's		1.577	1.043					

Fuente: (Cobos et al., 2014)

Como se podrá observar, las mayores concentraciones se encuentran en el lado este de la Península, donde se tiene un poco más de actividad ganadera y agrícola (figura 2).

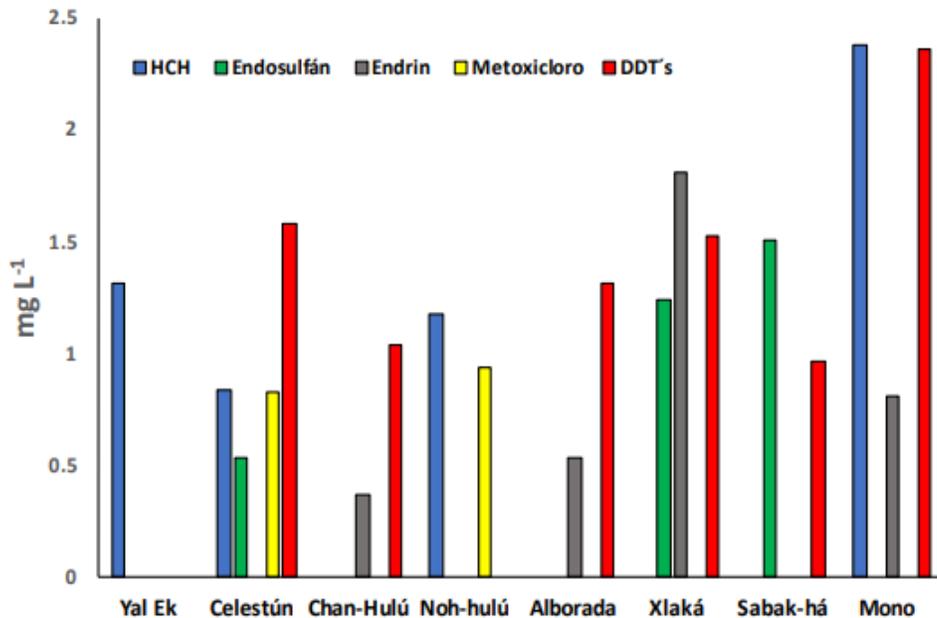


Figura 2. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en agua de ocho cenotes del estado de Yucatán.

Fuente: (Cobos et al., 2014)

En el presente trabajo se hace referencia a la temática de los COPs, desde sus características, el impacto que tiene hacia el medio ambiente, sus efectos adversos, el uso que se lleva a cabo en todo el estado de Yucatán, la importancia del suelo y del agua como también el procedimiento de la determinación de COPs en aguas de cenotes, entre otros.

Existen algunos estudios para la determinación de COPs, principalmente para los plaguicidas pero si la ausencia de estudios para el análisis de PCBs en aguas de cenotes, para ello fue necesario seleccionar y analizar ante este trabajo una metodología de análisis por cromatografía de gases con detección de masas (MS), esto con la finalidad de determinar y evaluar 20 plaguicidas y 6 congéneres de PCBs en 10 diferentes aguas que se encuentran en el anillo de cenotes del Estado de Yucatán, mediante el uso del método EPA-505 “Análisis de pesticidas organoclorados y productos de Bifenil policlorados (PCBs) comerciales en agua por microextracción y cromatografía de gas”.

III. JUSTIFICACIÓN

La Península de Yucatán se caracteriza por tener un relieve cárstico, es decir está formada principalmente por la disolución de roca carbonatada (lo cual facilita la infiltración del agua y todo lo que viaja con ella), razón por la cual carece o es mínima la presencia de cuerpos de agua superficiales como ríos o lagos, sin embargo en ella abundan las dolinas, conocidos a nivel local como cenotes. Y es precisamente por estas características que en la Península, la única fuente de agua potable es el agua subterránea.

Las aguas de cenotes son vulnerables a cualquier tipo de contaminante, esto es especialmente preocupante en el sistema cárstico de Yucatán, dado que la lente de agua dulce es prácticamente fija, debido al bajo gradiente hidráulico y a que el agua sólo se renueva a través de la lluvia estacional (Kauffer y Villanueva 2012; Bautista et al. 2011; Beddows et al. 2007).

Por ello, es muy importante realizar análisis para determinar contaminantes y conocer en que puedan llegar perjudicar a cualquier ser vivo que este expuesto al agua, y uno de estos contaminantes principales por determinar son los COPs (Compuestos Orgánicos Persistentes), que son sustancias orgánicas, los cuales causan daños en la salud de los seres humanos y otros organismos, la presencia de estas sustancias es dependiendo del tipo de lugar donde se encuentre concentrado, teniendo mayor persistencia en los suelos. Estas sustancias son procedentes de plaguicidas, otros derivados de sustancias de combustión e industrias farmacéuticas, químicas, materiales tecnológicas, agricultura y otros tipos de actividades.

Los plaguicidas organoclorados se usan tanto en la agricultura como en el control de vectores de enfermedades, son considerados a nivel mundial como endocrinos, es decir, al ingresar al ser humano mediante la cadena trófica a través del agua y alimentos, se bioacumulan y biomagnifican, causando afectaciones al sistema nervioso central, al sistema reproductor, producen malformaciones congénitas, causan diversos cánceres del aparato reproductor en mujeres y hombres, tienen un alto impacto en niños, causando retraso cognitivo, malformaciones congénitas, entre otros.

Los PCBs son sustancias que entran al ambiente a través de derrames y escapes accidentales durante su transporte, o incendios de transformadores, condensadores o de otros productos que contenían PCBs. Hoy en día, los PCBs aún pueden ser liberados al ambiente desde sitios de desechos peligrosos mal mantenidos que contienen PCBs, a través de descargas ilegales o impropias de

residuos de PCBs, como por ejemplo líquidos de transformadores viejos, escapes o liberaciones de transformadores eléctricos que contienen PCBs, y por la disposición de productos de consumo que contienen PCBs en vertederos municipales o en otro tipo de vertederos no diseñados para el manejo de desechos peligrosos. Los PCBs pueden ser liberados al ambiente por la combustión de ciertos desechos en incineradores industriales o municipales.

En la atmósfera, los PCBs están presentes en forma de partículas sólidas o en forma de vapor. Eventualmente volverán a la tierra y al agua depositándose en forma de polvo o en la lluvia. En el agua, los PCBs pueden ser transportados por corrientes, pueden adherirse a sedimentos del fondo o a partículas en el agua, y pueden evaporarse al aire. Los BPCs pesados se depositarán preferentemente en sedimentos, mientras que es más probable que los PCBs más livianos se evaporen al aire. Los sedimentos que contienen PCBs también pueden liberar PCBs al agua que los rodea. Los PCBs se adhieren firmemente al suelo y pueden permanecer en el suelo durante meses o años.

Si tomamos en cuenta el aumento de la infraestructura industrial y la vulnerabilidad del acuífero de ser contaminado, podemos darnos cuenta de la importancia de los estudios y evaluaciones ambientales que se deben realizar a este tipo de agua, con la finalidad de conocer aquella sustancia toxica que pueda poner en riesgo nuestra salud y a todas las especies ya que es única fuente de agua potable y con ello la del ecosistema entero ya que recordemos que tanto los seres humanos como la de muchas especies de animales dependemos de esta agua para sobrevivir.

IV. ANTECEDENTES

El DDT, primer COP detectado en el ambiente en 1960, fue usado como un insecticida durante la segunda Guerra mundial, salvando a miles de personas de la muerte por malaria. Sin embargo, junto con otros pesticidas clorados, tal como el dieldrín, fue encontrado presente en huevos de pájaros, pez, sedimentos y leche humana. Más tarde los policloruros de bifenilo, usados en una variedad de aplicaciones industriales, fueron también detectados en las mismas matrices ambientales así como en los seres humanos. Rachel Carson en su libro "La primavera silenciosa", describió por primera vez que la disminución en las poblaciones de aves, se debía al uso indiscriminado de plaguicidas sintéticos. Posteriormente numerosos estudios demostraron que los plaguicidas organoclorados, en particular el DDT, se biomagnifican a lo largo de las cadenas tróficas y causa daños graves en los organismos situados en los niveles superiores de ellas, como las aves de presas y los mamíferos marinos, aunque las concentraciones ambientales de estos compuestos en el ambiente fueran muy bajas. Fue así como en la década de 1980, la producción y el uso de la mayoría de estos fue prohibida.

Por otra parte hubo varios casos de intoxicación agudo por el mal manejo de los COPs, así como la contaminación accidental de alimentos y con accidentes industriales. Uno de los primeros fue la intoxicación crónica que ocurrió en Turquía en 1960-63, a causa de la contaminación de alimentos con hexaclorobenceno. Este accidente causó la muerte de un 90% de los afectados y una alta tasa de cirrosis hepática, porfiria y trastornos urinarios, artríticos y neurológicos.

Entre 1962 y 1971 cerca de 75 millones de herbicidas fueron lanzados sobre territorio vietnamita desde los aviones norteamericanos para despejar los bosques y facilitar así los bombardeos de la población. Entre los productos que cayeron desde el cielo se encontraba el agente naranja, uno de los pesticidas más famosos de aquella guerra y que más repercusiones ha traído desde entonces para la salud de los combatientes de ambos bandos.

En 1976 el accidente de Seveso en Italia hizo al mundo consciente de la toxicidad extrema, involuntariamente generada por un COP, nombrado 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, que posteriormente dio lugar a toda una familia entera de dioxinas como COPs, incluyendo la adición del policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs), policlorodibenzofuranos(PCDFs), y PCBs específicos. Durante el periodo de las décadas de 1960 y 1990, químicos analíticos continuaron desarrollando y mejorando el análisis de plaguicidas clorados, PCBs, PCDDs y PCDFs. La cromatografía de gas fue el método de elección para separar estos

compuestos semi-volátiles. Debido a su alta sensibilidad para los halógenos, se utilizó inicialmente el detector de captura de electrones (ECD), pero fue reemplazado gradualmente por los detectores de espectrometría de masas de baja resolución y alta resolución, que siguen mejorando cada día más en los aspectos de sensibilidad y selectividad.

IV.1 Los Compuestos Orgánicos Persistentes

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son sustancias químicas orgánicas, normalmente hidrofóbicas. En los sistemas acuáticos y suelos se retienen fuertemente a los sólidos, materia orgánica en particular, evitando la fase acuosa (Jones y De Voogt, 1999). Por otro lado, de acuerdo al Convenio de Estocolmo (2008), los COPs se concentran en los organismos vivos a través de un proceso llamado bioacumulación esto quiere decir que aunque no son solubles en agua, los COPs se absorben fácilmente en el tejido graso, donde las concentraciones pueden llegar a ser magnificadas por hasta 70000 veces los niveles de fondo. En la cadena alimenticia, peces, aves rapaces, mamíferos y seres humanos se encuentran en lo más alto y de esta forma absorben las mayores concentraciones y cuando viajan, los COPs viajan con ellos. Como resultado de estos dos procesos, los COPs se pueden encontrar en las personas y los animales que viven en regiones como el Ártico, a miles de kilómetros de cualquier fuente importante de COPs. Además, esta extensa contaminación del medio ambiente y de organismos vivos incluye muchos productos alimenticios, lo que ha dado lugar a que muchas especies, incluyendo los seres humanos, hayan estado en exposición continua por períodos de tiempo que abarcan generaciones, resultando en efectos tóxicos crónicos.

Es importante destacar que los COPs son propensos a entrar en la fase gaseosa a temperaturas ambientales. Por lo tanto, pueden volatilizarse de los suelos, la vegetación y cuerpos de agua en la atmósfera y, por su resistencia a las reacciones de descomposición, viajar en el aire largas distancias antes de ser redepositados (Jones y De Voogt, 1999).

Los COP's más conocidos son los plaguicidas, como el DDT, los productos químicos industriales, como los bifenilos policlorados (PCB) y las dibenzodioxinas policloradas (PCD), estas últimas utilizadas como intercambiadores de calor y fluidos dieléctricos en sistemas eléctricos, como transformadores.

IV.2 Los 12 COPs más sucios

El Convenio de Estocolmo sobre contaminante orgánico persistente, que entró en vigor el 17 de mayo de 2004, se fija como meta reducir, y con el tiempo eliminar totalmente, los contaminantes orgánicos persistentes, empezando por los más nocivos:

Aldrina: Plaguicida utilizado en la lucha contra los insectos del suelo como las termitas, saltamontes, gusano de la raíz del maíz y otras plagas agrícolas.

Bifenilos Policlorados: Estos compuestos se utilizan en la industria como fluidos de intercambio térmico, en transformadores y condensadores eléctricos y como aditivos en pinturas, papel autocopiante, selladores y plásticos.

Clordano: Utilizado considerablemente en la lucha contra las termitas y como insecticida de amplio espectro en una serie de cultivos agrícolas.

DDT: Tal vez el más tristemente célebre de los contaminantes orgánicos persistentes, el DDT, se utilizó ampliamente durante la Segunda Guerra Mundial para proteger a los soldados y civiles del paludismo, el tifus y otras enfermedades propagadas por los insectos. En muchos países se continúa aplicando DDT contra los mosquitos, para luchar contra el paludismo.

Dieldrina: Utilizada principalmente para luchar contra las termitas y las plagas que atacan a los textiles, la dieldrina se ha empleado también para combatir las enfermedades propagadas por insectos y a los insectos que viven en suelos agrícolas.

Dioxinas: Estos productos químicos contaminantes se generan de manera no intencional por la combustión incompleta, así como durante la fabricación de algunos plaguicidas y otros productos químicos. Además, algunos tipos de reciclado de metales y blanqueo de pulpa y de papel pueden generar dioxinas. Asimismo se han encontrado en las emisiones de automotores, y en el humo del tabaco y la combustión de turba y carbón de leña.

Endrina: Este insecticida se fumiga en las hojas de algunos cultivos como el algodón y los cereales. Se ha usado también como rodenticida, en la lucha contra, por ejemplo, ratones y campañoles.

Furanos: Estos compuestos contaminantes se producen de forma no intencionada a partir de los mismos procesos que generan las dioxinas, y se encuentra también en las mezclas comerciales de PCB.

Heptacloro: Utilizado principalmente para matar insectos del suelo y termitas, el heptacloro se ha empleado más ampliamente para combatir los insectos del algodón, saltamontes, otras plagas de los cultivos, y los mosquitos vectores del paludismo.

Hexaclorobenceno: El hexaclorobenceno ataca los hongos que afectan a los cultivos alimentarios. Es también un producto secundario de la fabricación de determinados productos químicos industriales, y existe como una impureza en los procesos que generan dioxinas y furanos.

Mirex: Este insecticida se utiliza principalmente para combatir las hormigas rojas, y se ha empleado contra otros tipos de hormigas y termitas. Se ha utilizado también como pirorretardante en plásticos, caucho y objetos eléctricos.

Toxafeno: Este insecticida, también llamado canfecloro, se emplea en los cultivos de algodón, cereales, frutas, nueces y hortalizas. Se ha utilizado asimismo para luchar contra las garrapatas y los ácaros del ganado.

De acuerdo al Convenio de Estocolmo, los COPs se encuentran enlistados en la siguiente clasificación (Tabla 3).

Tabla 3. Compuestos orgánicos persistentes dentro del Convenio de Estocolmo.

