



**ESTRATEGIAS ANALÍTICAS Y DE MONITOREO, PARA LA DETERMINACIÓN
DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y NO REGULADOS DE IMPORTANCIA
SANITARIA Y AMBIENTAL EN AGUA (Primera etapa)
TC1702.1**

LETICIA MONTELLANO PALACIOS
JUANA ENRIQUETA CORTÉS MUÑOZ
YESSICA DAYANI GARCÍA FIGUEROA
MINERVA SÁNCHEZ GUZMÁN

DICIEMBRE 2017

RESUMEN

Actualmente existe un creciente interés por los contaminantes emergentes (CE), ya que son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente, y en particular en el ambiente acuático, han pasado en gran medida inadvertidas, y aún más, se desconocen las posibles consecuencias que conlleve para la salud humana y las formas de vida acuática, la exposición crónica a las concentraciones ambientalmente relevantes.

Estos compuestos se encuentran diseminados en el ambiente y se han detectado en fuentes de abastecimiento de aguas superficiales, subterráneas e incluso en agua potable. Son compuestos de los que relativamente se conoce poco, en cuanto a su presencia, impacto y tratamiento; en la mayoría de los casos son contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia y persistencia, por lo cual, son susceptibles de investigación.

Debido a la amplia gama y diversidad de los CE's y a la importancia que el uso de plaguicidas tiene para diferentes sectores productivos, el objetivo del presente proyecto es optimizar y validar metodologías para la determinación de plaguicidas organoclorados y organofosforados.

El desarrollo y validación de estas metodologías analíticas consistió en la aplicación del método de Extracción en Fase Sólida (SPE). Dentro de las ventajas de la SPE con respecto a otras técnicas como la extracción líquido-líquido se cuentan (Ibáñez, *et al.*, 1998; Bidlingmeyer, 1992):

- a) rapidez en la preparación de la muestra;
- b) un bajo costo, debido a que hay un menor consumo de solventes y reactivos y una menor generación de residuos;
- c) permite la concentración de sustancias a nivel de trazas;
- d) requiere una menor cantidad de muestra;

- e) elimina las posibles interferencias;
- f) mejora la seguridad debido a que reduce la exposición a los solvente y,
- g) es de fácil automatización permitiendo un simultáneo procesamiento de lotes de muestras múltiples.

Los métodos desarrollados se aplicaron en muestras de agua sintética. Los compuestos validados para plaguicidas organoclorados son: Hexaclorobenceno, Lindano, Heptacloro, Aldrín, Epóxido de heptacloro, Cis-Clordano, Trans-Clordano, Dieldrín, DDT y Metoxicloro, como surrogado se utilizó 4,4´ - Diclorobifenilo.

Plaguicidas organofosforados son: Demetón-S, Diazinón, Disulfotón, Metil Paratión, Malatión, Paratión y Etión. Los porcentajes de recuperación fueron de 80 a 110%. Los métodos analíticos son aplicables para la determinación cuantitativa de distintas matrices de agua en México.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVO	4
	2.1 GENERAL.....	4
	2.2 PARTICULARES.....	4
3	IMPLEMENTACIÓN Y VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS	5
	3.1 FUNDAMENTO DEL MÉTODO	5
	3.2 REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.....	5
	3.2.1 Reactivos.....	5
	3.2.2 Material.....	6
	3.2.3 Equipo.....	6
	3.3 DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA	6
	3.3.1 Preparación estándares y muestras sintéticas	7
	3.3.2 Acondicionamiento de cartuchos C18 ec 3 ml/500 mg para extracción en fase sólida.....	8
	3.3.3 Preparación de muestras.....	9
	3.4 VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	10
	3.4.1 Validación.....	10
	3.4.2 Condiciones instrumentales.....	11
4	RESULTADOS DE LA IMPLEMENTACIÓN Y VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS	12
	4.1 PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS	12
	4.2 PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS	15
	4.3 INTERFERENCIAS	18
	4.4 PRECAUCIONES.....	18

5	PROTOCOLO DE MUESTREO	19
5.1	CONSIDERACIONES PARA LA COLECTA DE MUESTRAS	20
5.2	SITIOS DE MUESTREO.....	21
5.3	TIPOS DE MUESTREO	21
5.4	TIPO DE MUESTRAS	22
5.5	IMPLEMENTOS Y EQUIPOS NECESARIOS.....	22
5.6	COLECTA DE MUESTRAS.....	23
5.6.1	Agua.....	23
5.6.2	Sedimento.....	24
5.6.3	Manejo y transporte de muestras.....	25
5.6.4	Recomendaciones finales.....	26
6	CONCLUSIONES.....	28
7	REFERENCIAS.....	29

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.....	2
Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas según su persistencia.....	2
Tabla 3. Condiciones instrumentales para la determinación de plaguicidas organoclorados.....	11
Tabla 4. Condiciones instrumentales para la determinación de plaguicidas organofosforados.....	11
Tabla 5. Masa/carga.....	12
Tabla 6. Validación del punto de baja concentración (0.01 µg/L).....	13
Tabla 7. Validación del punto de concentración media (0.06 µg/L).....	13
Tabla 8. Validación del punto de concentración alta (0.1 µg/L).....	14
Tabla 9. Masa/carga.....	15
Tabla 10. Validación del punto de baja concentración (0.08 µg/L).....	16
Tabla 11. Validación del punto de concentración media (0.6 µg/L).....	16
Tabla 12. Validación del punto de concentración media (2.0 µg/L).....	17

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Acondicionamiento de cartuchos.....	8
Figura 2. Extracción de muestras.....	9

1 INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son sustancias o mezclas de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar las plagas. Debido a los posibles efectos adversos sobre la salud humana y formas de vida de diferentes taxa, se han estudiado durante décadas, en consecuencia, se tiene un razonable conocimiento sobre su presencia y destino en el medio acuático, lo que explica por qué están sujetos a regulación.

En los últimos años la preocupación en torno a estos productos se centra en los metabolitos, productos de degradación, que han sido en su mayoría ignorados y que se ha visto, que pueden ser más tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan. Los estudios han demostrado que los metabolitos de plaguicidas a menudo se detectan en aguas subterráneas en concentraciones más altas en comparación con los compuestos precursores.

Parsons et al, llevaron a cabo una evaluación del riesgo a partir de metabolitos de plaguicidas, tanto para los EE. UU como para el Reino Unido. Para el Reino Unido, 54 productos fueron identificados como metabolitos de plaguicidas. Los compuestos con mayor índice de riesgo fueron los metabolitos de cianazina, seguidos por los de isoproturon, flufenacet, el tebuconazol y el dicamba.

El glifosato es ahora el herbicida más usado en el mundo, con aumentos dramáticos en el uso agrícola desde la introducción de cultivos resistentes al glifosato. La degradación microbiana produce amino metilfosfónico (AMPA) y se ha comprobado que el AMPA causa problemas en la salud. La alta solubilidad en agua del glifosato y su metabolito ha significado que el análisis sea difícil.