ANEXO	COMPUESTO
A. Para su eliminación	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aldrin 2. Clordina 3. Clorodecona 4. Dieldrin 5. Endrina 6. Heptacloro 7. Hexabromobifenil 8. Hexaclorodifenil éter y heptabromodifenil éter 9. Hexaclorobenceno (HCB) 10. Alfa hexaclorociclohexano 11. Beta Hexaclorociclohexano 12. Lindano 13. Mirex 14. Pentaclorobenceno 15. Bifenilos policlorados (PCB) 16. Endosulfan técnico y sus isómeros relacionados 17. Tetrabromodifenil éter y pentabromodifenil éter 18. Toxafeno
B. Para restricción	<ol style="list-style-type: none"> 1. DDT 2. Ácido perfluorooctanosulfónico, sus sales y Fluoruro de perfluorooctanosulfonilo
C. Producción no intencional	<ol style="list-style-type: none"> 1. Dibenzo p-dioxinas policloradas (PCDD) 2. Dibenzofuranos policlorados 3. Hexaclorobenceno (HCB) 4. Pentaclorobenceno 5. Bifenilos policlorados (PCB)

IV.3 Características fisicoquímicas de los COPs

Además de la persistencia, las propiedades fisicoquímicas de mayor importancia para el comportamiento ambiental de los COPs son la solubilidad en agua, la presión de vapor, la constante de la ley de Henry (H), el coeficiente de partición octanol-agua (Kow) y el coeficiente de partición de carbono orgánico-agua (Koc). Estas propiedades varían de manera muy amplia, dependiendo de la naturaleza de las moléculas. Existen compuestos orgánicos clorados de persistencia y toxicidad bajas y escasa movilidad ambiental, que es poco probable que

representen un riesgo para el ambiente o la salud humana, así como también los hay de baja solubilidad en agua, muy soluble en lípidos y de presión de vapor relativamente alta a las temperaturas ambientales más comunes, por lo que típicamente son semi-volátiles, lo que les confiere la movilidad ambiental que los caracteriza. Este grupo de compuestos son los de mayor peligrosidad e interés desde el punto de vista ambiental y de salud por riesgo que presentan y a ellos se refiere específicamente la abreviatura COP.

Otras propiedades importantes de los COPs son las siguientes:

Movilidad ambiental: Se debe fundamentalmente, a la volatilidad parcial de los COPs, en conjunto con su persistencia. Algunas de las propiedades fisicoquímicas de los COPs, en particular, la presión de vapor, la solubilidad en agua, y por lo tanto, la constante de la ley de Henry, dependen de la temperatura, por lo que, en gran medida, el movimiento ambiental de los COP también depende de ella. Estos compuestos pueden participar en una serie de volatilizaciones y depósitos consecutivos que les permiten transportarse con los vientos y pasar de un ecosistema a otro a grandes distancias, y contaminar desde el ámbito local, hasta el global.

Lipofilicidad: Los COPs son más solubles en grasas (lipofílicos) que en soluciones acuosas; de hecho, la mayoría son hidrofóbicos. La lipofilicidad es característica de los hidrocarburos halogenados con pesos moleculares mayores de 236 g/mol y es justamente una de las propiedades de los COPs que origina los problemas ambientales y de salud más importantes. A causa de ella aumenta la biodisponibilidad de la sustancia, pues ésta tiene una mayor tendencia a asociarse con la materia viva que con el medio que la rodea, por lo que, una vez que han entrado al ambiente, los COPs tienden a bioconcentrarse en los seres vivos.

Bioacumulación y biomagnificación: A causa de la lipofilicidad de estas sustancias, en conjunto con su resistencia a la degradación bioquímica (biotransformación) y su lenta excreción, los COPs tienden a bioacumularse en los organismos a través del tiempo y, posteriormente, a biomagnificarse y moverse a través de las redes tróficas, hasta alcanzar concentraciones elevadas en los niveles tróficos superiores.

La capacidad de bioacumulación y biomagnificación de un producto está en relación directa con su persistencia.

Biodisponibilidad: La concentración total de una sustancia que está disponible para su absorción por un organismo depende de las propiedades fisicoquímicas del compuesto, las condiciones del ambiente y las características morfológicas, bioquímicas y fisiológicas del organismo. En el caso de los COPs, el factor

determinante de la biodisponibilidad son la persistencia y lipofilicidad, las cuales contribuyen a que dichas sustancias sean muy biodisponibles.

IV.4 Características químicas de los COPs

Sus fuentes antropogénicas pueden ser fijas o difusas:

- Los procesos industriales, incluyendo la generación y disposición final de desechos y la producción y uso de energía.
- El uso de plaguicidas que los contienen, en aplicaciones agrícolas, industriales, forestales y salud pública.
- La combustión, incluyendo los incendios accidentales y a la incineración de desechos municipales y domésticos.

Sus fuentes naturales pueden ser:

- Erupciones volcánicas
- Incendios forestales

Una vez que los COPs han entrado al ambiente, no pueden ser recuperados, por lo que una gestión adecuada de ellos debe basarse en evitar su generación y / o liberación, y en sustituirlos por compuestos menos peligrosos, pues aún el uso de COPs en sistemas cerrados puede representar un riesgo grave en el caso de accidentes como fugas, derrames o incendios.

IV.5 Impacto al ambiente

Se han encontrado COPs en todas las muestras ambientales procedentes de prácticamente todas las regiones del mundo que se han analizado con este objeto. Tal como ocurre con la mayoría de los contaminantes ambientales, en el caso de los COPs es muy difícil establecer la relación entre las enfermedades o alteraciones que se observen en una especie o ecosistema en especial y la exposición a un COP específico o un grupo de ellos en particular (Albert, 1997).

Los COPs se han relacionado con efectos significativos para el medio ambiente en una gran variedad de especies y prácticamente en todos los niveles tróficos. Si bien la intoxicación aguda por COPs está bien documentada, preocupan en particular los efectos perjudiciales asociados con la exposición crónica a concentraciones bajas en el medio ambiente (INECC, 2013). Los COPs tienen una larga vida media biológica, facilitando de esta manera la acumulación de

concentraciones unitarias aparentemente pequeñas durante períodos prolongados de tiempo. Para varios de estos contaminantes, hay algunas pruebas experimentales que indican que tal exposición acumulativa a un nivel bajo puede estar asociada con efectos no letales crónicos, entre ellos una posible inmunotoxicidad, efectos cutáneos, alteración del rendimiento reproductor y carcinogenicidad patente (INECC, 2013).

IV.6 Efectos a la salud humana

Los seres humanos están expuestos a los COPs a través de los alimentos, siendo los más importantes los que son ricos en grasa (INECC, 2013).

La evidencia científica sugiere que algunos de los COPs tienen el potencial de causar efectos adversos significativos sobre la salud humana, tanto a nivel local y, a través de transporte a larga distancia, a nivel regional y mundial (Ritter et al., 1995). Para algunos COPs, en especial los plaguicidas, la exposición ocupacional y accidental a altos niveles es motivo de preocupación tanto para la exposición aguda y crónica. Esto es particularmente cierto en los países en desarrollo, donde las prácticas de seguridad e higiene así como las normas de aplicación, formulación, almacenamiento y transporte de fabricación son inadecuadas (Repetto y Baliga, 1996).

Una gama amplia de efectos adversos en diferentes órganos, aparatos y sistemas del ser humano se ha asociado con la exposición aguda o crónica a los COPs. Efectos como disfunciones inmunitarias, disfunciones neurológicas, disfunciones reproductivas, alteraciones hormonales, alteraciones del desarrollo, trastornos neuroconductales y cáncer que han sido detectados a través de estudios de laboratorio y de campo en animales silvestres, domésticos y en estudios clínicos y epidemiológicos en los seres humanos. Los datos de campo y los de estudios epidemiológicos coinciden con los resultados de los estudios experimentales y los confirman (Albert, 1996).

Tal como ocurre con los efectos sobre el ambiente, ha sido muy difícil establecer las relaciones causa-efecto entre la exposición humana a los COPs y la incidencia de enfermedades. Esto se debe a que, al igual que las especies silvestres, los humanos están expuestos a una amplia gama de contaminantes ambientales, por lo común de manera simultánea.

IV.7 Plaguicidas

Uno de los principales factores limitantes de la producción agrícola y de la calidad de las cosechas lo constituyen las enfermedades y las plagas, las cuales atacan a los cultivos desde que las plantas inician su crecimiento, hasta la cosecha y aun en el almacenamiento.

Los plaguicidas son importantes porque permiten controlar la proliferación de plagas y enfermedades, logrando con ello mejores rendimientos en la producción de alimentos y evitando o reduciendo la incidencia de enfermedades que dañan la salud humana. Sin el concurso de los plaguicidas se generaría un déficit tal de alimentos y de algunas materias primas para la industria nacional que obligaría su importación, con la correspondiente fuga de divisas.

Se estima que alrededor del 65% del consumo nacional de plaguicidas se aplica en los cultivos de algodón, maíz, sorgo, soya, caña de azúcar, arroz hortalizas y pastos: cantidades importantes de plaguicidas se aplican también en el combate de los vectores transmisores de enfermedades al hombre y a los animales que se destinan para el consumo humano, así como para controlar las plagas en el hogar, en la industria y en otras áreas. No obstante, la importancia económica que tienen estos productos, es necesario destacar sus efectos adversos al ambiente y a la salud.

Considerando que el mayor volumen de los plaguicidas se destina a la producción agrícola, es preciso señalar que su aplicación indiscriminada y sin control puede ocasionar daños al ambiente; como son el deterioro de la flora y la fauna silvestres, la contaminación de suelos, mantos freáticos y aguas continentales y costeras; se propicia la generación de plagas resistentes; y lo más importante, por sus características de bioacumulación y de transporte a través de la cadena alimentaria, llegan al hombre.

En México la autoridad que regula a los plaguicidas es la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST).

Según información de esta institución, se denomina plaguicida a cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destine a controlar una plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal. Se incluyen en esta definición las sustancias defoliantes y las desecantes. La legislación mexicana, la **NOM 127-SSA1-1994 "SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO-LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y**

TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION", regula el uso de ocho plaguicidas organoclorados únicamente (Tabla 4).

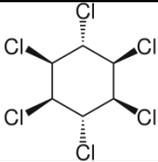
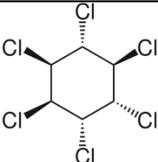
Tabla 4. LMP de plaguicidas en µg/L, según la NOM-127-SSA1-1997.

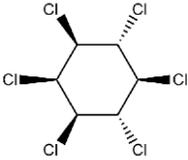
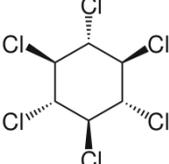
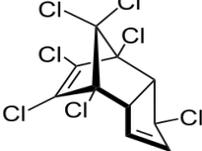
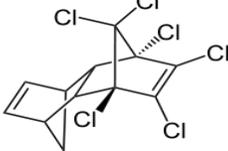
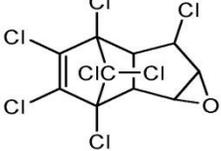
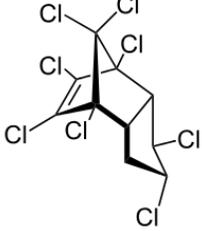
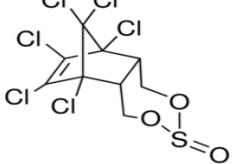
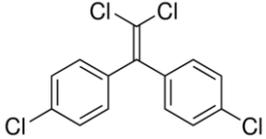
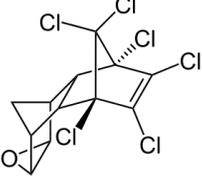
Analito	LMP
Aldrín y Dieldrín (Separados o combinados)	0.03
Clordano (total de isómeros)	0.30
DDT (total de isómeros)	1.00
Gamma-HCH (lindano)	2.00
Hexaclorobenceno	0.01
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.03
Metoxicloro	20.00
2,4 – D	50.00

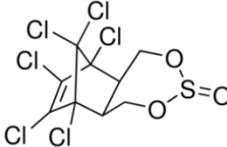
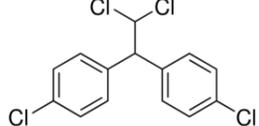
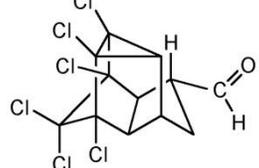
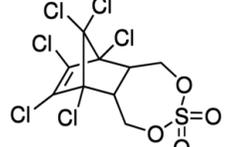
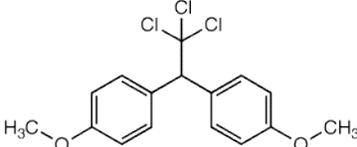
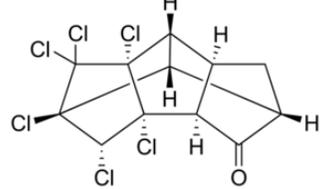
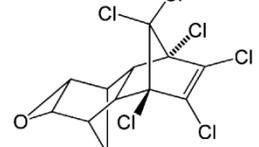
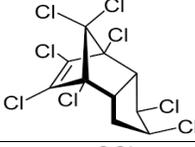
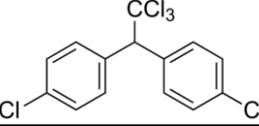
A nivel mundial la agricultura es la actividad que consume la mayor cantidad de agua, lo que conlleva a la aplicación de fertilizantes y plaguicidas en exceso, que junto con la descomposición de residuos orgánicos pueden producir contaminación en dichos sitios (USDA-SCS, 1992) y ocasionar un deterioro en los acuíferos, llegando a ser irreversibles o su saneamiento extremadamente costoso (Reynoso et al., 2005).

En México, el riego agrícola consume más del 78% del agua que se extrae y produce poco más del 50% de la producción agrícola nacional. La eficiencia de riego en México es de sólo el 45%, debido a pérdidas de agua durante la conducción y por el manejo en el cultivo (Coll-Hurtado, 2003).

Tabla 5. Estructura química de los plaguicidas organoclorados estudiados.

Plaguicida	Estructura
α Lindano	
α BHC	

Delta BHC	
β BHC	
Heptacloro	
Aldrín	
Heptacloro epóxide	
Trans-Clordano	
Endosulfan α	
4,4' DDE	
Endrín	

Ensodulfan β	
4,4' DDD	
Endrin Aldehido	
Endosulfan Sulfato	
Metoxicloro	
Endrin Cetona	
Dieldrin	
Cis-Clordano	
4,4' DDT	

IV.8 Los Bifenilos policlorados

Cuyo acrónimo (PCB) se debe al nombre en inglés (*polychlorinated biphenyls*), son hidrocarburos aromáticos clorados cuya fórmula general consensada $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, (Fig. 3) en la que n puede ser de 1 hasta 10, cuentan con una estructura de dos anillos fenólicos unidos por enlace C-C sencillo y sustituciones de cloro en distinta proporción formando un total de 209 congéneres: monoclorobifenilos (3 compuestos homólogos), diclorobifenilos (12); triclorobifenilos (24); tetraclorobifenilos (42); pentaclorobifenilos (46); hezaclorobifenilos (42); heptaclorobifenilos (24); octaclorobifenilos (12); nonaclorobifenilos (3); decaclorobifenilo (1). Se denominan según IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) con un número de orden del 1 al 209, o se detallan en el nombre completo las posiciones de los cloros en ambos anillos, por ejemplo: IUPAC 128 o (2, 2',3, 3',4, 4'-hexaclorobifenilo).

Los PCBs son productos químicos orgánicos que no se presentan naturalmente en el ambiente. Los PCBs se forman por cloración electrofílica del bifenilo con gas cloro en alguna de las 10 diferentes posiciones.

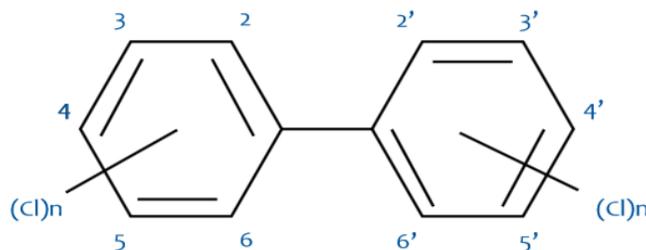


Figura 3. Estructura molecular de los PCBs

IV.8.1 Propiedades físicas de los PCBs

Los congéneres de los PCB no tienen olor, ni sabor, van desde el color claro a amarillo pálido, pueden presentarse como líquidos grasos hasta sólidos cerosos.