En los últimos años han conocido un auge espectacular los métodos físicos de identificación, tales como la espectrofotometría ultravioleta, visible e infrarroja, espectrometría de masas y de resonancia magnética, nuclear, polarimetría y polarografía, etc. Los procedimientos clásicos de separación (destilación, cristalización, entre otros), pueden conducirnos tras laboriosas operaciones, a productos de alto estado de pureza, pero en general, nos dan poca información de

tales sustancias. Estos procedimientos han sido desplazados por los distintos tipos de cromatografía.

Los plaguicidas que tienen alta tensión de vapor se volatilizan con facilidad, inmediatamente o incluso mediante la aplicación. La contaminación del agua por plaguicidas ocurre por el lanzamiento en ríos y lagunas de residuos industriales, de sobrantes y agua de lavado de equipos.

En 1978, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció una clasificación de los plaguicidas, basada en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda, definida esta como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un periodo de tiempo relativamente corto en la Tabla 1 se muestra la clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.

CLASE	TOXICIDAD	EJEMPLOS
IA	Extremadamente peligroso	Paratión, Dieldrín
IB	Altamente peligroso	Eldrín, Diclorvos
II	Moderadamente peligroso	DDT, Clordano
III	Ligeramente peligroso	Malatión

Por su vida media, los plaguicidas se clasifican en permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes. Esta clasificación se muestra a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas según su persistencia.

PERSISTENCIA	VIDA MEDIA	EJEMPLO
No persistente	De días hasta 12	Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín
Moderadamente persistente	Semanas	Paratión, Iannate
Persistente	De 1 a 18 meses	DDT, aldrín, dieldrín
Permanentes	De varios meses	Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico.

De acuerdo con su estructura química, los plaguicidas se clasifican en diversas familias, que incluyen entre otros, los compuestos organoclorados y organofosforados hasta compuestos inorgánicos.

Los diversos tipos de plaguicidas que en periodos prolongados, desde múltiples fuentes y a dosis bajas, penetran al organismo ingresan al organismo humano, especies acuáticas y formas de vida silvestre a través de diferentes vías.

Para la población humana, las principales fuentes de exposición son los alimentos de origen vegetal (frutas, verduras, cereales, leguminosas) o animal (carne bovina, porcina y sus derivados, pescado, productos lácteos, huevo, etc.), y en menor grado el agua, el aire, la tierra, la fauna y la flora contaminados. También lo son los productos industrializados de uso cotidiano que contienen o son plaguicidas en sí mismos y que afectan de manera directa o indirecta al ser humano. Se afirma que no hay segmento alguno de la población general exento de la exposición a estos compuestos y a sus potenciales efectos nocivos sobre la salud.

Es así, como algunos de los plaguicidas son relevantes por el daño que causan a la salud, por su gran demanda de uso y por considerarse como contaminantes emergentes en aguas residuales.

Por lo anterior, se vio necesario desarrollar la implementación y validación de métodos analíticos para identificar y cuantificar contaminantes emergentes en agua por cromatografía gases-espectrometría de masas triple cuadrupolo, comprobando su aplicación con muestras de aguas sintéticas y reales.

2 OBJETIVO

2.1 GENERAL

Desarrollo, optimización y validación de métodos analíticos, basados en diferentes estrategias de procesamiento de muestras, para la identificación y cuantificación de contaminantes emergentes y compuestos orgánicos persistentes (COP's), relevantes para el Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo en México.

2.2 PARTICULARES

- a) Optimizar y validar metodologías para la determinación de plaguicidas organoclorados y organofosforados en agua.
- b) Desarrollar un protocolo de muestreo y análisis de agua y sedimentos para el monitoreo de compuestos orgánicos. Primera Parte.

3 IMPLEMENTACIÓN Y VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS

3.1 FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La técnica de Extracción en Fase Sólida (SPE) fue introducida por primera vez a mediados de los años setentas y desde 1978 ha estado comercialmente disponible como una alternativa a la Extracción Líquido Líquido (ELL). Se estima que esta técnica resulta hasta un 50% más económica que la ELL. En esta técnica grupos funcionales orgánicos están químicamente unidos a una superficie sólida como sílica pulverizada. Un ejemplo común es la unión de cadenas C18 a este material. Estos grupos interactúan con compuestos orgánicos hidrofóbicos por medio de las fuerzas de Van der Waals y son extraídos de una muestra acuosa al contacto con la superficie sólida.

La fase sólida extractora es generalmente colocada en un pequeño cartucho similar a una jeringa de plástico. La muestra es forzada a pasar a través de este cartucho. Trazas de moléculas orgánicas son extraídas, pre-concentradas sobre la columna y separadas de la matriz. Posteriormente pueden ser eluidas con solvente y entonces ser analizadas por Cromatografía. La naturaleza de la fase extractora puede variar para permitir la extracción de diferentes clases de compuestos.

3.2 REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO

3.2.1 Reactivos

- √ Estándar con mezcla de Compuestos Organoclorados
- √ Estándar con mezcla de compuestos organofosforados
- √ Estándar Hexaclorobenceno
- √ Surrogado o sustituto (4,4'-Diclorobifenilo)
- √ Acetona HPLC
- √ Metanol HPLC
- √ Diclorometano HPLC

- √ Acetato de Etilo HPLC
- √ Agua HPLC
- √ Agua MQ lote FQ231017MQ y FQ291117MQ

3.2.2 Material

- √ Manifold
- √ Columna capilar VF-Xms 30 m x 0.25 mm x 0.5 μ m, VF-1701 MS de 30m x 0.32 mm x μ m, VF-Xms 30m x 0.25 μ m, 5mS 30m x 0.25mm x 0.25 μ m o similar.
- √ Microjeringas de 1000 μ L, 500 μ L, 100 μ L
- √ Mangueras para extracción en fase sólida
- √ Cartuchos C18 ec 3 ml/500 mg para extracción en fase sólida
- √ Matraz Erlenmeyer de 1L
- √ Matraz volumétricos de 10mL
- √ Viales de 1,8mL
- √ Viales de 4mL
- √ Concentrador de flujo de Nitrógeno, Mini Vap de 6 plazas

3.2.3 Equipo

- √ Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas, triple cuadrupolo; marca Shimatzu
- √ Balanza analítica
- √ Bomba de vacío

3.3 DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA

Se llevó a cabo una búsqueda bibliográfica sobre las metodologías de análisis para la identificación y cuantificación de plaguicidas organoclorados y organofosforados mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

3.3.1 Preparación estándares y muestras sintéticas

3.3.1.1 Estándares

✓ Preparación de la curva de calibración de plaguicidas organoclorados conteniendo los siguientes analitos: hexaclorobenceno, lindano, heptacloro, Aldrín, Epóxido de heptacloro; Cis-Clordano; Trans-Clordano; Dieldrín; DDT y Metoxicloro, la concentración del estándar fue de 1000 µg/mL, marca Chem Servise, con número de lote 6344100. El estándar de hexaclorobenceno no venía en la mezcla y se adquirió aparte, concentración de 1000 µg/mL.

Las concentraciones que se prepararon para la curva de calibración fueron: 0.01 µg/L, 0.02 µg/L, 0.04 µg/L, 0.06 µg/L, 0.08 µg/L y 0.1 µg/L, los estándares se aforaron con acetato de etilo HPLC

✓ Para la preparación de la curva de calibración de plaguicidas organofosforados conteniendo los siguientes analitos: Demetón-S, Diazinón, Disulfotón, Metil Paratión, Malatión, Paratión y Etión; se utilizó una mezcla de concentración de 1000 µg/mL, marca Chem Servise, número de lote 5133600.

Las concentraciones que se prepararon para la curva de calibración fueron: 0.08 µg/L, 0.1 µg/L, 0.2 µg/L, 0.4 µg/L, 0.6 µg/L, 0.8 µg/L y 0.1 µg/L los estándares se aforaron con acetato de etilo HPLC

NOTA: Los estándares de compuestos organoclorados y hexaclorobenceno que se utilizan para la curva de calibración tienen que ser vigentes y trazables; para la preparación de la muestra sintética estos tienen que ser de diferente lote, estos últimos pueden ser caducos y no trazables.

3.3.1.2 Muestra sintética

Para las muestras sintéticas se utilizó agua Milli-Q con número de lote FQ231017MQ y FQ291117MQ.

En un matraz Erlenmeyer se agrega un litro de agua MQ y se le agrega una cantidad conocida de los compuestos de interés, en este caso fueron los plaguicidas organoclorados y organofosforados.

3.3.2 Acondicionamiento de cartuchos C18 ec 3 ml/500 mg para extracción en fase sólida

✓ Hacer un lavado al cartucho con un volumen de diclorometano (bajar el diclorometano con la bomba prendida). Ver Figura 1.

✓ Agregar 2 volúmenes de metanol, sin dejar que la fase llegue a sequedad.

✓ Agregar 3 volúmenes de agua HPLC sin dejar que la fase llegue a sequedad. Cuando el tercer volumen de agua se encuentra a la mitad del cartucho, enseguida hacer pasar la muestra para no perder la humedad en la fase del cartucho.

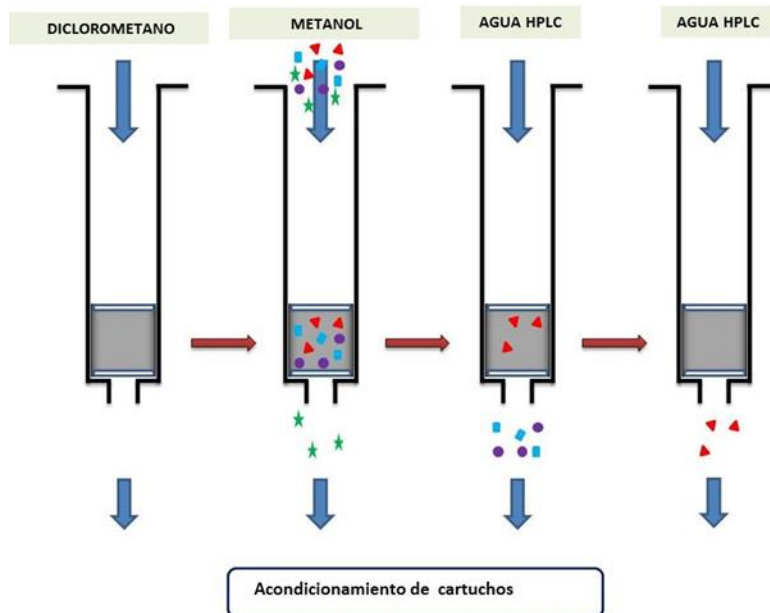


Figura 1. Acondicionamiento de cartuchos.

3.3.3 Preparación de muestras

✓ Realizar un blanco de vidriería, es el disolvente concentrado que resulta del enjuague del material de vidrio limpio que se emplea para analizar un lote de muestras extraídas en un mismo día.

✓ Se preparan las muestras del control de calidad analítico (blanco de método y muestra duplicada). Para el análisis de plaguicidas organoclorados y organofosforados el blanco de método es una muestra de agua grado HPLC que es extraída de la misma manera que las muestras, incluyendo su contacto con toda la vidriería, equipos, disolventes, reactivos y surrogados; para las muestras duplicadas consistió en dos alícuotas de una muestra dividida y se analizó de manera separada con el mismo procedimiento.

✓ Preparan las muestras sintéticas para su extracción. Homogenizar las muestras a extraer y transferir un litro de esta a un matraz Erlenmeyer de 1 L. Ver Figura 2.

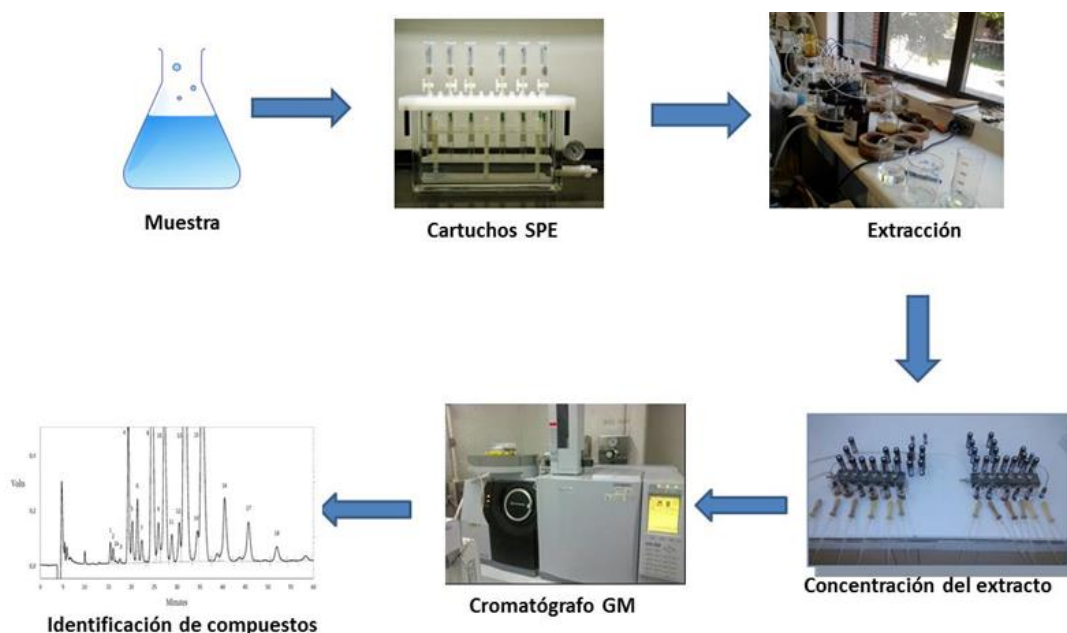


Figura 2. Extracción de muestras.

3.4 VALIDACIÓN DEL MÉTODO

3.4.1 Validación

La validación de un método analítico es el proceso por el cual se establece, por medio de estudio de laboratorio, que las características de desempeño del método reúnen los requisitos para las aplicaciones analíticas.

El objetivo de la validación de los métodos analíticos de plaguicidas organoclorados y organofosforados es dejar evidencia, mediante documentación, del cumplimiento de las condiciones de exactitud, precisión y confiabilidad, así como de la integridad y recuperabilidad de los resultados de los ensayos efectuados. De este modo queda demostrado que se puede confiar en un método para producir el resultado esperado dentro de los límites definidos.