Tienen baja solubilidad en el agua: 0.0027-0.42 $\mu\text{g/L}$, pero tienen alta solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, aceites y grasas. Tienen puntos de inflamación altos (de 170 a 380°C), es decir son piroretardantes, tienen baja conductividad eléctrica, alta resistencia a la degradación térmica y alta resistencia a los oxidantes y otros productos químicos. La densidad varía de 1,182 a 1,566 g/L.

IV.8.2 Propiedades químicas de los PCBs

Alto grado de estabilidad química bajo condiciones normales son extremadamente resistentes a la oxidación, a ácidos, bases, reducción, adición, eliminación y sustitución electrofílica.

La toxicidad de los PCB depende no sólo del número de átomos de cloro presentes en las estructuras de los bifenilos, sino también de las posiciones de los átomos de cloro. Cuando los átomos de cloro están en posiciones (4 y 4') y al menos 2 átomos de cloro en las posiciones meta (3, 5, 3', 5') se consideran que son "similares a las dioxinas" y son particularmente tóxicos (Fig. 4).

Los PCB pueden ser coplanares y no coplanares, los coplanares tienen toxicidad parecida a las dibenzodioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF), es por ello que tienen importancia ambiental y analítica.

Los congéneres no-orto y mono-orto sustituidos, son estructuras coplanares, si las posiciones 2,2', 6 y 6' no tienen ningún cloro, los 2 anillos se mantienen en el mismo plano.

El Factor de Toxicidad Equivalente (TEF, por sus siglas en inglés) es un valor que indica la toxicidad y carcinogenicidad a los humanos que significa una determinada mezcla de PCBs. Esta se calcula comparando cada uno de los 12 congéneres coplanares, que actúan por un mecanismo similar a las dioxinas, con una concentración de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, y sumando las concentraciones resultantes para obtener el equivalente de la mezcla de PCBs. Es útil al momento de analizar los riesgos ambientales y biológicos (State of Washington, n.d).

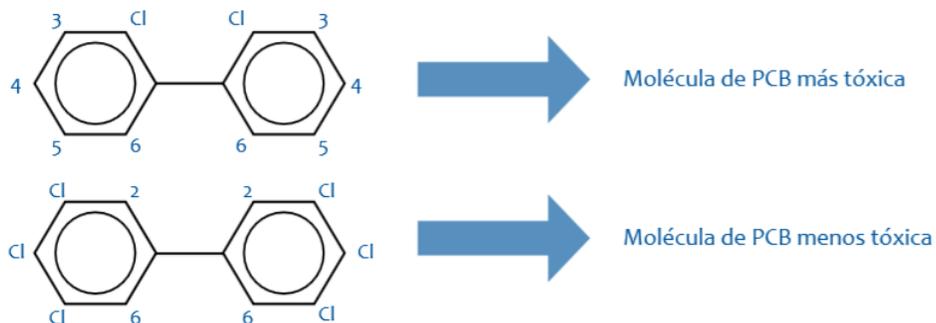


Figura 4. Estructura de los PCB y su toxicidad

Fuente: Instructor Dr. Eckhert EHS201 UCLA 2005

En la siguiente tabla, se presentan los valores de TEF para una serie de PCB coplanares. El uso de TEF es un método aproximado de comparación entre sustancias de toxicidad diferente. Sin embargo, representa un método ampliamente utilizado para efectuar evaluaciones de riesgo para mezclas complejas de sustancias que presentan diferencias de toxicidad de varios órdenes de magnitud.

Tabla 6. Valores de TEF para 12 PCB coplanares clasificados en función de la presencia o ausencia de Cloros en posición orto (Van den Berg et al., 2005)

Estructura PCB no orto sustituido	N° IUPAC	TEF
3,3',4,4 – tetraCB	77	0,0001
3,4,4',5 – tetraCB	81	0,0003
3,3',4,4',5 – pentaCB	126	0,1
3,3',4,4',5,5' - hexaCB	169	0,03
PCB mono-orto-sustituido		
2,3,3',4,4'	105	0,00003
2,3,4,4',5	114	0,00003
2,3',4,4',5	118	0,00003
2,3,4,4',5	123	0,00003
2,3,3',4,4',5	156	0,00003
2,3,3',4,4',5'	157	0,00003
2,3',4,4',5,5'	167	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'	189	0,00003

Fuente: Manual de Chile sobre el manejo de Bifenilos Policlorados (PCBs; Askareles), Julio 2004.

En la literatura se pueden encontrar diferentes medidas para los TEF. En la tabla 6, se presentan los valores de TEF sugeridos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), para distintos tipos de organismos (Van der Berg et al, 1998).

Tabla 7. WHO – TEF para seres humanos, mamíferos, peces y aves (Van der Berg et al; 1998)

CONGÉNERE	Factores de equivalencia tóxica (TEF)				
	Humanos/mamíferos			Peces	Aves
No orto	1990	1994	1998		
3,4,4',5 -TCB (PCB-81)	0,0001 ^{a,b,c,e}			0,0005	0,1 ^e
3,3',4,4,4' - TCB (PCB-77)	0,01	0,005	0,0001	0,0001	0,05
3,3',4,4',5 - PeCB (PCB-126)	0,1	0,1	0,1	0,005	0,1
3,3',4,4',5,5' - HxCB (PCB-169)	0,05	0,001	0,01	0,00005	0,001

	1990	1994	1998		
2,3,3',4,4' - PeCB (PCB-105)	0,001		0,0001	<0,000005	0,0001
2,3,4,4',5 - PeCB (PCB-114)			0,0005 ^{a,b,c,d}	<0,000005 ^b	0,0001 ^g
2,3,4,4',5 - PeCB (PCB-118)	0,001		0,0001	<0,000005	0,00001
2',3,4,4',5 - PeCB (PCB-123)			0,0001 ^{a,c,d}	<0,000005 ^b	0,00001 ^g
2,3,3',4,4',5'- HxCB (PCB-156)			0,0005 ^{b,c}	<0,000005	0,0001
2,3,3',4,4',5'- HxCB (PCB-157)			0,0005 ^{b,c,d}	<0,000005 ^{b/c}	0,0001
2,3',4,4',5,5' - HxCB (PCB-167)			0,00001 ^{a,d}	<0,000005 ^b	0,00001 ^g
2,3,3',4,4',5,5' - HpCB (PCB-189)			0,0001 ^{a,c}	<0,000005	0,00001 ^g
2,2',3,3',4,4',5,5' - HpCB (PCB-170)	0,00002	0,001			
2,2',3,4,4',5,5' - HpCB (PCB-180)	0,00002	0,00001			

a: Grupo de datos limitado.
b: Similitud estructural.
c: Predicción de modelo QSAR a partir de inducción de CYPIA (mono, cerdo, pollo o pescado).
d: Ningún dato nuevo desde la revisión de 1993.
e: Inducción *in vitro* de la CYPIA.
f: Inducción *in vivo* tras las exposiciones *in ovo*.
g: Predicción de modelo QSAR a partir de TEF específicos de clase.

Fuente: Van den Berg et al: The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2290740/>)

IV.8.3 Bioacumulación

La Bioacumulación es el proceso mediante el cual los organismos vivos, especialmente aquellos que viven en el agua, pueden tomar y concentrar sustancias químicas (ejemplo PCB) desde el medio ambiente circundante e indirectamente desde sus alimentos. Un caso especial de bioacumulación es la Biomagnificación, en la cual la concentración de la sustancia en el organismo de interés es mayor que la concentración en los otros organismos de los que se alimenta (organismos alimento) y que su aumento continúa a través de varios niveles tróficos. Por esto es posible esperar encontrar concentraciones mayores en animales predadores (ejemplo aves de presa, focas y ballenas) que en organismos menores en la cadena alimentaria (ejemplo peces).

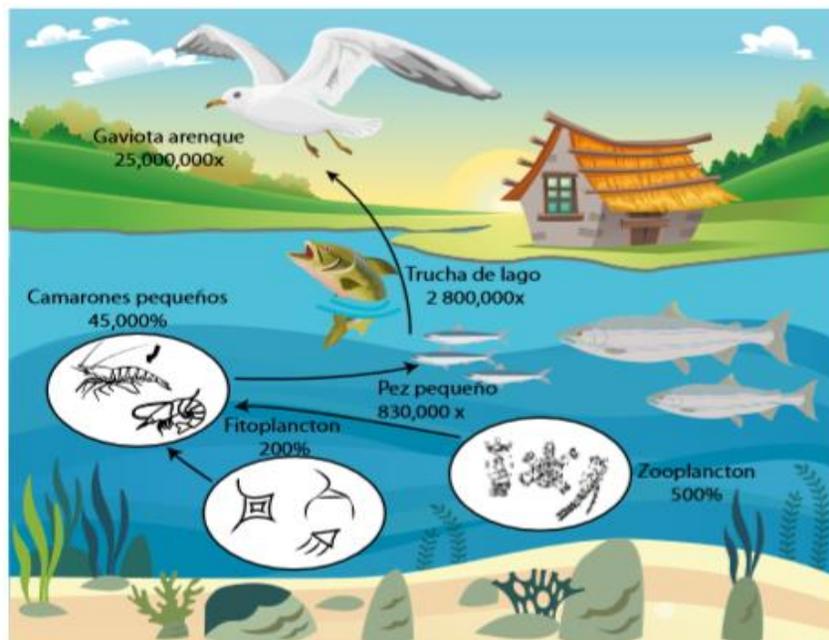


Figura 5. Biomagnificación de PCB

Fuente: Adaptado de: <http://www.pollutionissues.com/A-Bo/Bioaccumulation.html>

IV.8.4 Producción de los PCBs

La producción industrial de PCB en los Estados Unidos de América (EE.UU.) comenzó en 1930 y en Europa después de la Segunda Guerra Mundial. A finales de 1960 la producción alcanzó sus valores máximos, con más de 60 000 toneladas al año.

Tabla 8. Producción de PCB (1929 – 1975)

<i>Uso</i>	<i>Miles de toneladas</i>	<i>%</i>
<i>Capacitores</i>	286	50
<i>Transformadores</i>	152	27
<i>Plastificantes</i>	52	9
<i>Fluidos hidráulicos y lubricantes</i>	36	6
<i>Papel Copia (sin carbón)</i>	20	4
<i>Fluidos para transferencia de calor</i>	9	2
<i>Aditivos de hidrocarburos</i>	12	2
<i>Total</i>	568	100

Ref.: EPA, 1/30/97.

En 1983 se detuvo la producción en la mayoría de los países, excepto en algunos países de Europa Oriental. La Federación Rusa, detuvo su producción entre 1987 y 1993. De los 209 congéneres que teóricamente existen, sólo 130 de ellos tienen probabilidad de ser utilizados como productos o mezclas comerciales, estos PCB comerciales se vendieron en Estados Unidos y otros países bajo docenas de marcas diferentes, de las cuales la más conocida fue Aroclor, comercializado por la Compañía Monsanto. A cada Aroclor se le ha asignado un código de cuatro números en el cual los dos primeros son siempre “12”, haciendo referencia a que se trata de bifenilos policlorados y los dos siguientes indican el porcentaje en peso de cloro en la mezcla y por lo tanto hacen referencia a la proporción de congéneres más o menos sustituidos. Por ejemplo el Aroclor 1242 está más enriquecido con los menos sustituidos, “es más liviano”, ya que sólo contiene un 42% en peso de Cloro.

Por otra parte el Aroclor 1260 es una mezcla que contiene mayor proporción de los compuestos más sustituidos, “es más pesado” debido a su mayor proporción de Cloro. En las figuras 6 y 7 se representa la composición de los dos ejemplos de Aroclor citados, indicando el porcentaje en peso de cada congénere presente en la mezcla.

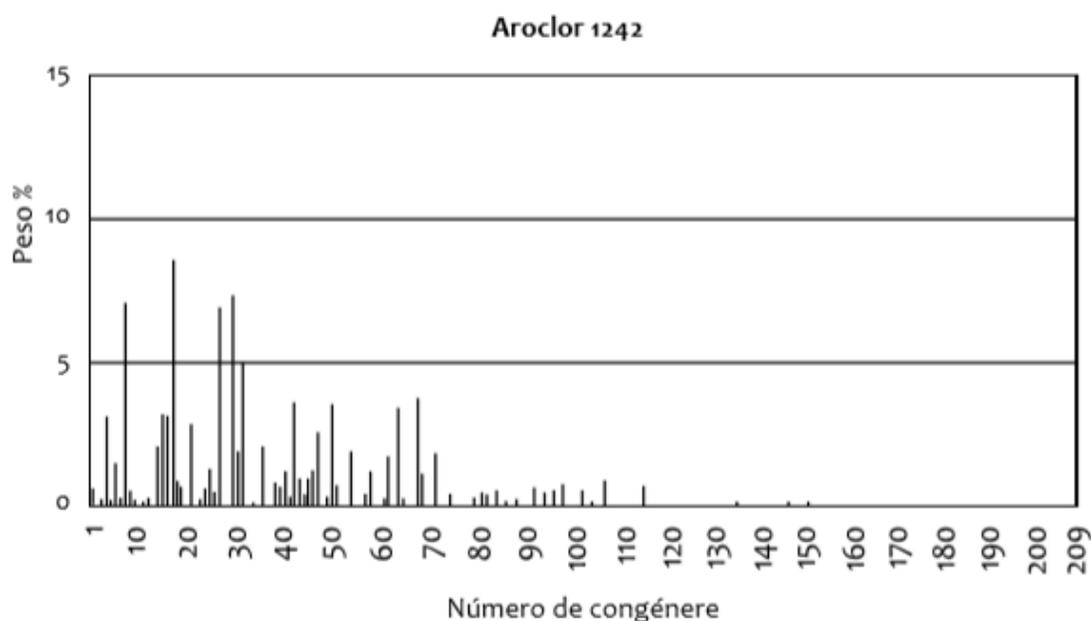


Figura 6. Composición porcentual de congéneres de PCB en el Aroclor 1242

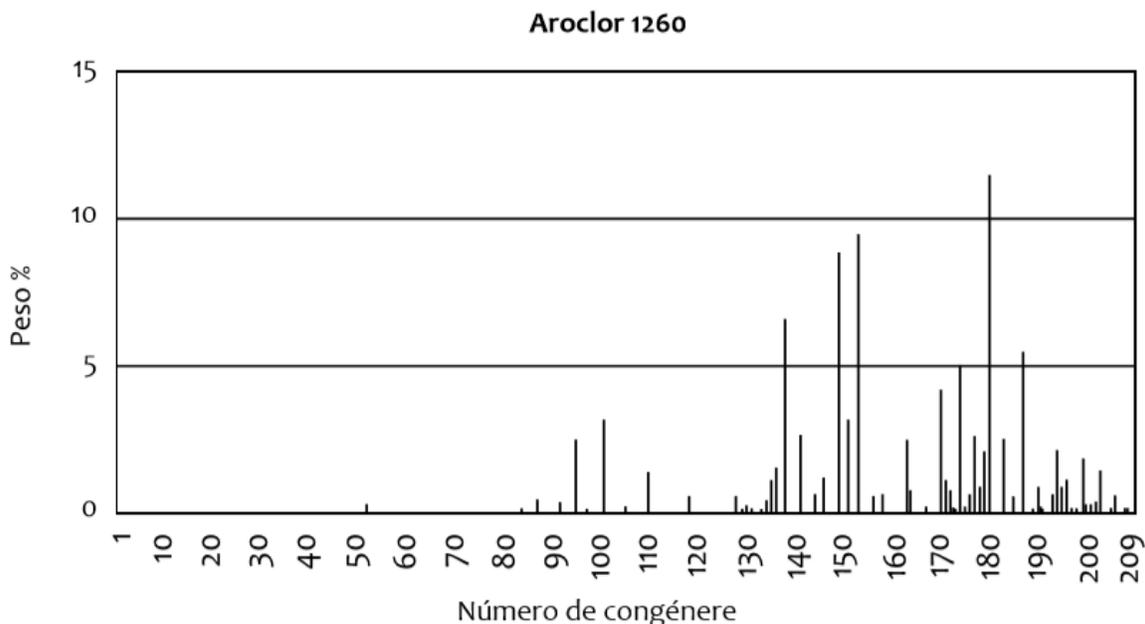


Figura 7. Composición porcentual de congéneres de PCB en el Aroclor 1260

Estos productos eran mezclas que contenían diversos congéneres de PCB, por lo tanto tienen una estructura característica que influye en el modo en que se comportan en el medio ambiente y su interacción con las células y organismos vivos. Estas sustancias químicas, cuya fabricación está descontinuada actualmente, han recibido mucha atención en lo que a investigación y saneamiento del medio ambiente se refiere. Se siguen liberando en el ambiente otros PCB menos conocidos, no como productos comerciales creados intencionalmente sino como subproductos, no intencionales, derivados de procesos de producción, incluyendo, según estudios recientes, los utilizados para fabricar ciertos pigmentos que se emplean en colorantes, tintas y pinturas.

Algunos años después de su prohibición de producción comercial en Estados Unidos en 1979, se promulgó bajo la Ley para el Control de las Sustancias Tóxicas (TSCA) una regla que permitía excepciones para los PCB en procesos de fabricación controlados y como contaminantes no intencionales. Esta regla permitía concentraciones de PCB de hasta 50 ppm en ciertos productos como resultado de los procesos de fabricación.

En México hasta el 2007 solo habían existido los Convenios de Rotterdam, Basilea, Estocolmo y acuerdos de Cooperación Ambiental de América del Norte, esto para mantener el control de los movimientos transfronterizos de los desechos

peligrosos, manejo adecuado de sustancias químicas, orientado a promover la eliminación o reducción de sustancias que son tóxicas, persistentes y bioacumulables, como los bifenilos policlorados, a través del desarrollo de planes de acción regional.

En abril de 2009, el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) inicia el proyecto “Manejo y Destrucción Ambientalmente Adecuados de PCBs en México” el cual integra fondos para su realización del GEF, la SEMARNAT y la Secretaría de Energía (SENER). El objetivo del proyecto es “Minimizar el riesgo de exposición a Bifenilos Policlorados (PCBs) de la población mexicana vulnerable y del medio ambiente, además de cumplir con los requerimientos de cumplimiento de la Convención de Estocolmo para el manejo y destrucción adecuados de PCBs”.

IV.8.5 Uso de los PCBs

Por sus características han sido muy utilizados por la industria y el comercio. Entre los principales usos tenemos:

- Fluidos dieléctricos en equipos eléctricos (transformadores, condensadores)
- Adhesivos
- Agentes antipolvo
- Lubricantes para cuchillas
- Pirorretardantes
- Líquidos de transferencia de calor
- Aceites lubricantes
- Fluidos hidráulicos
- Aceites de corte
- Selladoras
- Aditivos de pinturas
- Papel de copia sin carbón
- Plaguicidas (para aumentar el volumen del plaguicida)

Los usos o aplicaciones de PCBs se han clasificado según la presencia en sistemas cerrados, parcialmente cerrados y abiertos, de acuerdo a su facilidad de escape hacia el ambiente.

IV.8.6 Identificación de los PCBs

La identificación de PCBs en algunos casos podría ser simple ya que la información puede estar disponible en el producto o en los lugares que contienen o que se sospecha que contienen PCBs, indicando su concentración. Los transformadores que contienen PCBs, por ejemplo, pueden ser distinguidos por la placa ubicada en la cubierta externa del mismo y si las marcas de las fábricas siguientes o los nombres siguientes (compuestos bencenos clorados comerciales) aparecen en la placa entonces el transformador contiene PCBs:

- Apirolio (ITALIA)
- Aroclor
- Asbestol
- Chlorextol (ALLIS-CHARMER)
- Chorinol
- Chorphen
- Clophen (BAYER)
- Clorophen
- Diaclor
- Dikanil
- Dk - decachlorodiphenyl (ITALIA)
- Dykanol

Sin embargo, la situación es más compleja toda vez que el listado de marcas se ha incrementado y las malas prácticas y desconocimiento durante las actividades de mantenimiento han propiciado que haya una contaminación cruzada, debiéndose determinar la presencia o ausencia de PCBs en los líquidos dieléctricos por métodos analíticos cualitativos y cuantitativos.

IV.8.7 Normas y Limites

Las Normas Americanas para PCBs de 1996, indica límites para productos contaminados con PCBs o desechos:

En desechos sólidos el límite es 0,05 mg/L de PCBs.

En el agua: EPA

De consumo humano: 0,0005 mg/L

Para peces de consumo humano: 0,045 µg/L

Organismos Acuáticos: Exposición aguda:

2,0 g/L en agua superficial

10 g/L en agua de mar.

Exposición crónica:

0,14 g/L en agua superficial.

0,03 g/L en agua de mar.

Los niveles de PCBs deben ser especificados en descargas de agua individuales y drenaje permitidos.

En alimentos: FDA

1,5 mg/L en la leche.

3,0 mg/L en aves de consumo (pollos, pavos, etc.).

0,3 mg/L en huevos.

0,2 mg/L en la carcasa (animales muertos listos para ser tratados) para el procesamiento de alimentos.

2,0 mg/L en los componentes de alimentos para animales.

2,0 mg/L para peces y mariscos.

0,2 mg/L en alimentos para infantes y lactantes.

10 mg/L en el material de empaque para alimentos.

En el lugar de trabajo: OSHA

Para 8 horas diarias de trabajo ó 40 horas a la semana, en el aire se permite:

Clorodifenil (42% cloro): 1,0 mg/m³

Clorodifenil (54% cloro): 0,5 mg/m³

IV.8.8 Transporte transfronterizo

Los PCBs son semivolátiles, lo que les permite vaporizarse (fase gaseosa) o ser adsorbidos sobre partículas atmosféricas, suspendidos en aerosoles, dando lugar al transporte transfronterizo a largas distancias por aire y agua desde regiones cálidas a frías del planeta.

Este comportamiento da como resultado la detección de niveles de contaminación por acción de estos contaminantes, en lugares alejados de las fuentes de emisión, tales como los polos.

El proceso de transporte transfronterizo está afectado por factores tales como:

- ✓ Cantidad de sustancia química distribuida entre los compartimentos ambientales (aire, agua, suelo y sedimentos);
- ✓ La estabilidad de la sustancia en el ambiente, es decir su vida media en el aire o en el agua, ya las propiedades físico-químicas tales como la volatilidad y la solubilidad en agua.
- ✓ Qué condiciones ambientales (temperatura) cambian durante el transporte y por ende cuánto puede afectar este cambio a la vida media de la sustancia en cuestión.
- ✓ La velocidad relativa en la cual se mueven las masas de aires y de agua a través de distancias en el aire y los océanos.

IV.9 Importancia del sistema subterráneo: Suelo

A nivel mundial se ha considerado a la Pedósfera (Suelo) como un elemento del ambiente que debe ser valorado, ya que permite el intercambio de materia y energía entre la Litósfera y la Atmósfera, siendo un cuerpo natural, dinámico y que constituye el medio natural en donde se inicia y se termina la cadena alimentaria, por lo tanto su uso adecuado influye en la conservación de los cuerpos de agua, además de funcionar como reactor, filtrando, amortiguando y transformando los contaminantes (Bautista et al., 2005).

En México, el estudio del transporte de contaminantes es reciente (Hoke y Wicks, 1997), por lo que el distinguir el comportamiento de los contaminantes orgánicos en el sistema de la Península de Yucatán contribuirá al mejor entendimiento en el transporte de los contaminantes.

Arias et al. (2007) Revisaron la influencia de las características físicas y químicas del sistema del suelo, tales como el contenido de humedad, materia orgánica y el contenido de arcilla y pH, en la adsorción / desorción y degradación de los plaguicidas y su acceso a las aguas subterráneas y aguas superficiales, este estudio sirvió para la comprensión del destino de los plaguicidas que se reflejó en la gestión de las autoridades para su autorización de uso o su prohibición.

El tiempo que los plaguicidas se quedan en el suelo depende de la fuerza con que está vinculado por los componentes del suelo y de cómo rápidamente se degradan. El uso de plaguicidas debe garantizar la seguridad pública y la protección del medio ambiente en lo que respecta tanto a la propia química y a sus metabolitos potencialmente dañinos.

Por otra parte, los suelos poseen una capacidad natural para amortiguar el paso de los contaminantes y depurar el agua (Bautista et al., 2011). Algunas propiedades edáficas que influyen en esta capacidad de amortiguamiento son: la capacidad de intercambio de cationes, arcillas, materia orgánica, pH y carbonatos por esta razón se deben considerar a los suelos en el análisis de la vulnerabilidad, ya que es información elemental en la península.

Por otra parte, las características físico químicas de los suelos varían ampliamente en el tiempo y en el espacio dependiendo principalmente del material de origen, el clima y la topografía. La materia orgánica en el suelo actúa como un estabilizador, manteniendo partículas inorgánicas unidas con agregados. De tal forma, el manto del suelo está formado por agregados, cada uno conteniendo arena, limo, arcilla y materia orgánica. Vale la pena destacar que el tamaño y la estructura de los agregados varían considerablemente. El movimiento de agua a través de los poros

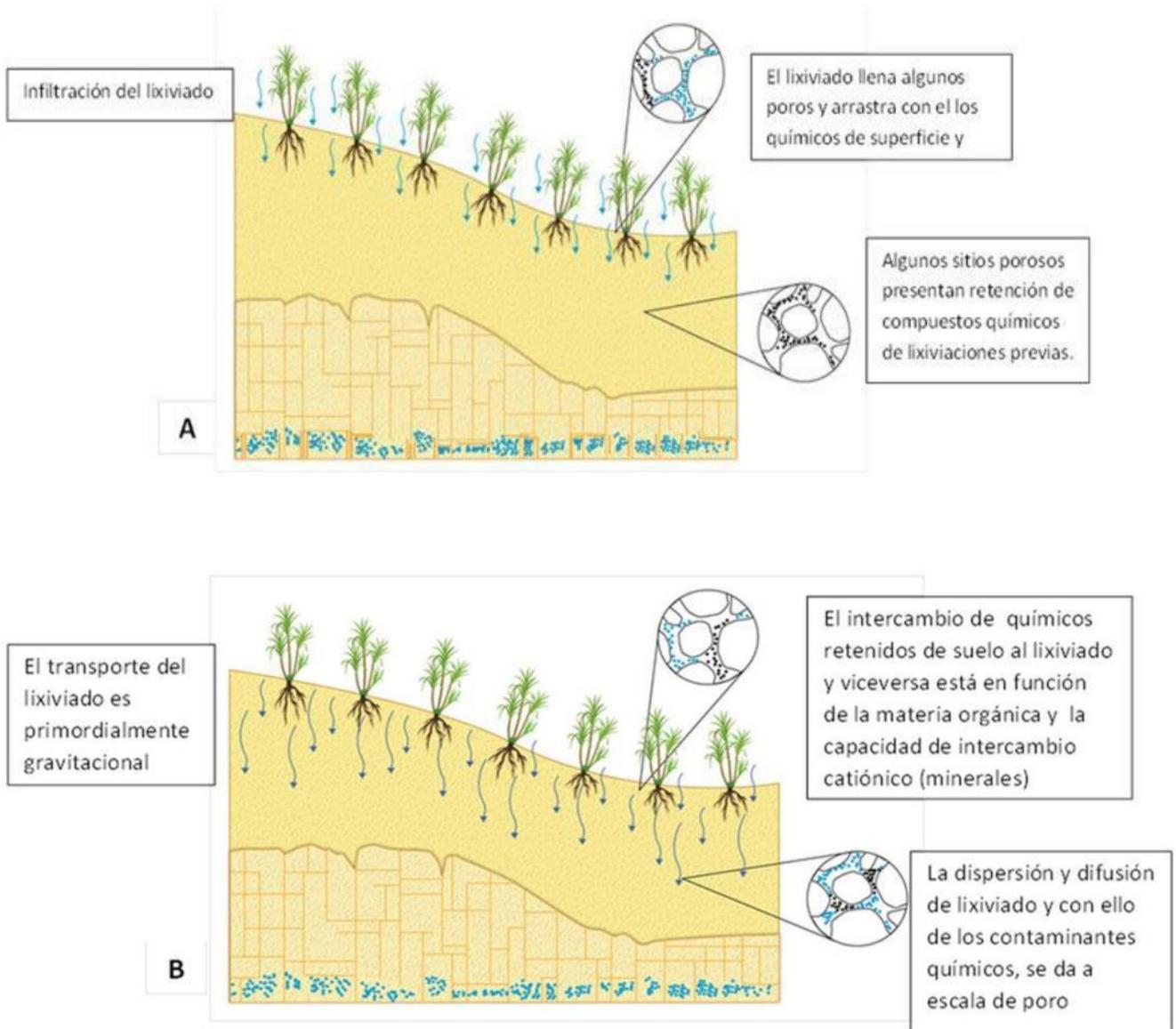
entre agregados como de los poros intra- agregados. El transporte de contaminantes es extremadamente dependiente del movimiento de las aguas.

En este sentido, el movimiento de los contaminantes se ve afectado por la distribución temporal y espacial del agua, esta al alcanzar la superficie del suelo, se mueve por la acción de la gravedad hacia los puntos más bajos del terreno, alcanzando directamente los ríos, lagos y océanos. Una parte de ella se infiltra a través del suelo o rocas (zona no saturada), (Figura 8).



Figura 8. Zona vadosa o no saturada y zona saturada que distingue el transporte de contaminantes por infiltración (Univ. Complutense, 2013).

De las sustancias agrícolas utilizadas no todas son absorbidas por los cultivos, el excedente es lixiviado o lavado de tierras agrícolas, los cuales, tarde o temprano entran a los cuerpos de agua (Figura 1.2). De esta manera un lixiviado transporta los residuales de compuestos químicos agrícolas en el espesor de la capa de material antes de arribar a la tabla de agua.



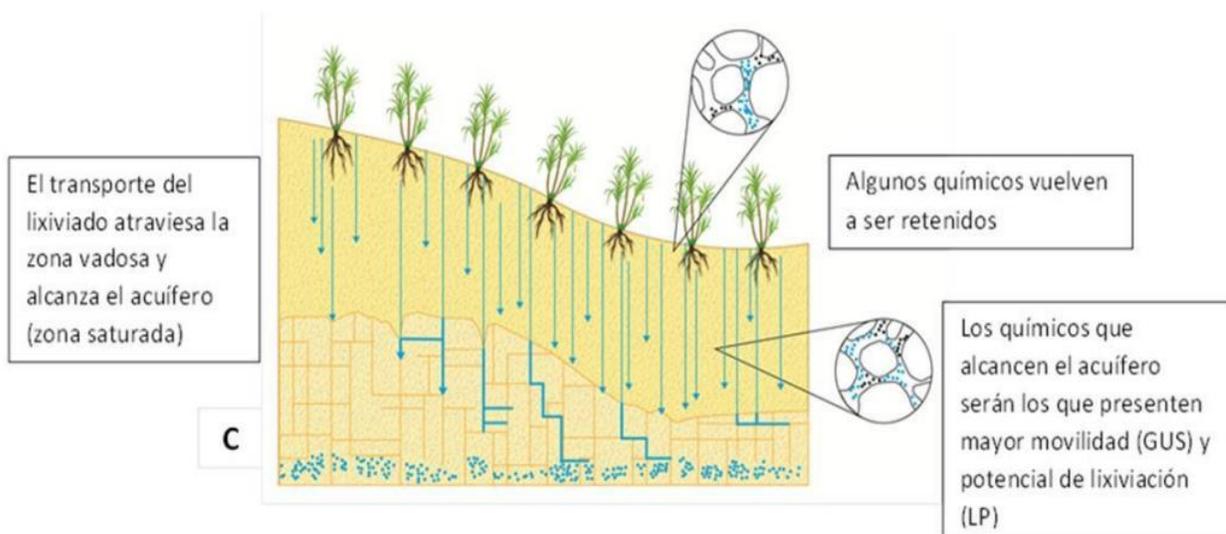


Figura 9. Proceso de lixiviación (Reporte INIFAP 2012-2013).