El método de validación fue realizado para evaluar linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión y límites de confianza.

Nos interesa mantener un método que sea estable, capaz y robusto. Un método validado nos da la seguridad de ello, dado que estas características son esenciales para mantener altos niveles de calidad en los resultados del análisis.

Validando aseguramos que se cumpla con los requerimientos preestablecidos, confirmando su precisión y exactitud, así como también aseguramos que las modificaciones de las condiciones normales de ensayo y medio ambiente operacional no afecten negativamente el resultado final, tenemos un control de los puntos críticos del ensayo y poder así prevenir y evitar resultados erróneos que afecten la calidad de análisis.

La validación del método para la identificación y cuantificación de plaguicidas se basó en la metodología descrita en el procedimiento de validación de métodos analíticos clave CAGC7-01 y en el procedimiento pruebas de desempeño-confirmación del método clave CAGC7-06.

3.4.2 Condiciones instrumentales

Para la validación fue indispensables establecer las condiciones del equipo, se muestran en la Tabla 3 y Tabla 4 las condiciones instrumentales para los plaguicidas organoclorados y organofosforados respectivamente.

Tabla 3. Condiciones instrumentales para la determinación de plaguicidas organoclorados.

Condiciones Instrumentales organoclorados			
CROMATOGRAFO DE GASES	Flujo de la Columna		1mL/min
	Relación Split/Splitless		20
	Temperatura del Puerto de Inyección		250 °C
	Rampa de Temperatura Horno		
	Temperatura °C	Rate (°C/min)	Hold (min)
	100	0	1
	200	30	2
	290	5	4
DETECTOR DE MASAS TRIPLE CUADRUPOLO	Fuente de Ionización		200°C
	Línea de Transferencia		300°C
	Modo de Ionización		MRM
	Tiempo de Escaneo		0.150 seg

Tabla 4. Condiciones instrumentales para la determinación de plaguicidas organofosforados.

Condiciones Instrumentales Organofosforados			
CROMATOGRAFO DE GASES	Flujo de la Columna		1mL/min
	Relación Split/Splitless		20
	Temperatura del Puerto de Inyección		250 °C
	Rampa de Temperatura Horno		
	Temperatura °C	Rate (°C/min)	Hold (min)
	80	0	0
	160	30	1
	250	6	1
300	30	1	
DETECTOR DE MASAS TRIPLE CUADRUPOLO	Fuente de Ionización		200°C
	Línea de Transferencia		200°C
	Modo de Ionización		MRM

4 RESULTADOS DE LA IMPLEMENTACIÓN Y VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS

4.1 PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS

El desarrollo del método analítico se inició identificando los compuestos mediante un análisis cualitativo para poder determinar el tiempo de retención y los iones característicos de cada analito. En la Tabla 5 se muestra la masa/carga del ion precursor y masa/carga del ion de referencia así como también la Energía de Colisión (CE) de los plaguicidas organoclorados.

Tabla 5. Masa/carga.

Masa/carga del Ion Target y Iones de Referencia y Celda de Colisión						
Compuesto	Ion Target		Iones de Referencia			
	m/z	CE	m/z	CE	m/z	CE
Hexaclorobenceno	283.80>248.80	24.00	283.80>213.80	28.00	283.80>176.90	38.00
Lindano	218.90>182.90	8.00	218.90>144.90	20.00	218.90>109.00	28.00
4,4'-Diclorobifenil	222.00>152.00	24.00	224.00>152.00	24.00	0.00>0.00	0.00
Heptaclor	271.80>236.90	20.00	271.80>117.00	32.00	271.80>201.90	38.00
Aldrin	262.90>193.00	28.00	262.90>203.00	26.00	262.90>191.00	34.00
Époxido de Heptacloro	352.80>262.90	14.00	352.80>281.90	12.00	352.80>316.90	10.00
cis-Clordano	372.80>263.90	28.00	372.80>336.80	10.00	372.80>265.90	22.00
trans-Clordano	372.80>263.90	28.00	372.80>336.80	10.00	372.80>265.90	22.00
Dieldrin	276.90>241.00	8.00	276.90>170.00	38.00	276.90>172.00	38.00
o,p'-DDT	235.00>165.00	24.00	235.00>199.00	16.00	235.00>149.00	40.00
Metoxicloro	227.10>169.10	24.00	227.10>212.10	14.00	227.10>141.10	28.00

La validación se realizó con tres concentraciones, punto bajo (0.01 µg/L), medio (0.06 µg/L) y alto (0.1 µg/L), para evaluar linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión y límites de confianza.

Los resultados de la validación se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 6. Validación del punto de baja concentración (0.01 µg/L).

Compuesto	Linealidad	Límite de Detección del Método (LDM) µg/L	Límite de Cuantificación del Método (LCM) µg/L	Exactitud del método %	Repetibilidad (precisión) CV %	Límite superior de confianza (LCS) %	Límite inferior de confianza (LCI) %
Lindano	0.99	0.002	0.015	98.57	3.83	99.89	97.25
Heptacloro	0.99	0.004	0.017	95.71	11.85	99.68	91.75
Epóxido de heptacloro	0.99	0.002	0.015	102.86	4.74	104.56	101.15
Cis-Clordano	0.99	0.004	0.018	98.57	7.0	100.98	96.16
Trans- Clordano	0.99	0.003	0.016	101.43	8.87	104.57	98.28
Dieldrín	0.99	0.004	0.019	91.43	11.69	95.17	87.69
DDT	0.99	0.002	0.016	101.43	8.87	104.57	98.28
Metoxicloro	0.99	0.002	0.016	104.29	5.13	106.15	102.42
Hexacloro Benceno	0.99	0.00	0.005	51.43	7.35	52.75	50.11
Aldrín	0.99	0.009	0.027	77.14	46.57	89.70	64.59
Criterios validación	$r^2 \geq 0.95$	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	04 - 272	≤ 20	-	-

Tabla 7. Validación del punto de concentración media (0.06 µg/L).

Compuesto	Linealidad	Límite de Detección del Método (LDM) µg/L	Límite de Cuantificación del Método (LCM) µg/L	Exactitud del método %	Repetibilidad (precisión) CV %	Límite superior de confianza (LCS) %	Límite inferior de confianza (LCI) %
Lindano	0.99	0.006	0.074	104.52	2.56	105.46	103.59
Heptacloro	0.99	0.019	0.099	99.29	5.96	101.36	97.22
Epóxido de heptacloro	0.99	0.005	0.075	104.29	2.42	105.17	103.40
Cis-Clordano	0.99	0.015	0.096	102.62	5.46	104.58	100.66
Trans- Clordano	0.99	0.008	0.078	10.14	2.78	103.14	101.15
Dieldrín	0.99	0.005	0.074	107.62	3.56	100.96	106.28
DDT	0.99	0.013	0.090	104.52	3.15	105.68	103.37
Metoxicloro	0.99	0.006	0.076	106.67	1.80	107.34	105.99
Hexacloro benceno	0.99	0.008	0.059	66.19	8.69	68.20	64.18
Aldrín	0.99	0.030	0.087	37.33	24.67	40.50	34.16
Criterios validación	$r^2 \geq 0.95$	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	04 - 272	≤ 20	-	-

ESTRATEGIAS ANALÍTICAS Y DE MONITOREO, PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y NO REGULADOS DE IMPORTANCIA SANITARIA Y AMBIENTAL EN AGUA (Primera etapa).