El lixiviado recorre los perfiles de suelo más profundos hasta alcanzar un acuífero. Se mueven en el suelo por transporte capilar y en el agua por difusión molecular (sin flujo de agua) o mediante flujo dispersivo-conectivo (con flujo de agua).

IV.10 Importancia del sistema subterráneo: Agua

El término de “agua subterránea” es usualmente utilizado para el agua subsuperficial que se encuentra por debajo de la tabla de agua en los suelos y las formaciones geológicas que están completamente saturadas y son mejor conocidos como “acuíferos” (Freeze y Cherry, 1979). Por esta razón, Fetter (1988), define a los “acuíferos”, como unidades geológicas que pueden almacenar y transmitir el agua a velocidades lo suficientemente rápidas, suministrando cantidades razonables para pozos y estos, a su vez, pueden estar cerca de la superficie de la tierra, con capas continuas de materiales de alta permeabilidad que se extienden desde la superficie de la tierra a la base del acuífero.

Los acuíferos en la Península de Yucatán son reconocidos por la gran reserva de agua dulce que contienen y estos acuíferos son los principales abastecedores de agua en las actividades humanas (Bautista et al., 2011).

Para el caso de la Península de Yucatán, se presenta un acuífero carbonatado, que muestra una amplia gama de características hidrológicas, existiendo una serie

de conductos de disolución donde fluye el agua a través de cavidades como flujo en un canal abierto y algunos acuíferos carbonatados se comportan casi como un medio poroso, isotrópico y homogéneo (Fetter, 1988).

Los acuíferos cársticos costeros presentan gran interés para el humano por sus importantes recursos y frecuentemente por ubicarse en zonas de gran demanda de agua. En estos acuíferos litorales ocurren procesos geoquímicos, que pueden acelerar el incremento de la permeabilidad secundaria, a través de disolución de conductos cársticos (Fernández et al., 2002).

El modelo convencional de los acuíferos costeros de lentes de agua dulce supone condiciones homogéneas e isotrópicas, sin embargo, desde hace tiempo se ha reconocido que estas suposiciones no son válidas en acuíferos carbonatados donde las trayectorias de flujo preferenciales evolucionan a través de la disolución ubicada (Beddows, 2004).

En el caso particular de zonas costeras carbonatadas, con sistemas cársticos, la mayor parte del transporte ocurre en forma de soluciones en el subsuelo, lo cual dificulta su observación; además de los flujos de tierra hacia el océano, existen grandes flujos subterráneos en dirección opuesta, del mar hacia la tierra. Los acuíferos cársticos tienen características complejas, como una alta heterogeneidad creada y organizada por el flujo de agua subterránea, espacios grandes y altas velocidades de flujo (Bakalowicz, 2005).

V. OBJETIVOS

V.1 Objetivos generales

- Determinar y evaluar la presencia de contaminantes COP's (DDTs, HCB, HCHs y PCBs) utilizando cromatografía de gases (GM) en diez cenotes de importancia económica del estado de Yucatán.

V.2 Objetivos específicos

- Desarrollar los antecedentes y marco de investigación.
- Participar en muestreo de colecta de la matriz ambiental en diez cenotes de Yucatán.
- Estandarizar la metodología Cromatográficas de COPs en agua.
- Determinar la concentración de 20 plaguicidas y 6 congéneres de PCBs en las matrices ambientales.

VI. HIPÓTESIS

El incremento de la población y de aquellas actividades agrícolas e industriales, la Península de Yucatán repercute en el uso de plaguicidas u otros químicos para mantener una buena calidad en su producción de alimentos como lo son el chile habanero, papaya, frijol, calabaza, tomate, pepino, sandía, melón, maíz, cítricos, entre otros, los cuales, dadas las características de vulnerabilidad del acuífero cárstico de la Península de Yucatán, existe un alto riesgo de contaminación del recurso hídrico, debido a los residuos orgánicos generados por estos plaguicidas y herbicidas.

VII. MATERIALES Y MÉTODOS

VII.1 Muestreo y preservación de las muestras.

Los muestreos de las aguas se realizaron en los diferentes puntos del Estado, los cenotes que fueron muestreados aparecen en la siguiente tabla:

Tabla 9. Sitios de muestreo del anillo de Cenotes en el Estado de Yucatán.

No.	Cenote	Localidad	Municipio	Latitud	Longitud
1	Kambul	Non AC	Mérida	21° 4'25.21''N	89° 43'15.43''O
2	Xlakah	Dzibichaltún	Mérida	21° 5'27.19''N	89° 35'53.10''O
3	San Pedro	Cholul	Mérida	21° 1'36.27''N	89° 33'22.30''O
4	Sambula	Motul	Motul	21° 5'1.77''N	89° 16'57.73''O
5	Yaxx ha	Tixcocob	Tixcocob	20° 59'8.16''N	89° 24'6.50''O
6	Bebelchén	Sanahcat	Sanahcat	20° 45'41.67''N	89° 12'26.74''O
7	Paraiso Papakal	Eknakán	Cuzamá	20° 44'12.75''N	89° 22'27.18''O
8	Kankirixhe	Mucuyche	Abalá	20° 38'13.88''N	89° 37'58.82''O
9	X'batun	San Ignacio Mulix	Umán	20° 40'25.25''N	89° 46'23.38''O
10	San Ignacio	Chocholá	Chocholá	20° 45'0.28''N	89° 50'3.43''O

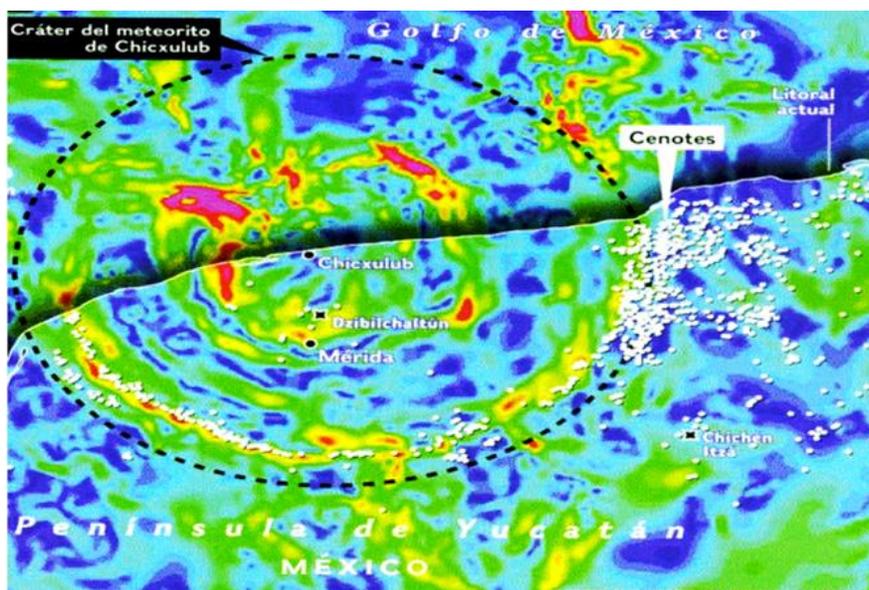


Figura 10. Anillo de cenotes del Estado de Yucatán.

Fuente: Libro Cenotes y Grutas de Yucatán. Secretaría de Ecología del Gobierno del Estado de Yucatán.

Para el muestreo de las aguas se utilizaron frascos de vidrio tipo ámbar de 1 litro bien lavados con agua destilada, Dextrano al 5% y Acetona pura, esto para eliminar cualquier suciedad que pudiera contener el frasco, para este procedimiento no se utilizaron botellas de plástico debido a que son más propensos a contaminar las muestras, el uso de reactivos y disolventes de alta pureza ayuda a minimizar problemas de interferencia a la hora de obtener los resultados.

Con un recipiente de boca ancha, y con ayuda de una cuerda, se introdujo al agua el recipiente lo más cercano a la parte de en medio del cenote para obtener una buena cantidad de muestra y ser más representativa, después se comenzaron a llenar los frascos de vidrio con ayuda de un embudo hasta obtener aproximadamente 1 litro de agua. Se taparon correctamente y se etiquetaron con los siguientes datos: nombre del cenote, nombre del muestreador, la hora y la fecha del día que se tomó la muestra.

Para preservar las muestras fue necesario mantenerlas a temperatura de 4 °C en el momento de la recolección y hasta el momento de la microextracción de los analitos. Se almacenaron las muestras en un refrigerador con medidor de temperatura.

VII.2 Preparación de las muestras y estándares

Materiales

10 embudos de separación de 125 mL con llave de teflón
1 gradilla
10 tubos de ensayo con tapa
1 espátula
1 vidrio de reloj
2 micropipetas de 100 μ L - 1000 μ L
1 vaso de precipitado de 50 mL
10 viales transparentes de 2 mL con tapa de aluminio crimpado.
10 pipetas Pasteur

Equipos

Cromatógrafo de gas (GC)
Balanza Analítica

Nota: Todo material de vidrio fue lavado escrupulosamente de la misma forma cual fueron lavados los frascos de muestras anteriormente, esto para evitar alguna interferencia. Todos los viales utilizados para el análisis deben ser nuevos, o en su defecto, previamente lavados y sometidos a tratamiento térmico en un horno.

a) Preparación de Solución estándar (COPs) a 50 µg/mL.

A partir de la solución de COPs a 1000 µg/mL que se adquirió en el mercado, se preparó una solución de COPs en un vial a una concentración de 50 µg/mL en Hexano, esto con la finalidad de que se manejaran más fácilmente las concentraciones que nos servirían para preparar soluciones fortificadas. Procedimiento de preparación de la solución se muestra en el anexo XII.1.

b) Preparación de Solución fortificado (PCBs) a 1000 ng/mL.

Se preparó una solución de PCBs a una concentración de 1000 ng/mL en Isopropanol (Diluido 10 veces) a partir de la solución de 10 µg/mL que se obtuvo del mercado, el cual esta solución nos serviría para fortificar nuestras muestras. Procedimiento de preparación de la solución se muestra en el anexo XII.2.

c) Preparación de Solución fortificado (COPs) a 1000 ng/mL.

Se preparó una solución de COPs a una concentración de 1000 ng/mL en Isopropanol (Diluido 50 veces) a partir de la solución de 50 µg/mL que se preparó anteriormente, el cual esta solución nos serviría para fortificar nuestras muestras. Procedimiento de preparación de la solución se muestra en el anexo XII.3.

d) Preparación de muestras fortificadas (aguas de cenotes adulterados con COPS y PCBs).

Se tomaron volúmenes de 50 mL de aguas de cenote para después introducirlos a los embudos de separación de 125 mL, se les añadió 8.57 g de cloruro de sodio (NaCl) a cada uno de los embudos y se agitaron por 30 segundos (EPA 505), después se les añadió 250 µL de PCBs y 250 µL de COPs a una concentración de 5 ng/mL (Anexo XII.4.) a cada de los embudos, a continuación se le adicionó 1 mL de Hexano, se agitaron las muestras por 30 segundos y se dejó en reposo por 60 segundos.

e) Preparación de mezcla de soluciones estándar

Para preparar la mezcla de soluciones estándar, se partió de las soluciones preparadas anteriormente de 10 µg/mL (10,000 ng/mL) de PCBs, y de 50 µg/mL (50,000 ng/mL) de COPs. De ambas soluciones ya mencionadas se tomó un volumen de 25 µL de PCBs, un volumen de 5 µL de COPs y el resto de Hexano con un volumen de 970 µL, estos vertidos en un vial ámbar de 2 mL obteniendo un volumen total de 1000 µL (1 mL). Esta mezcla se concentró a 250 ng/mL (250 ppb).

f) Método de microextracción de analitos

Antes de comenzar con la microextracción se sacaron los frascos de muestras del refrigerador y se dejaron reposar por 10 minutos a que se descongelaran y así manipular mejor la muestra.

Luego pasado el tiempo de reposo en una probeta de 100 ml se tomaron volúmenes de 50 ml de las muestras para después introducirlos a 10 embudos de separación de 125 ml.

Se pesaron 8.57 g de cloruro de Sodio (NaCl) en una balanza analítica para luego ser utilizados en cada uno de los embudos de separación en la microextracción líquido-líquido (Método EPA 505).

Una vez preparadas las muestras se procede a la microextracción Líquido-Líquido, el cual se agregaron 8.57 g de NaCl a cada uno de los 10 embudos de separación, se agitaron las muestras constantemente por 30 segundos para homogenizar la muestra, después en un vaso de precipitado de 50 ml se vertió una pequeña cantidad de Hexano y con una micropipeta se tomó 1000 µL (1 mL) de hexano para luego ser añadidos a cada uno de los embudos de separación, se repite agitación de las muestras en un tiempo de 60 segundos para cada una. Se dejaron reposar las muestras por 60 segundos aproximadamente.

Ya pasado el tiempo de reposo se procedió a retirar el agua de los embudos de separación abriendo la llave de paso que este contiene y solo dejando el sobrenadante de la separación de los 1 mL de hexano vertido, esto facilitando así mejor la extracción y no tener pérdidas ya que el hexano es volátil por lo que este procedimiento se realizó lo más pronto posible vertiendo el hexano en tubos de ensayo y tapándolos correctamente.

Con mucho cuidado se extrajo el 1 mL de hexano mediante una pipeta Pasteur para procurar que la muestra sea completamente de hexano y no contenga

partículas de agua para no tener interferencias a la hora de las lecturas en el cromatógrafo de gases. El hexano extraído se transfirió a un vial de 2 ml, se etiquetó y selló por completo para posteriormente introducirlo al cromatógrafo de gases con las condiciones requeridas para inyectar y así tener las lecturas de los resultados.