Tabla 8. Validación del punto de concentración alta (0.1 µg/L).

Compuesto	Linealidad	Límite de Detección del Método (LDM) µg/L	Límite de Cuantificación del Método (LCM) µg/L	Exactitud del método %	Repetibilidad (precisión) CV %	Límite superior de confianza (LCS) %	Límite inferior de confianza (LCI) %
Lindano	0.99	0.008	0.119	102.0	1.27	102.45	101.55
Heptacloro	0.99	0.011	0.130	104.57	2.70	105.59	103.59
Epóxido de heptacloro	0.99	0.012	0.129	102.86	2.06	103.60	102.12
Cis-Clordano	0.99	0.022	0.152	104.86	3.79	106.25	103.47
Trans- Clordano	0.99	0.002	0.108	103.57	1.09	103.97	103.18
Dieldrín	0.99	0.008	0.119	102.57	1.36	103.06	102.08
DDT	0.99	0.006	0.116	102.86	1.72	103.48	102.24
Metoxicloro	0.99	0.004	0.111	101.43	0.78	101.70	101.15
Hexacloro benceno	0.99	0.006	0.098	78.71	8.51	81.06	76.37
Aldrín	0.99	0.010	0.039	17.14	9.78	17.73	16.56
Criterios validación	$r^2 \geq 0.95$	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	04 - 272	≤ 20	-	-

La Tabla 6 a la Tabla 8, muestran los resultados obtenidos de la validación, el método es lineal en el intervalo de concentraciones de 0.01 µg/L, 0.06 µg/L y 0.1 µg/L con un coeficiente de correlación de 0.99.

La exactitud del método analítico también conocida como error sistemático o tendencia, corresponde a la diferencia entre el valor medio obtenido de una serie de resultados experimentales y el valor de referencia. Esta medida se puede expresar como el porcentaje de recuperación obtenido del análisis de muestras a las que se le adicionó concentraciones conocidas del analito a determinar.

Para los límites de detección se obtuvieron la mínima concentración que puede ser detectada no necesariamente tiene que ser cuantificada y para el límite de cuantificación obtenido es la menor concentración que puede determinarse con exactitud y precisión aceptable bajo las condiciones de operación establecidas.

Para la confirmación del método analítico se realizaron muestras reales, estas son las que se reciben en el laboratorio de Calidad del Agua. Los porcentajes de recuperación de las muestras fortificadas fueron: hexaclorobenceno 113.13 %, lindano 123.66 %, heptacloro 129.38 %, Aldrín 110.16 %, Epóxido de heptacloro 125.40 %; Cis-Clordano 110.51 %; Trans-Clordano 128.49 %; Dieldrín 119.62 %; DDT 116.81 % y Metoxicloro 107.81 % estos porcentajes cumplen con lo establecido en el procedimiento de control de calidad analítico del Laboratorio de Calidad del Agua.

4.2 PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS

El desarrollo del método analítico se inició identificando los compuestos mediante un análisis cualitativo para poder determinar el tiempo de retención y los iones característicos de cada analito. En la Tabla 9 se muestra los plaguicidas organofosforados su masa/carga del ion precursor y masa/carga del ion de referencia así como también la Energía de Colisión (CE).

Tabla 9. Masa/carga.

Compuesto	Masa/carga del Ion Target y Iones de Referencia y Celda de Colisión					
	Ion Target		Iones de Referencia			
	m/z	CE	m/z	CE	m/z	CE
Demeton-S	88.00>60.00	8.00	88.00>73.00	11.00	88.00>55.10	8.00
Diazinon	152.00>137.10	8.00	137.00>84.10	14.00	137.00>54.10	23.00
4,4'-Diclorobifenil	222.00>152.10	29.00	224.00>152.10	29.00	152.00>126.10	29.00
Disulfoton	88.00>60.00	8.00	89.00>61.10	8.00	88.00>73.00	11.00
Metil Paratión	263.00>109.00	14.00	125.00>79.00	8.00	109.00>79.00	11.00
Malatión	127.00>99.00	8.00	173.00>127.10	8.00	173.00>99.00	14.00
Paratión	291.00>109.00	14.00	109.00>81.00	11.00	291.00>137.10	8.00
Etión	153.00>125.00	5.00	153.00>97.00	11.00	231.00>129.00	23.00

La validación se realizó con tres concentraciones, punto bajo (0.08 µg/L), medio (0.6 µg/L) y alto (2 µg/L), para evaluar linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión y límites de confianza.

Tabla 10. Validación del punto de baja concentración (0.08 µg/L)

Compuesto	Linealidad	Límite de Detección del Método (LDM) µg/L	Límite de Cuantificación del Método (LCM) µg/L	Exactitud del método %	Repetibilidad (precisión) CV %	Límite superior de confianza (LCS) %	Límite inferior de confianza (LCI) %	Sesgo %
Demeton	0.99	0.097	0.246	22.68	125.38	32.62	12.74	77.32
Diazinon	0.99	0.009	0.101	103.39	3.10	104.51	102.27	3.39
Disulfoton	0.99	0.002	0.090	106.43	0.44	106.59	106.26	6.43
Metil Paratión	0.99	0.004	0.091	103.21	1.69	103.82	102.60	3.21
Malatión	0.99							
Paratión	0.99	0.202	0.512	47.68	124.72	68.47	26.89	52.32
Etión	0.99	0.260	0.621	35.36	170.78	56.47	14.25	64.64
Criterios validación	$r^2 \geq 0.95$	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	04 - 272	≤ 20	-	-	-

Tabla 11. Validación del punto de concentración media (0.6 µg/L).

Compuesto	Linealidad	Límite de Detección del Método (LDM) µg/L	Límite de Cuantificación del Método (LCM) µg/L	Exactitud del método %	Repetibilidad (precisión) CV %	Límite superior de confianza (LCS) %	Límite inferior de confianza (LCI) %	Sesgo %
Demeton	0.99							
Diazinon	0.99	0.115	0.806	91.74	6.14	93.71	89.77	8.26
Disulfoton	0.99							
Metil Paratión	0.99	0.047	0.594	79.88	4.32	81.09	78.67	20.12
Malatión	0.99	0.187	0.911	79.45	8.36	81.77	77.13	20.55
Paratión	0.99							
Etión	0.99	0.076	0.541	62.26	3.32	62.99	61.54	37.74
Criterios validación	$r^2 \geq 0.95$	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	04 - 272	≤ 20	-	-	-

Tabla 12. Validación del punto de concentración media (2.0 µg/L).

Compuesto	Linealidad	Límite de Detección del Método (LDM) µg/L	Límite de Cuantificación del Método (LCM) µg/L	Exactitud del método %	Repetibilidad (precisión) CV %	Límite superior de confianza (LCS) %	Límite inferior de confianza (LCI) %	Sesgo %
Demeton	0.99							
Diazinon	0.99	0.378	2.923	105.44	3.10	106.58	104.30	5.44
Disulfoton	0.99							
Metil Paratión	0.99	0.394	2.953	105.61	3.59	106.93	104.28	5.61
Malatión	0.99	0.165	2.469	105.33	1.58	105.91	104.75	5.33
Paratión	0.99	0.049	2.281	106.78	2.65	107.77	105.79	6.78
Etión	0.99							
Criterios validación	$r^2 \geq 0.95$	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	Satisfacer el requisito para el objetivo del método	04 - 272	≤ 20	-	-	-

La Tabla 10 a la Tabla 12, muestran los resultados obtenidos de la validación, el método es lineal en el intervalo de concentraciones de 0.08 µg/L, 0.6 µg/L y 2.0 µg/L con un coeficiente de correlación fueron de 0.99.

Para los plaguicidas organofosforados se utilizaron 2 tipos de cartuchos para la SPE, el C18 ec 3 ml/500 mg y el OASIS HBL 6cc/200 mg, los primeros son los que se muestran en las Tablas 10, 11 y 12.

Se observa que para la concentración baja para el malatión no presenta ninguna concentración; el demeton, disulfoton y paratión en concentraciones media no tiene respuesta; en concentraciones altas el demeton, disulfoton y etión no tienen respuesta, para estos analitos no fue posible calcular los datos de validación.

En lo que corresponda a la precisión del método para los analitos de demeton, paratión y etión no se estarían cumpliendo con los criterios de la validación.

Debido a que se presentaron estos problemas se realizó la SPE con el cartucho OASIS HBL para obtener mejores resultados y recuperaciones satisfactorias de los analitos, los resultados con este cartucho no fueron los ideales.

4.3 INTERFERENCIAS

Las interferencias se pueden agrupar en tres categorías: disolventes o reactivos, material de laboratorio y equipo.

Las interferencias relacionadas con el equipo se relacionan con las partes del cromatógrafo, que están en contacto directo con la muestra: gas acarreador, columnas y/o detector contaminado con compuestos extraídos de la matriz que causan respuesta en el detector. Las interferencias co-extraídas de las muestras pueden variar considerablemente.

Las interferencias más comunes es por ftalatos introducidos durante la preparación de la muestra proveniente de recipientes de plástico los que pueden ser extraídos durante el procesamiento de la muestra. Estas interferencias pueden ser minimizadas no permitiendo el contacto de las muestras con material de plástico y revisando los disolventes y reactivos para evitar la contaminación con este tipo de sustancias.

El material de vidrio utilizado para el análisis debe ser enjuagado tan pronto como sea posible, una vez realizado el análisis del disolvente que se utilizó. Después de esto, debe ser lavado con detergente neutro, enjuagado con agua caliente y agua desionizada.

4.4 PRECAUCIONES

Los plaguicidas son sustancias de una toxicidad alta por lo que se recomienda ajustarse estrictamente a los lineamientos del Manual de Seguridad e Higiene y recomendaciones de las agencias gubernamentales e internacionales enfocadas a los diferentes aspectos de higiene y seguridad laboral.

5 PROTOCOLO DE MUESTREO

El uso de plaguicidas es parte importante de los sistemas agrícolas y forestales de producción. Existen efectos no evaluados en la utilización de plaguicidas que han llevado a prohibir o restringir el uso de algunos compuestos considerados riesgosos. En efecto, el uso del DDT y de varios plaguicidas organoclorados ha ocasionado daños importantes en el medio ambiente y en las personas, originando la necesidad de monitorear constantemente diversos compartimentos ambientales (agua superficial, agua subterránea, suelo, sedimentos, aire, etc.). Con esto se previene que el inadecuado uso de los plaguicidas o alguna circunstancia no prevista desencadenen algún desequilibrio medio ambiental.

Es importante realizar un análisis de agua para evaluar las propiedades de una matriz, esto es, agua natural superficial o subterránea, agua residual doméstica o industrial, agua tratada y agua marina, cuyos resultados deben ser de alta calidad y confiabilidad, con base en esta información se toman importantes decisiones en materia de legislación, medidas de mitigación, control y protección del medio ambiente las cuales están presididas por normas y regulaciones de carácter oficial.

Las muestras recolectadas para los análisis deben ser relevantes para el sitio y objetivos del análisis y verdaderamente representativas, el muestreo es el aspecto más crítico de un programa de monitoreo.

El muestreo de plaguicidas requiere de un conocimiento adecuado del tipo de producto a monitorear o analizar, ya que los compuestos químicos tienen distintas propiedades que definirán el protocolo de muestreo.

Existen plaguicidas que son adsorbidos por materia orgánica y sedimentos, los cuales se distribuyen de distinta forma en la profundidad de un cuerpo de agua.

Debido a la gran variabilidad espacial de las concentraciones de los distintos plaguicidas en el medio, los valores obtenidos en un muestreo sólo son una aproximación a la realidad. Por lo tanto, el mayor o menor grado de certeza en la obtención de los datos colectados y su interpretación depende en gran medida de

un adecuado muestreo, de la recolección de la muestra y de la preservación de éstas.

El uso de materiales y equipos no apropiados puede ocasionar una disminución de la concentración o la transformación del plaguicida y por tanto, los resultados obtenidos no serán representativos de la concentración del producto existente en el ambiente.

Dada la importancia que tiene el proceso de muestreo y la preservación de las muestras, éstas deben coordinarse en base a un protocolo coherente y consistente con las normas establecidas en el país.

El presente protocolo de muestreo se ha desarrollado para plaguicidas organoclorados y organofosforados en agua y sedimento.

5.1 CONSIDERACIONES PARA LA COLECTA DE MUESTRAS

a) Objetivos del programa

Entender el propósito para el cual los datos serán colectados. Los objetivos del estudio ayudan a determinar la selección del sitio de muestreo, frecuencias, duración del muestreo, métodos de muestreos, análisis necesarios, tratamiento y manejo de las muestras.

b) Información preliminar

Antes de iniciar el estudio es primordial recopilar la información existente de estudios previos sobre la calidad del agua, datos hidrológicos y climatológicos. Este conocimiento permite conocer si las condiciones locales pueden influir o condicionar la presencia de plaguicidas en una u otra matriz ambiental.

c) Definir el grado de precisión

El grado de precisión determinará el número mínimo de muestras y permitirá afinar las técnicas de muestreo.

d) Tipo de análisis requeridos

Los procedimientos analíticos deben ser conocidos, ya que éstos entregan datos importantes para definir qué tipo de precauciones deben ser adoptadas al momento del muestreo y el manejo posterior de las muestras.

5.2 SITIOS DE MUESTREO

Al seleccionar un sitio es importante tomar en cuenta los objetivos iniciales del estudio, tipo de datos requeridos y métodos de muestreo a utilizar. En este punto se debe tener acceso y recopilar toda la información histórica disponible del sitio. Además, es importante considerar las características físicas del área a muestrear tales como tamaño y relieve, uso de la tierra, tributarios, características de escurrimiento superficial de laderas, geología, condiciones hidráulicas, clima, profundidad del agua y características de transporte de sedimentos del cuerpo de agua. Es muy importante para el caso de muestreo de plaguicidas el conocimiento o identificación de posibles fuentes de contaminación de punto y difusa existentes en el área de estudio.