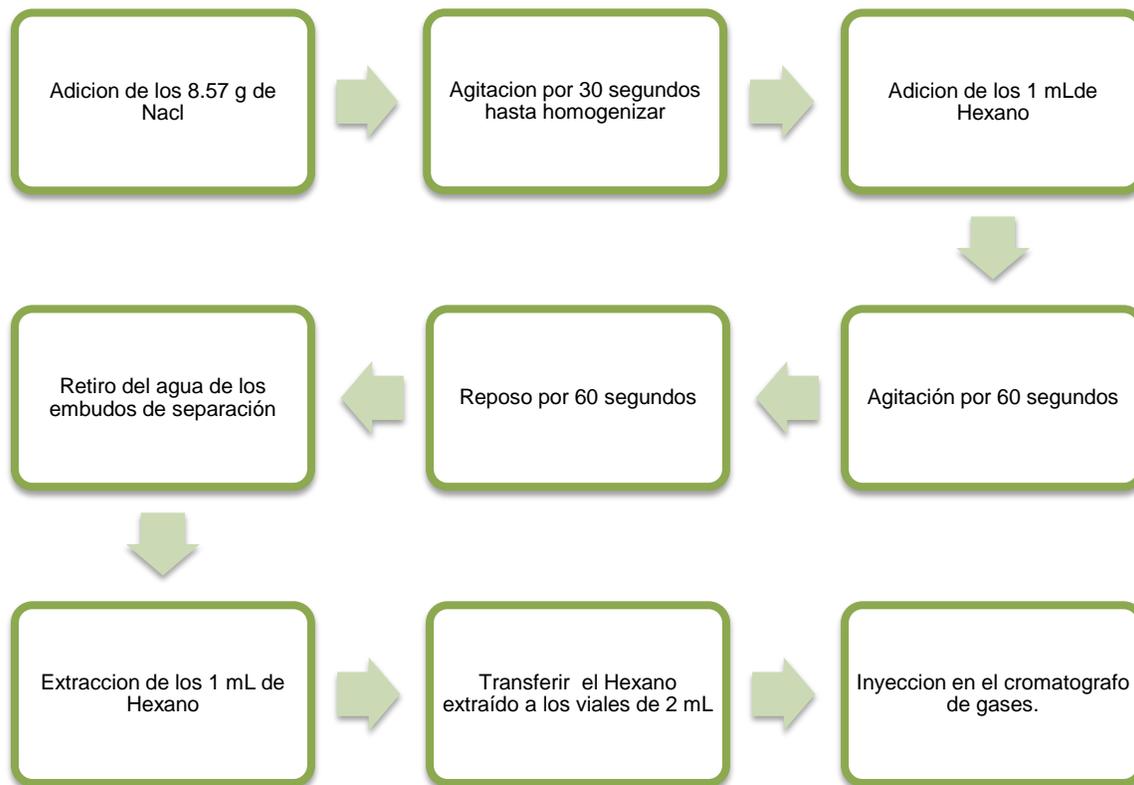


Figura 11. Diagrama del procedimiento de microextracción y análisis.

g) Condiciones Cromatográficas

Los Extractos obtenidos por el método EPA 505 se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 6890 N acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS) (Agilent Technologies modelo 5973 N). Las condiciones para la separación cromatográfica fueron las siguientes:

- Gas acarreador: Helio, 1 mL/min a 250 °C
- Columna: HP-5MS, 30 m x 0.25 mm ID, 0.30 µm de película de fase estacionaria.
- Modo de inyección: 1 µL
- Temperatura del inyector: 250 °C

- Programa de Temperatura del horno: 85 °C (1 min) → 40° C/min → 180 °C (0 min) → 3.5 °C/min → 205 °C (4 min) → 10 °C/min → 290 °C (2 min).

h) Condiciones de detección

La ionización se llevó a cabo por impacto de electrones a 70 eV. Las temperaturas de la fuente de iones y el cuadrupolo fueron 230 °C y 150 °C, respectivamente. El detector de masas se utilizó tanto en el modo SCAN como en el modo SIM, con el fin de detectar únicamente los iones característicos de los analitos, así como bajas concentraciones de estos.

i) Software utilizado

Para la obtención y el análisis de datos se usaron los siguientes programas computacionales: Biblioteca electrónica NIST 98, ChemStation (versión E.02.00.493), Grams 32 (versión 5.1), Microsoft Office Excel 2007 y Statgraphics Centurion XV (Version 15.2.06).

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se le realizaron pruebas preliminares a las 10 diferentes aguas de cenotes del estado con la finalidad de cuantificar los posibles analitos existentes sin ser identificados, para este análisis de extracción se fue siguiendo cada uno de los pasos indicados en el método EPA-505, se obtuvo como resultado que 3 de los 10 cenotes analizados presentaban picos sospechosos en los cromatogramas adquiridos, las muestras de agua eran 1, 7 y 8 que pertenecían a los cenotes (Kambul, Paraiso Papakal, y Kankirixhe). (Anexos).

Para identificar con exactitud a los posibles analitos existentes en las muestras de agua, se ensayaron diferentes condiciones para el programa de temperatura del horno con el detector en modo SCAN con soluciones estándar para lograr una buena resolución entre los analitos y los picos de la matriz. En este análisis, se obtuvieron los espectros de masas completos y los tiempos de retención de los analitos. Después, se escogió un ion característico para cada plaguicida y para PCB, y se calculó la relación señal-ruido (S/N), con el programa de análisis de datos Chemstation. El mismo ion sirvió para monitorear los plaguicidas en el modo SIM (Tabla 10 y 11). Este ion con la relación S/N más alta se seleccionó como el ion característico del analito (ion cuantificador, que lo distingue de otros compuestos con tiempos de retención similares) el Cromatograma extraído de este ion (EIC, por sus siglas en inglés) fue utilizado para la cuantificación. Los iones monitoreados de cada uno de los analitos seleccionados en este trabajo, coinciden con los iones objetivos en el análisis de compuestos organoclorados en aguas de cenote. Esto confirma que dichos iones si pertenecen a los plaguicidas de interés.

Tabla 10. Programa utilizado para analizar los plaguicidas de interés en aguas de cenote por GC/MS en modo SIM.

Plaguicida	t_R (min)	Ventana de tiempo, min	Ion SIM, m/z (S/N)
α Lindano	7.10	6.00 – 8.00	288
α BHC	7.68	6.00 – 8.00	288
Delta BHC	7.80	6.00 – 8.00	288
β BHC	8.38	7.00 – 9.00	288
Heptacloro	9.65	7.00 – 9.00	370

Aldrín	10.72	9.00 – 12.00	362
Heptacloro epóxide	12.16	10.00 – 13.00	368
Trans-Clordano	13.19	12.00 – 14.00	406
Endosulfan α	13.78	12.00 – 14.00	404
4,4' DDE	15.14	14.00 – 16.00	316
Endrín	16.08	15.00 – 17.00	378
Endosulfan β	16.49	15.00 – 17.00	404
4,4' DDD	16.94	15.00 – 17.00	318
Endrin Aldehido	17.22	16.00 – 18.00	378
Endosulfan Sulfato	18.04	17.00 – 19.00	420
Metoxicloro	18.74	17.00 – 19.00	344
Endrín Cetona	19.14	19.00 – 20.00	378
Dieldrin	-----	-----	-----
Cis-Clordano	-----	-----	-----
4,4' DDT	-----	-----	-----

*Ion utilizado con fines de cuantificación.

Tabla 11. Programa utilizado para analizar los PCBs de interés en aguas de cenote por GC/MS en modo SIM.

PCB	t_R (min)	Ventana de tiempo, min	Ion SIM, m/z (S/N)
PCB-28	9.21	8.00 – 10.00	226
PCB-52	10.21	9.00 – 11.00	290
PCB-101	13.610	12.00 – 14.00	324
PCB-138	17.43	16.00 – 18.00	358
PCB-153	18.34	17.00 – 19.00	358
PCB-180	20.23	19.00 – 21.00	392

*Ion utilizado con fines de cuantificación.

Se obtuvieron soluciones estándar de COPs y PCBs como patrón primario tanto para identificar y determinar las concentraciones de los analitos que se obtuvieron en las pruebas preliminares.

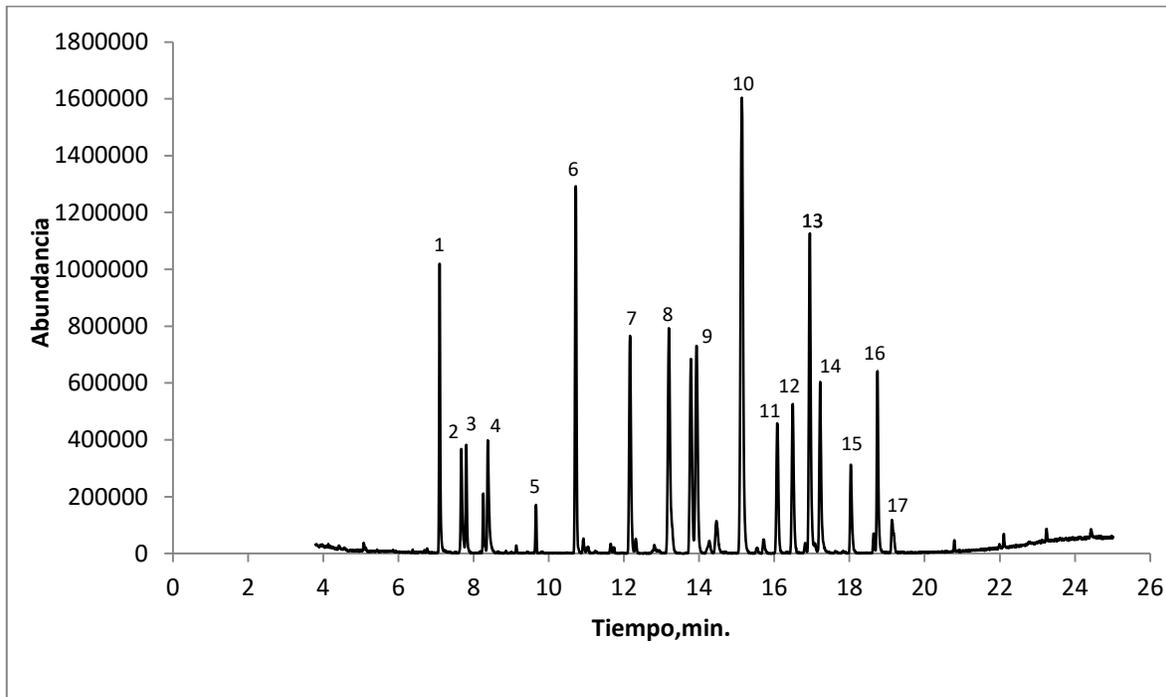


Figura 12. Cromatograma GC/MS-SCAN obtenidos de STD-COPs a una concentración de 5 ppm: Columna 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane. (1) α Lindano, (2) α BHC, (3) Delta BHC, (4) β BHC, (5) Heptacloro, (6) Aldrín, (7) Heptacloro epóxide, (8) Trans-Clordano, (9) Endosulfan α , (10) 4,4' DDE, (11) Endrín, (12) Endosulfan (13) β , 4,4' DDD, (14) Endrín Aldehído, (15) Endosulfan Sulfato, (16) Metoxicloro, (17) Endrín Cetona.

En este Cromatograma de COPs a una concentración de 5 ppm se observan 17 de los 20 analitos a determinar, los otros 3 faltantes no fueron detectados en la matriz aun teniendo tanto el ion SIM como la ventana de tiempo para ser detectado, probablemente los analitos no fueron incluidos en la solución estándar adquirida en el mercado.

Se observa que los picos de todos los compuestos organoclorados se encuentran bien separados entre sí, aunque existen interferencias de la matriz cerca de ellos, estas no afectan de manera importante, además de que sus tiempos de retención corresponden correctamente a los de los analitos de interés.

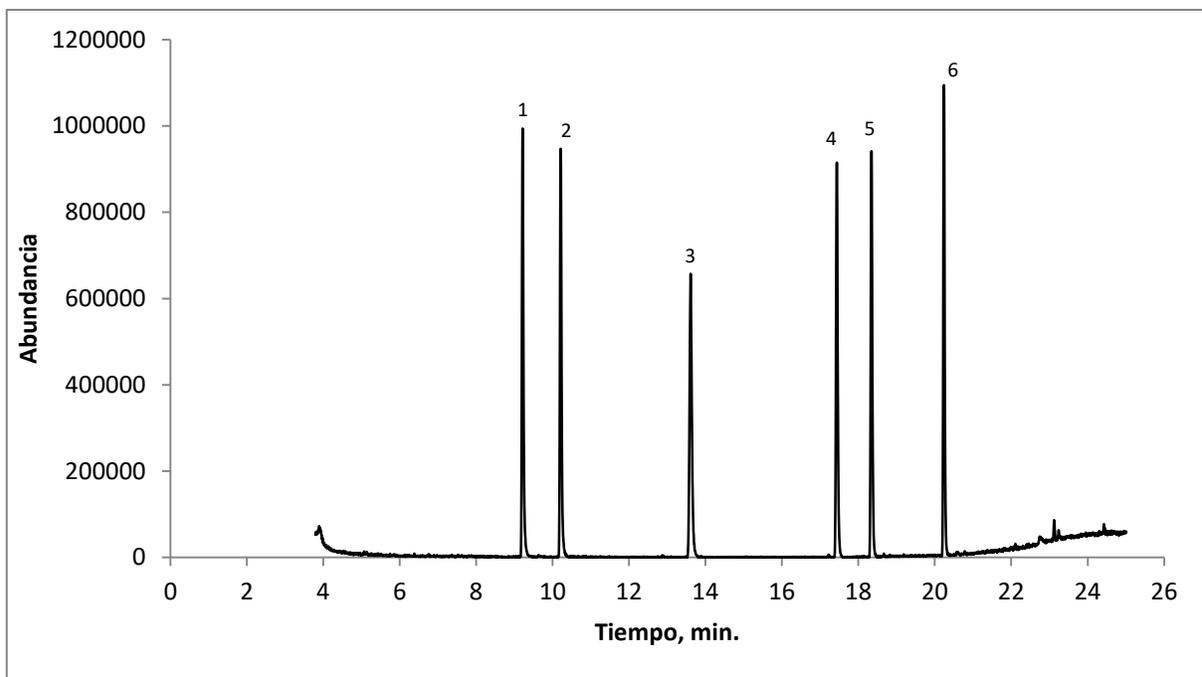


Figura 13. Cromatograma GC/MS-SCAN obtenidos de STD-PCBs a una concentración de 5 ppm: Columna 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane. (1) PCB-28, (2) PCB-52, (3) PCB-101, (4) PCB-138, (5) PCB-153. (6) PCB-180.

En este Cromatograma de PCBs a 5 ppm se observan los 6 picos a determinar perfectamente visibles, bien separados entre sí, no existen interferencias de la matriz cerca de ellos, por lo que no hay ningún problema de que los afecte, de igual manera sus tiempos de retención coinciden correctamente a los de los analitos de interés.

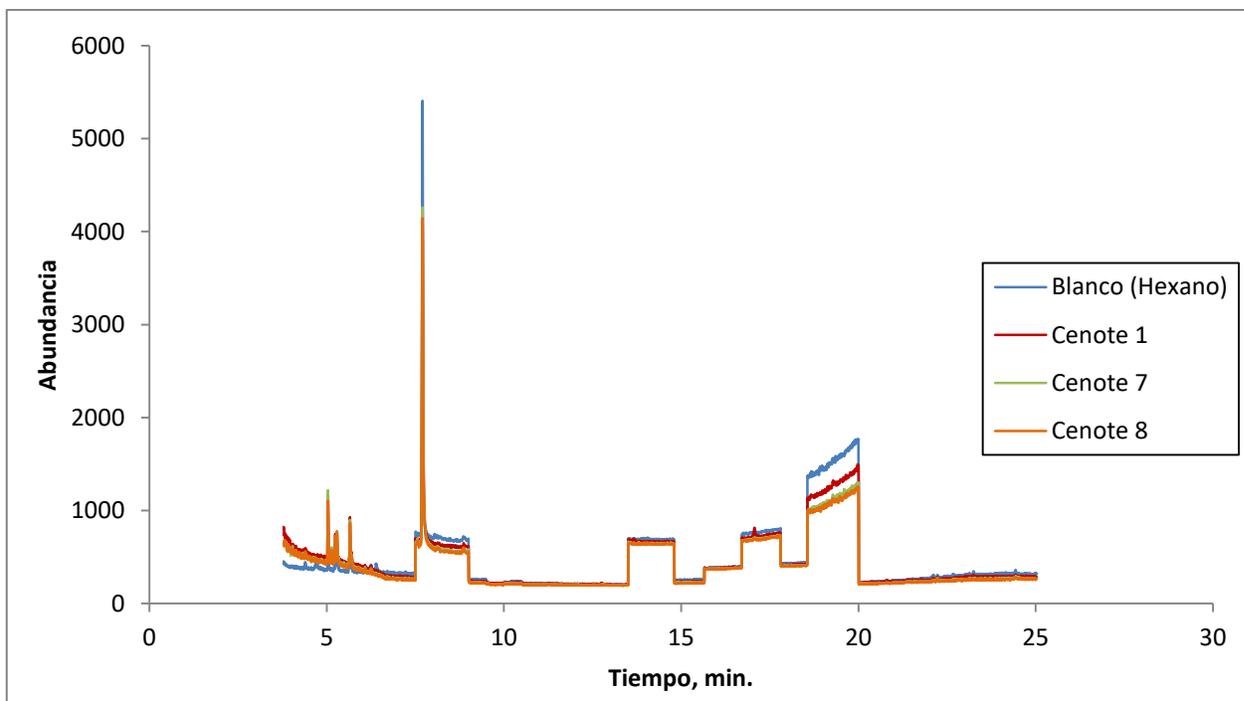


Figura 14. Cromatograma GC/MS-SCAN de los cenotes con posible existencia de compuestos organoclorados y un blanco.