La determinación de latitud y longitud es útil para identificar la ubicación del sitio de muestreo, tanto previamente, como posterior al muestreo en el caso de que se necesite su repetición, utilizando para esto mapas o también técnicas de posicionamiento global (GPS).

5.3 TIPOS DE MUESTREO

El tipo de muestreo dependerá de factores tales como la existencia de datos preliminares que indiquen la presencia de un problema específico, presencia de fuentes emisoras, o ausencia absoluta de datos que ameriten un muestreo exploratorio. Es importante considerar el rigor científico que se quiera alcanzar, dependiendo de estos factores se pueden definir al menos tres tipos de muestreo:

- muestreo aleatorio simple
- muestreo sistemático y,

- muestreo dirigido.

El muestreo aleatorio simple y el sistemático se basan en técnicas estadísticas elementales. En el primero las muestras son tomadas al azar sin considerar criterios temporales ni tampoco de localización o espaciales.

El muestreo sistemático es utilizado comúnmente para garantizar una completa cobertura de un área o de un determinado período de tiempo. Por lo tanto, en el muestreo sistemático no se tiene ningún juicio previo acerca del movimiento y de la distribución potencial de un determinado plaguicida.

El muestreo dirigido se basa en la experiencia y en el juicio de los profesionales encargados del estudio.

En general, en todo plan de muestreo los recursos son escasos y por lo tanto, se busca obtener la mayor representatividad en la presencia de plaguicidas al menor costo posible. En este caso, si se investiga la presencia de un plaguicida en particular se recomienda adoptar un sistema de muestreo dirigido.

5.4 TIPO DE MUESTRAS

En general las muestras pueden ser simples o compuestas. La muestra simple entrega información sobre la concentración de un determinado plaguicida en un punto y momento particular. La muestra compuesta en cambio se obtiene mezclando una serie de varias muestras tomadas en distintos momentos o frecuencias que se mezclan finalmente en un solo envase. Este tipo de muestras se aplica en los casos en que la muestra puede presentar mucha variabilidad de un momento a otro.

5.5 IMPLEMENTOS Y EQUIPOS NECESARIOS

Todo muestreo debe planificarse con anticipación. Antes de seleccionar los equipos para el muestreo, es necesario conocer sus limitaciones de manera de cumplir con los objetivos del estudio y los requerimientos de calidad de los datos. Verificar y probar en lo posible los equipos antes del muestreo.

La contaminación de las muestras es un aspecto relevante que debe prevenirse en cualquier protocolo de muestreo. Siempre existen riesgos potenciales de contaminación, los cuales deben ser reducidos a un mínimo consistente con el tipo de análisis que se requiere.

El uso de guantes por parte de los operadores debe considerarse una regla a seguir en cualquier muestreo de plaguicidas.

Posibles fuentes de contaminación incluyen, aquellas relacionadas con la manipulación de la muestra, como la contaminación con sedimento, compuestos tales como grasas o sedimentos que flotan en la superficie, y contacto con agentes externos a través de las manos de la persona que colecta las muestras.

El uso de bloqueadores solares o repelentes orgánicos de insectos son algunos posibles agentes que pudieran alterar la muestra.

5.6 COLECTA DE MUESTRAS

Antes del muestreo debe adherirse una etiqueta en la botella usando un marcador permanente. Incluya el nombre del muestreador, fecha, hora y sitio de muestreo. Se recomienda hacer este procedimiento antes del viaje al sitio del muestreo, ya que en la mayoría de las veces las muestras deben ser colectadas rápidamente y trasladarlas al laboratorio en forma inmediata. Se recomienda coleccionar la muestra directamente en el envase que se entregará al laboratorio.

5.6.1 Agua

En el cuerpo de agua, en el caso de un río, tomar la muestra en un punto medio de la corriente principal y donde la velocidad sea máxima. Evitar muestrear en sectores muy bajos, en orillas o agua detenida.

Utilizando guantes de látex, lave la botella varias veces usando la misma agua que se va a muestrear. Luego introducir la botella tapada a una profundidad intermedia entre la superficie y el fondo del lecho.

Mantener la boca del envase en contra de la corriente y sus manos alejadas del flujo, para evitar contaminar la muestra.

Una vez alcanzada la profundidad requerida sacar la tapa y llenar completamente con agua la botella, mantener la botella sumergida durante 30 segundos y tapar nuevamente.

Evitar golpear la botella con el fondo o con elementos del lecho del río que puedan remover sedimento y alterar el muestreo.

5.6.2 Sedimento

El sedimento es un material compuesto por organismos vivos, material inerte, materiales orgánicos e inorgánicos que varían en su composición física, química y biológica, que han sido transportados por el agua, hielo y viento y depositados en sistemas acuáticos. Las muestras de sedimentos son utilizadas para determinar la distribución de un determinado plaguicida en sistemas de agua superficial.

El análisis químico del sedimento para un determinado plaguicida, genera valiosa información acerca del transporte, cargas totales, cambios y temporal de un compuesto.

Se debe considerar el acceso al sitio de muestreo (bote, puente, acceso a pie, etc.). Son importantes algunas características del tipo de sedimento a muestrear tales como textura, contenido de materia orgánica y su grado de consolidación.

El conocimiento de las limitaciones del equipo a utilizar es importante, ya que si el tipo de material a muestrear es muy fino, un equipo determinado podría revolver más la muestra que otro.

Si el sedimento tiene un alto grado de consolidación deberá elegirse un equipo con ciertas características que permitan penetrar fácilmente hasta la profundidad que se requiera.

Existen básicamente dos tipos de muestreadores de sedimentos: muestreadores superficiales tipo pala (muestras revueltas) y en profundidad tipo barreno (muestras intactas).

El muestreo de sedimentos puede ser simple como el uso de una pequeña pala manual para coleccionar material desde un lecho de río a baja profundidad.

Si se requiere muestrear el sedimento de un cuerpo de agua de flujo permanente es recomendable elegir la época de menor flujo.

En el caso de aguas de flujo no permanente se deberá muestrear el sedimento inmediatamente después de un evento de lluvia, aquí se produce escurrimiento superficial.

Para muestrear sedimentos en cuerpos de mayor volumen de agua, se recomienda utilizar equipos de seguridad tales como: chalecos salvavidas, cables, boyas, etc.

Durante el muestreo de sedimentos se deben tomar una serie de precauciones para asegurar la buena calidad de las muestras. La aproximación de la persona al punto de muestreo debe realizarse siempre desde corriente abajo. Esto evita que la muestra se contamine con sedimento proveniente desde una zona distinta a la que se desea muestrear.

Considerar que la alteración del sedimento puede ser causada también por la presión y la resistencia a la fricción ejercida durante la penetración del muestreador.

5.6.3 Manejo y transporte de muestras

Debido a que los análisis de las muestras se realizan lejos del sitio de muestreo, es recomendable seguir ciertos protocolos para evitar alteraciones de ellas durante su transporte. Se recomienda, sellar bien la tapa de la botella para evitar derrames accidentales. Luego la botella se introduce en la hielera con hielo (4-5°C) para ser inmediatamente transportadas al laboratorio.

La muestra se debe procesar para extraer dentro de los 7 días después de que se realiza el muestreo.

Se recomienda introducir el envase que contiene la muestra en una bolsa de plástico para evitar derrames en caso de que la botella se rompa accidentalmente. No fumar durante el muestreo, durante la manipulación de la muestra y en su transporte al laboratorio.

Deben considerarse precauciones especiales, tales como el uso de bolsas de plástico con espacios de aire, o de otro material resistente a golpes cuando se requiera enviar las muestras a laboratorios ubicados en otra ciudad o región del país.

5.6.4 Recomendaciones finales

Un aspecto al que en general se le da poca importancia son las observaciones de terreno. Estas observaciones adquieren mucha relevancia especialmente cuando se trata de explicar resultados atípicos o tendencias de largo plazo que no son fácilmente deducibles solamente analizando los datos de laboratorio. Por lo tanto es de gran utilidad considerar algunas características que ayudan a explicar y complementar los resultados. Por ejemplo en el caso del agua, observar su color, claridad, y su olor. Importante es también el crecimiento excesivo de algas, presencia de espuma en la superficie, vegetación muerta, y peces enfermos o muertos.

Algunas observaciones adicionales tales como actividades de construcción o movimiento de tierras en los alrededores, actividades agrícolas o acuícolas pueden influir en los resultados.

Debido a que no siempre es fácil describir en forma adecuada las observaciones de terreno, se recomienda utilizar fotografías o videos manteniendo un riguroso orden y coherencia del número de la fotografía con las notas que se hacen en forma escrita.

Se debe tener siempre presente que el mayor costo de un programa de muestreo lo constituyen los análisis de laboratorio, por lo tanto el desarrollo de un buen plan o programa debe asegurar la buena calidad de las muestras, a través de una buena elección del sitio y un exhaustivo manejo y preservación de ellas. Esto evitará tener que repetir muestreos y análisis con un alto costo económico asociado.

En síntesis, el resultado de un buen análisis es producto también de un buen muestreo. Si el muestreo no se realiza de manera adecuada, el resultado del análisis de la muestra puede ser erróneo.

Debido a la gran variabilidad espacial de las concentraciones de los distintos plaguicidas en el medio, los valores obtenidos en un muestreo sólo son una aproximación a la realidad. Por lo tanto, el mayor o menor grado de certeza en la obtención de los datos colectados y su interpretación depende en gran medida de un adecuado muestreo, de la recolección de la muestra y de la preservación de éstas.

El uso de materiales y equipos no apropiados puede ocasionar una disminución de la concentración o la transformación del plaguicida y por tanto, los resultados obtenidos no serán representativos de la concentración del producto existente en el ambiente.

Dada la importancia que tiene el proceso de muestreo y la preservación de las muestras, éstas deben coordinarse en base a un protocolo coherente y consistente con las normas establecidas en el país.

6 CONCLUSIONES

✓ Se validaron 10 compuestos de plaguicidas organoclorados que son hexaclorobenceno, lindano, heptacloro, Aldrín, Epóxido de heptacloro; Cis-Clordano ; Trans-Clordano; Dieldrín; DDT y Metoxicloro, los cuales son lineales, exactos, precisos, confiables y reproducibles demostrando eficiencias de recuperación promedio de 80 a 110 % . Los compuestos organoclorados son normados se encuentran en la MODIFICACIÓN a la norma NOM-127-SSA1-1994 Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano.

✓ Se comprobó la aplicabilidad de este método en muestras reales y se obtuvieron porcentaje de recuperación de 100 ± 20 %, esto es, cumplen con los criterios de aceptación.

✓ Para los plaguicidas organofosforados en concentraciones bajas el malatión no presenta ninguna concentración; el demetón, disulfotón y Paratión en concentraciones media no tiene respuesta; en concentraciones altas el demetón, disulfotón y etión no tienen respuesta, para estos analitos no fue posible calcular los datos de validación. Se requiere realizar ensayos utilizando un SPE ideal para que puedan eluir todos los analitos.

✓ Para continuar con el desarrollo de la metodología de los plaguicidas organofosforados se está realizando una tesis de licenciatura con una alumna de la UPEMOR, título del trabajo *“Desarrollo y validación de un método de extracción en fase sólida para la determinación de plaguicidas organofosforados en agua sintética por cromatografía de gases-espectrometría de masas”*.

✓ Dada la importancia que se tiene en el proceso de muestreo y la preservación de las muestras, es importante coordinarse en base a un protocolo coherente y consistente con las normas establecidas en el país.

7 REFERENCIAS

1. Manual de Control de Calidad Analítico. Pruebas de desempeño-Confirmación del método. Fecha de edición 12/02/2016, Revisión 10, Clave CAGC7-06.
2. *US-EPA. METHOD 8270D. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) 2007.*
3. *US-EPA. METHOD 3510C. Separatory funnel liquid-liquid extraction. Revision 3. December 1996.*
4. *ISO 6468:1996. Calidad del agua. Determinación de ciertos insecticidas organoclorados, bifenilos policlorados y clorobenzenos. Método por cromatografía de gases con extracción líquido-líquido. Water quality. Determination of certain organochloride insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes. Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction.*
5. *US-EPA. METHOD 8000B. Determinative Chromatographic separations. Revision 2. December 1996.*
6. Manual de Control de Calidad Analítico. Validación de Métodos Analíticos. Fecha de edición 27/03/1996, Revisión 1, Clave CAGC7-01.
7. Manual de Control de Calidad Analítico. Plaguicidas organoclorados en agua Extracción en Fase Sólida. Fecha de edición 26/04/2017, Revisión 0, Clave CAQAOG6-19.
8. Hitoshi Kuma. 1985. Herramientas Estadísticas Básicas para el Mejoramiento de la Calidad.
9. Abir Kouzayha, Abdul Rahman Rabaa, Mohamad Al Iskandarani, Daniel Beh. 2012. Multiresidue Method for Determination of 67 Pesticides in Water Samples Using Solid-Phase Extraction with Centrifugation and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2012,3,257-265

10. Moeller, G., Gerardo Buelna. Contaminantes Emergentes. Su importancia, Retos y Perspectivas sobre la Medición. El Tratamiento y la eglamentación. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. INRS, CRIQ, AIDIS, RETAC. Noviembre 2012.
11. Becerril J. 2012. Optimización de metodologías analíticas para la determinación de contaminantes emergentes en aguas de abastecimiento y residuales. Universidad de Santiago de Compostela. Disponible desde internet en: <http://minerva.usc.es/handle/10347/6150>.
12. Secretaría de Salud. NOM-230-SSA1-2002. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que deben cumplir en los sistemas de abastecimientos públicos y privados durante el manejo de agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo.
13. Secretaría de Salud. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización,
14. El muestreo del agua. Toma y conservación de la muestra. [http://elaguapotable.com/El%20muestreo%20de%20los%20distintos%20tipos%20de%](http://elaguapotable.com/El%20muestreo%20de%20los%20distintos%20tipos%20de%20)
15. National Field Manual for the collection of water Quality data. USGS. Rev. 2006
16. Samuel Henao H. (1986). Plaguicidas Organofosforados y Carbamicos, Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud Organización Panamericana de la Salud Organización Mundial de la Salud, Metepec, México.