En este Cromatograma se ilustran los 3 cenotes que ya habían sido analizados con anterioridad como pruebas preliminares y añadiéndole un blanco de control con hexano, ahora en esta ocasión se tomaron en cuenta las condiciones Cromatográficas de detección que fueron establecidas para cada analito en la tabla 10 y 11.

Se observan señales de picos pequeños como un pico de mayor tamaño en la matriz, esto se observa en las 4 muestras en el mismo tiempo de retención, las separaciones que se observan son las ventanas de tiempo que fueron establecidas en el programa, el blanco tiene mayor intensidad en el pico más alto. Esta representación nos indica que tanto las muestras como el blanco son similares y no se presenta ninguna señal de algún analito de interés. El pico de mayor tamaño probablemente se deba a algún sangrado que sufre la columna del cromatógrafo al elevarse la temperatura.

Para verificar que las extracciones fueron realizadas de manera correcta, se realizaron muestras spikes o muestras fortificadas a una concentración de 5 ppb para corroborar que añadiéndole intencionalmente los compuestos se observarían señales de los analitos de interés.

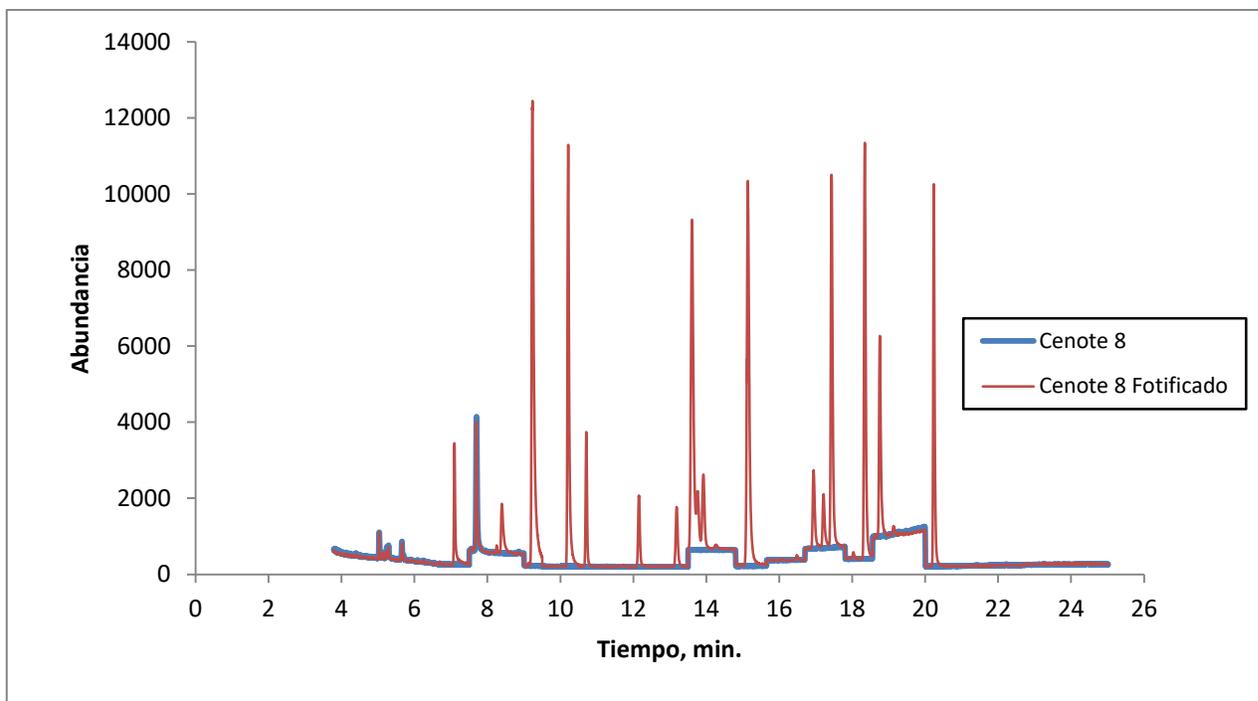


Figura 15. Cromatograma GC/MS-SCAN de la muestra de un cenote con base al método específico y uno fortificado a 5 ppb.

En la figura 15 se presenta la muestra de un cenote sospechoso que está de color azul y una muestra del mismo cenote de color rojo pero añadido intencionalmente 250 μL de los compuestos organoclorados y 250 μL de los PCBs a una concentración de 5 ppb, esta concentración se realizó para que el cromatógrafo pudiera ser capaz de detectar correctamente a los analitos de interés. La adición de estos compuestos se realizó antes de ser añadido el hexano a la muestra para llevar a cabo correctamente la extracción.

Se observa que ambas muestras son diferentes con respecto a las señales ya que la muestra fortificada si presenta picos de los analitos que se requiere determinar, mientras que la muestra normal, no presenta ninguna señal de estos analitos.

Con base a lo observado en el Cromatograma, nos pudimos dar cuenta que en los 10 cenotes que se estudiaron en este trabajo no se observan a los compuestos que pudieran encontrarse en esas aguas, dando como resultado que estos compuestos si existen, pero se encuentran a muy bajas concentraciones que el cromatógrafo de gas no puede detectar.

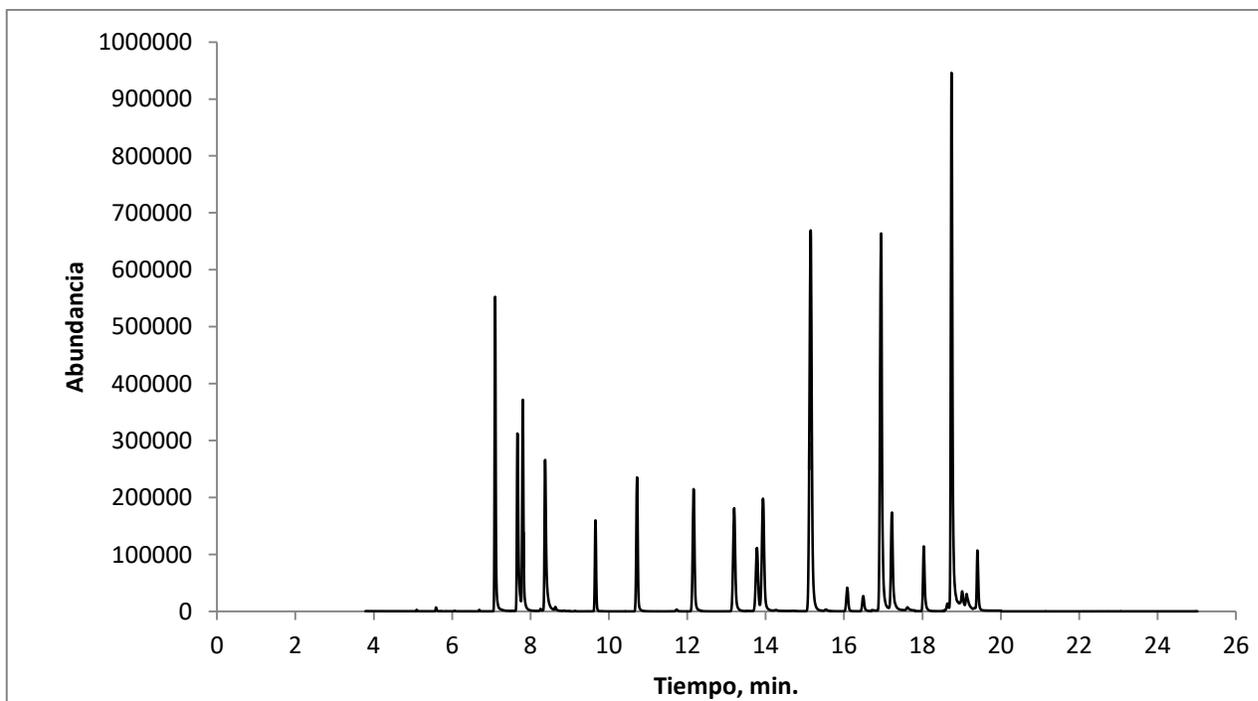


Figura 16. Cromatograma GC/MS-SCAN de la mezcla de los 2 estándares a una concentración de 250 ppb.

En esta figura 16 se presenta una mezcla de los 2 estándares estudiados a una concentración de 250 ppb. En este Cromatograma se observan los picos muy bien definidos con una separación debidamente a su tiempo, mostrando así que las señales a esta concentración son muy buenas y se esperaba un buen resultado de señales de las muestras a estudiar.

IX. CONCLUSIONES

Los compuestos organoclorados que se analizaron en este trabajo, como DDT's, Heptacloro, Endosulfan, entre otros son similares a los determinados por Polanco et al. (2014) para varios cuerpos de agua del anillo de cenotes, Sin embargo, en muestras extraídas de diferentes localidades a las de Polanco la concentración de los compuestos están muy por debajo a la concentración para que el cromatógrafo los detectara, esto puede deberse a la baja actividad de agricultura y ganadería de estos lugares o por el muestreo que se realizó en temporadas de lluvias.

Las concentraciones de organoclorados, en el agua de los cenotes estudiados, no rebasan los límites permitidos en la norma mexicana (NOM-127-SSA1-1994), sin embargo, serán necesarios otros estudios para determinar el riesgo para la salud de la población que consuma agua, ya que es contrario a lo reportado por Polanco et al. (2014) en otros cenotes ubicados en los mismos municipios muestreados. No obstante, la presencia y concentración de dichos compuestos podrían afectar a la vida acuática de estos ecosistemas. Debido al fenómeno de bioconcentración de estos compuestos sustancia, la concentración esperada en las microalgas sería entre 50 a 300 veces superior a la que hay en el agua, pues se ha observado para el HCH, compuesto encontrado en este estudio, un factor de bioconcentración de 248 en microalgas de agua dulce y para el lindano un factor de 55 en la mismas especies (Lara-Hernandez et al. 1984).

Estas sustancias tienen alto potencial como disruptores endocrinos y los peces son muy sensibles a estas sustancias. La disrupción endocrina se define como la perturbación de la función hormonal endógena por productos químicos que entran al organismo. Los problemas en la reproducción o crecimiento de un organismo puede deberse a una sustancia o a mezcla de estas, causando un mayor efecto adverso en la salud del organismo o en su progenie.

Si bien las concentraciones de plaguicidas organoclorados detectadas en aguas de los cenotes de Yucatán son bajas o no detectadas, habría que determinar cómo varían estas sustancias a lo largo del tiempo, ya que éstas se verían afectadas por la precipitación pluvial, para así evaluar los efectos de dichos contaminantes a largo plazo a diferentes niveles tróficos, todo esto con el fin de conservar un ecosistema habitado por fauna propia de la región, la cual le da un valor incalculable.

X. RECOMENDACIONES

Tomar muestras de acuerdo a las condiciones climatológicas que se presenten, tanto en tiempos de secas y de lluvias para obtener mejores resultados.

Realizar más experimentos para mejorar las recuperaciones y la precisión obtenidas en este trabajo.

Utilizar otras técnicas de extracción para obtener buenos resultados.

Utilizar las muestras a analizar lo más cercano a su muestreo.

XI. REFERENCIAS

1. Albert, L. (1996). Persistent pesticides in Mexico, en: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Ware, G. (Ed.). Springer New York. pp. 1-44.
2. Aldana Madrid, M. L.; S. D. Leal Soto, J. García Hernández, B. O. Camarena Gómez, M. I. Silveira Gramont, S. A. Palma Durán, A. I. Valenzuela Quintanar, G. N. Leyva García, M. de C. Bermúdez Almada, M. M. Meza Montenegro, M. de L. Gutiérrez Coronado, C. P. Valenzuela Navarro y P. Grajeda Cota (2014). RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS EN SUELOS AGRÍCOLAS. Terra Latinoamericana, 32, 1-11.
3. Barbash, J.E., y E.A., Resek, (1996), Pesticides in ground water: Distribution, trends, and governing factors: Volume 2 of the series: Pesticides in the Hydrologic System: Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, 590 p.
4. Cervantes-Martínez, A., M.A. Gutiérrez-Aguirre, I. Thomas y O. Frausto-Martínez (2011). Calidad del agua en un acuífero cárstico de México, en: Retos de la Investigación del Agua en México. Libro de la Red del Agua. CONACYT. México, pp. 335-340.
5. Cobos-Gasca, V., R. Barrientos Medina, J. Navarro Alberto, J. Rendón-von Osten (2014). "Plaguicidas Organoclorados: Contaminantes Persistentes En Cenotes De Yucatán." Bioagrociencias 7:24-27.
6. Bautista, F., Aguilar, DY., Batllori, E. (2011). Amenazas, Vulnerabilidad y Riesgo de Contaminación de las Aguas Subterráneas en la Península de Yucatán. Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental, UNAM. Secretaría de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente del Gobierno de Yucatán. 9-31.
7. Cuevas, E., J. Pacheco, A. Cabrera, V. Coronado, J. Vázquez, M. Comas, y P. Norte (2002). Calidad química y bacteriológica del agua subterránea en el principal campo de pozos para el abastecimiento de Mérida, Yucatán, México. In: Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, AC (FEMISCA), Guanajuato, Gto (Vol. 4). pp. 17-20.

8. Delgado, C., J. Pacheco, A. Cabrera, E. Batllori, R. Orellana, y F. Bautista. (2010). Quality of groundwater for irrigation in tropical karst environment: the case of Yucatan, Mexico. *Agricultural Water Management*, 97(10), 1423-1433.
9. Custodio, E 1976 Trazadores y técnicas radioisotópicas en hidrología subterránea. *Hidrología subterránea*. Barcelona. Ed. E. Custodio y M. R. Llamas. Ediciones Omega, Barcelona, Vol.II (12): 1161-1312.
10. EPA (Agencia de Protección Ambiental), (1990). Resource Conservation and Recovery Act. 55 FR 30798. 27 julio 1990. EUA.
11. EPA (Agencia de Protección Ambiental), (1995). Analysis of organohalide pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (pcb) products in water by microextraction and gas chromatography. Método. 36 p.
12. FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), (2009). Guía para la descripción de suelos, FAO, Italia. 99 p.
13. García de Llasera, M.P., y M. Bernal-González (2001) Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico: determination by liquid chromatography. *Water Research*. 35(8), 1933-1940.
14. López, J.A., C. Martínez, L. Moreno y P. Navarrete. (1992). Movimiento de los plaguicidas hacia las aguas subterráneas. En *Las aguas subterráneas y los plaguicidas*, Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. pp. 34-55.
15. Goody, D.C., Darling, W.G., Abesser, C y Lapworth, D.J (2006) Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphurhexafluoride (SF6) to characterize groundwater movement and residence time in a lowland Chalk catchment. *Journal of Hydrology* 330, 44–52.
16. Macías-Zamora J. V., J. L. Sánchez Osorio, N. Ramírez Álvarez, J. Hernández, y M. A. Martínez Cordero (2008). Reporte final: Diagnóstico de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en el Valle del Yaqui. 69 p.
17. Foster, S.; M. Ventura y R. Hirata. 1987, Contaminación de las Aguas subterráneas, un enfoque ejecutivo de la situación en América Latina y el Caribe en relación con el suministro de agua potable. En el marco de las Terceras Jornadas de Actualización en Hidrología Subterránea. Huerta

Grande, Córdoba. 1994. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), Lima, Perú.

18. Magdic, S., A. Boyd-Boland, K. Jinno, y J. B. Pawliszyn (1996). Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid-phase microextraction. *Journal of chromatography A*, 736(1), 219-228.
19. Marrugo-Negrete, J. L., A. E. Navarro-Frómata, y I. D. Urango-Cardenas, (2014). Organochlorine Pesticides in Soils from the Middle and Lower Sinú River Basin (Córdoba, Colombia). *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(8), 1-13.
20. Mawussi, G., R. Scorsa Júnior, E. Dossa, y K. Alaté (2014). Insecticide residues in soil and water in coastal areas of vegetable production in Togo. *Environmental monitoring and assessment*, 186(11), 7379-7385.
21. Auge, M. (2004). Vulnerabilidad de Acuíferos. *Revista Latinoamericana de Hidrogeología*. No. 4, 85-103.
22. INIFAP (2012-2013). Informe de la segunda etapa del proyecto: Determinación de agroquímicos lixiviados en la zona cañera de Quintana Roo. 61.
23. Metcalfe, C. D., P. A. Beddows, G. G. Bouchot, T. L. Metcalfe, H. Li, y H. Van Lavieren (2011). Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental pollution*, 159(4), 991-997.
24. Polanco-Rodríguez, A. G., J. A. Navarro Alberto, J. Solorio Sánchez, G. J. Mena Rejón, J. M. Marrufo Gómez, y T. A. Del Valls Casillas, (2014). Contamination by organochlorine pesticides in the aquifer of the Ring of Cenotes in Yucatán, México. *Water and Environment Journal*, 29(1), 140-150.
25. Romero, T., C. Cortinas y V. Gutiérrez (2009). Diagnóstico nacional sobre la situación de los contaminantes orgánicos persistentes en México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México. 342 p.
26. Schmitter-Soto J.J., E. Escobar-Briones, J. Alcocer, E. Suárez-Morales, M. Elías-Gutiérrez y L. E. Marín (2002). Los cenotes de la península de Yucatán, en Lagos y presas de México, de La Lanza, G. y García Calderón. J.L. (comps.), México, 2002.

27. Vagi, M. C., A. S. Petsas, M. N. Kostopoulou, y T. D. Lekkas (2010). Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 90(3-6), 369-389.
28. Van den Hoop, M. y P. Kreula (1999). Sorption kinetics and transformation of DDT in sediment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 110(57), 57-66.
29. Zacharia, J. (2011). Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides, *Pesticides in the Modern World*, en *Trends in Pesticides Analysis*, Stoytcheva, M. (Ed.). InTech. pp. 1-18.
30. Zhang, J., S. Qi, X. Xing, L. Tan, X. Gong, X., Y. Zhang y J. Zhang (2011). Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: a case study in Xinghua Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 62(6), 1270-1275.
31. Antigüedad, I. Morales, T. e Ibarra, V. 1988 Aplicación de los trazadores en la investigación hidrogeológica de los acuíferos kársticos. Bilbao. Proyecto de Investigación. UPV/EHU. 82 pp.
32. Alvarado J, Cobos V, González, L. 1994. Insecticidas y herbicidas de mayor uso en los horticultores de Yucatán. Implicaciones a la salud y al ambiente. *Rev. Biomédica. México*. 5(4):180-190.
33. Faroon, O. (2003). Polychlorinated biphenyls. Geneva: World Health Organization. S.
34. Medina-Moreno SA, Jiménez-González A, Gutiérrez-Rojas M, Lizardi-Jiménez MA. 2014. Estudios de contaminación por hidrocarburos en cenotes de Quintana Roo relacionada al desarrollo turístico en el Caribe Mexicano. *Rev. Mex. Ing. Quím* 13(2):509-516.
35. Beek, Bernd. (2000). "Bioacumulación: Nuevos Aspectos y Desarrollos". En el *Manual de Química Ambiental*, vol. 2: Reacciones y procesos, Parte J, editado por Otto Hutzinger. Nueva York: Springer-Verlag.
36. NOM-127-SSA1. 1994. Norma Oficial Mexicana. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

37. Torres MC, Basulto YY, Cortés J, García K, Koh J, Puerto F, Pacheco JG. 2014. Evaluación de la vulnerabilidad y el riesgo de contaminación del agua subterránea en Yucatán. *Ecosistemas y Recursos Agropecuarios* 1(3):189-203.
38. Toft G, Hagmar L, Giwercman A, Bonde JP. 2004. Epidemiological evidence on reproductive effects of persistent organochlorines in humans. *Reproductive Toxicology* 19:5-26.
39. Aldana Madrid, M. L.; S. D. Leal Soto, J. García Hernández, B. O. Camarena Gómez, M. I. Silveira Gramont, S. A. Palma Durán, A. I. Valenzuela Quintanar, G. N. Leyva García, M. de C. Bermúdez Almada, M. M. Meza Montenegro, M. de L. Gutiérrez Coronado, C. P. Valenzuela Navarro y P. Grajeda Cota (2014). RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS EN SUELOS AGRÍCOLAS. *Terra Latinoamericana*, 32(1) 1-11.
40. Bautista, F. (2010). El suelo, en: Biodiversidad y desarrollo humano en Yucatán. Durán, R. y González, M. (Eds). Centro de Investigación Científica de Yucatán. Yucatán, México. pp. 14-16.
41. Lans, E., J.L. Marrugo y B. Díaz (2008). Estudio de la contaminación por pesticidas organoclorados en aguas de la Ciénaga Grande del Valle Bajo del río Sinú. *Temas Agrarios*, 13(1).
42. Lewis, M. A., S. S. Foss, P. S. Harris, R. S. Stanley y J. C. Moore (2001). Sediment chemical contamination and toxicity associated with a coastal golf course complex. *Environmental toxicology and chemistry*, 20(7), 1390-1398.
43. Macías-Zamora J. V., J. L. Sánchez Osorio, N. Ramírez Álvarez, J. Hernández, y M. A. Martínez Cordero (2008). Reporte final: Diagnóstico de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en el Valle del Yaqui. 69 p.
44. Dirección Nacional de Control Ambiental, Proyecto PCB. (2015). Guía Técnica para la Gestión Ambientalmente Racional de PCB. Quito: Ministerio del Ambiente.
45. Rani, R., y A. Juwarkar (2010). Adsorption of phorate, an organophosphorus pesticide, on vertisol. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 58(4), 927-934.

46. Ahumada, D., & Dallos, J. A. G. (2010). Estudio del efecto matriz en el análisis de plaguicidas por cromatografía de gases. *VITAE*, 17, 51-58.
47. Ambrus, A., & Fajgelj, A. (2000). Principles and practices of method validation (R. S. o. Chemistry Ed.): Royal Society of Chemistry.
48. Angulo, R., Martínez, P., & Jodral, M. L. (1999). PCB Congeners Transferred by Human Milk, with an Estimate of their Daily Intake. *Food and Chemical Toxicology*, 37(11), 1081-1088.
49. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2000. Reseña Toxicológica de los Bifenilos Policlorados (BPCs) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
50. Martrat, M., Abad, E., & Fiedler, H. (2011b). Procedimiento para la extracción y purificación de polychlorodibenzo-p-dioxinas (pcdd), polychlorodibenzofuranos (pcdf) y bifenilos policlorados similares a las dioxinas (dl-pcb) en muestras de leche materna. In (pp. 1-9): Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDÆA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Barcelona (España).
51. Ministerio de Ambiente, V. y. D. T. (2007). Inventario preliminar de compuestos bifenilos policlorados (PCB) existentes en Colombia.
52. Morillas, P. P. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. In (1 ed.).
53. EPA, U. S., ANALYSIS OF ORGANOHALIDE PESTICIDES AND COMMERCIAL POLYCHLORINATED BIPHENYL (PCB) PRODUCTS IN WATER BY MICROEXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY. EPA 505, 1995.
54. Walker, C.H. "Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective" (2001).
55. Batllori, S.E., Díaz, S.J., Febles, P.J. and González, P.J. (2006) Caracterización hidrológica de la región costera noroccidental del estado de Yucatán, México. *Invest. Geogr.*, 059, UNAM, México, pp. 74–92.
56. Ford, D.C. and Williams, P. (2007) *Karst Hydrogeology and Geomorphology* (2nd edn). John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, UK. 576 p.

57. González, H., Sánchez y Pinto and Gamboa, V.J. (2002) Groundwater-Flow Modeling in the Yucatan Karstic Aquifer, México. *Hydrogeol. J.* 539–552.
58. INEGI. (1990) Metodología de elaboración de estudios hidrológicos estatales, 1990. Inédito
59. Onodera, S. and Tabucanon, M.S. (1986) Organochlorine Pesticide Residues in the Lower Chao Phraya River and Klongs along the River at Bangkok Metropolitan Area, 1982-1984. *J. Sci. Soc. Thailand*, 225–238.
60. Pacheco, A.J., Cabrera, S.A. and Pérez, C.R. (2004) Diagnóstico De La Calidad Del Agua Subterránea En Los Sistemas Municipales De Abastecimiento En El Estado De Yucatán, México. *Ingeniería*, 8-2, 165–179.
61. Ta, N., Zhou, F., Gao, Z., Zhong, M. and Sun, C. (2006) The Status of Pesticide Residues in the Drinking Water Sources in Meiliangwan Bay, Taihu Lake of China. *Environ. Monit. Assess.*, 123, 351–370.
62. SARH. (1988) Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos. Sinopsis Geohidrológica del Estado de Yucatán.

XII. ANEXOS

XII.1 Procedimiento de preparar la solución estándar de COPs a 50 µg/mL.

Conforme a los cálculos obtenidos, se tomaron 100 µL de la solución estándar a una concentración de 1000 µg/mL, este volumen se agregó a un vial de 2 mL, después se añadió al vial 900 µL de hexano hasta alcanzar el volumen de 1000 µL (1 mL) de solución, obteniendo así la concentración de 50 µg/mL (ppm).

XII.2 Procedimiento para preparar la solución fortificada (PCBs) a 1000 ng/mL.

De la solución estándar de 10 µg/mL (ppm), con una micropipeta se tomaron 100 µL vertiéndolo en un vial de 2 mL, después se le añadió 900 µL de isopropanol obteniendo un volumen de 1000 µL (mL) y una concentración de 1000 ng/mL, lo que nos indica que está diluido 10 veces.

XII.3 Procedimiento para preparar la solución fortificada (COPs) a 1000 ng/mL.

De la solución estándar de 50 µg/mL (ppm) preparada anteriormente, con una micropipeta se tomaron 20 µL vertiéndolo en un vial de 2 mL, después se le añadió 980 µL de isopropanol obteniendo un volumen de 1000 µL (mL) y una concentración de 1000 ng/mL, lo que nos indica que está diluido 50 veces.

XII.4 Cálculo para la adición de solución fortificada a las muestras (COPs y PCBs).

$$\text{Fórmula: } V_1 C_1 = V_2 C_2$$

Concentración de la solución fortifica:

$$C_1 = 1000 \frac{\text{ng}}{\text{mL}}$$

Concentración que se desea obtener para la lectura en el cromatógrafo:

$$C_2 = 5 \frac{\text{ng}}{\text{mL}}$$

Volumen del recipiente donde se le adicionara la solución fortificada:

$$V_2 = 50 \text{ mL}$$

Volumen de solución fortificada del que se le añadirá a la muestra:

$$V_1 = ?$$

$$\text{Operación: } V_1 = \frac{V_2 C_2}{C_1} = \underline{250 \mu\text{L}} \text{ (Volumen para una concentración de 5 ng/mL)}$$

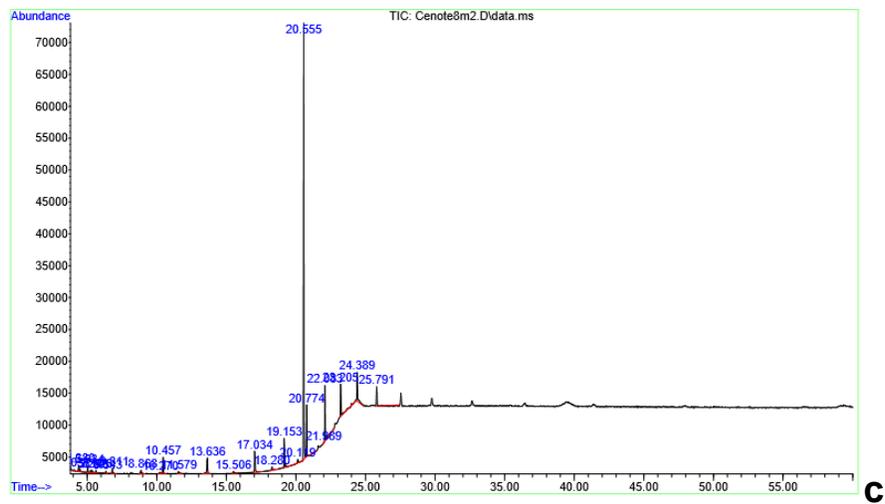
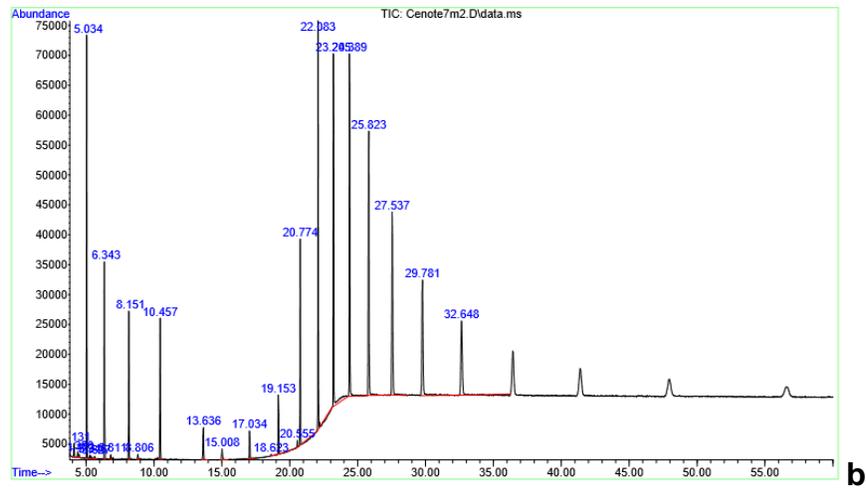
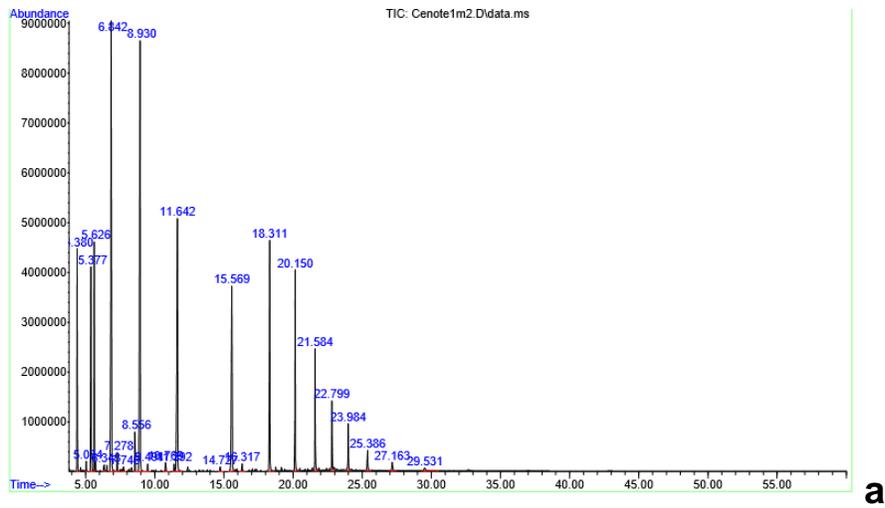


Figura 17. Cromatogramas GC/MS-SCAN obtenidos de la extracción de las pruebas preliminares: (a) Cenote 1 Kambul, (b) Cenote 7 Paraiso Papakal, y (c) Cenote 8 Kankirixhe.