

MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS Y SU APLICACIÓN EN AGUAS SUPERFICIALES DE COLIMA Y GUANAJUATO

ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF PESTICIDES AND THEIR APPLICATION IN SURFACE WATERS OF COLIMA AND GUANAJUATO

Brian Arturo **Rodríguez-Aguilar**¹; Silvia G. **Ceballos-Magaña**²; Luis Francisco **Virgen-Campos**³ y Roberto **Muñiz-Valencia**⁴

Resumen

El uso de plaguicidas en la agricultura ha sido considerado a nivel mundial como una de las vías más importantes para el incremento de la producción agrícola; sin embargo, su uso ha venido acompañado de efectos secundarios, que representan un peligro para el ser humano y la biota. El objetivo de esta investigación fue el desarrollo de un método miniaturizado para la determinación de compuestos organoclorados en muestras de aguas superficiales del estado de Colima y municipio de Salamanca, Guanajuato. Se

desarrolló, validó y aplicó un método para la determinación de aldrín, endrín, dieldrín, heptacloro, lindano y dicloro difenil tricloroetano en muestras de agua superficial, utilizando la técnica de microextracción en fase sólida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Se obtuvieron muestras de dos estados de México, en el estado de Colima se realizaron dos muestreos, en octubre de 2012 y marzo de 2013, pertenecientes a la temporada de estiaje y lluvias en 25 sitios en los principales cuerpos de agua y escurrimientos del estado. En el municipio de Salamanca,

¹ Departamento de Ecología y Recursos Naturales. Centro Universitario de la Costa Sur. Universidad de Guadalajara. Independencia Nacional ·151, C.P. 48900, Autlán de Navarro, Jalisco, México.

² Facultad de Ciencias, Universidad de Colima. C/ Bernal Díaz del Castillo 340, C.P. 28450. Colima, México.

³ Secretaría de Salud del Estado de Colima, Avenida 20 de noviembre esquina Juárez. 28010. Colima, Colima, México.

⁴ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima, Carretera Colima-Coquimatlán km 9, 28400, Coquimatlán, Colima, México.

Guanajuato, se tomaron cuatro muestras en un solo muestreo, en octubre de 2012, sobre el río Lerma a su paso por la ciudad de Salamanca. Los resultados mostraron que el método desarrollado y validado fue exacto, preciso, sensible y de bajo costo para la cuantificación de lindano, heptacloro, aldrín, dieldrin y endrin, los cuales son de interés ambiental por sus características tóxicas. Asimismo, en las muestras del estado de Colima todos los plaguicidas se encontraron por debajo del límite de detección; sin embargo, fue posible determinar la presencia de triclosán, clorofenil pirrolidina, clorofenil metanona y epóxido de heptacloro. Mientras que en las muestras del río Lerma se detectó la concentración de los plaguicidas aldrín, lindano, heptacloro y dieldrin.

Palabras clave: contaminación de agua, cromatografía de gases, organoclorados.

Abstract

The use of pesticides in agriculture has been considered worldwide as one of the most important ways to increase agricultural production; however, its use has been accompanied by side effects, which represent a danger to humans and biota. The aim of this study was the development of a miniaturized method for the determination of organochlorine compounds in surface water samples from the states of Colima and the municipality of Salamanca, Guanajuato. A method for the determination of aldrin,

endrin, dieldrin, heptachlor, lindane and dichloro diphenyl trichloroethane in samples of surface water, using the solid phase microextraction technique and gas chromatography coupled to spectrometry of masses was developed, validated and applied. Samples were obtained from two states of Mexico, in the state of Colima two samplings were carried out, in October 2012 and March 2013, belonging to the dry and wet season in 25 sites in the main bodies of water and runoff in the state. In the municipality of Salamanca, Guanajuato, four samples were taken in a single sampling, in October 2012, on the Lerma River as it passed through the city of Salamanca. The results show that the developed and validated method was accurate, precise, sensitive and inexpensive for the quantification of lindane, heptachlor, aldrin, dieldrin and endrin, which are of environmental interest due to their toxic characteristics. Likewise, in the samples from the state of Colima, all pesticides were found below the detection limit; however, the presence of triclosan, chlorophenyl pyrrolidine, chlorophenyl methanone, and heptachlor epoxide could be determined. While in the Lerma river samples, the concentration of the pesticides aldrin, lindane, heptachlor and dieldrin was detected.

Key words: water pollution, gas chromatography, organochlorine.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos organoclorados (OCs) fueron histórica e intensivamente utilizados desde finales del siglo XIX, con el fin de aumentar la producción agrícola mundial a través del control de plagas (Albert y Viveros, 2018). El uso de agroquímicos sintéticos, como los OCs, se incrementó a partir de una campaña dirigida por centros de investigación agrícolas internacionales, llamada la Revolución Verde (1960-1990), con el fin de modernizar la agricultura en los países en vías de desarrollo. La Revolución Verde provocó que grandes

corporaciones monopolizaran los mercados de semillas junto con los insumos necesarios para la agricultura, como plaguicidas y fertilizantes (Lappé *et al.*, 1998; Albert, 2005; Sharma y Singhvi, 2017). Los OCs son considerados altamente persistentes y acumulables en los tejidos de los organismos. Además, tienen la característica de ser transportados grandes distancias de la fuente de liberación, y aunado con los ineficientes métodos de aplicación, han logrado contaminar la mayor parte de los ecosistemas (Hernández-Romero, 2004; Rendón-von Osten *et al.*, 2005).

A pesar de los beneficios que inicialmente brindó el uso de estos plaguicidas, no pasó mucho tiempo para conocerse los efectos secundarios, generalmente nocivos, sobre el medio ambiente y la salud humana (Mansour, 2004). La capacidad de estos compuestos de bioacumularse y persistir en el medio ambiente son algunos de los motivos por los cuales su uso se encuentre en algunos casos restringidos o prohibidos, de acuerdo con el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes del cual forma parte México (SEMARNAT, 2007; Kuranchie-Mensah *et al.*, 2012).

La presencia de los residuos de plaguicidas en las aguas superficiales es un aspecto sustancial que afecta su sostenibilidad, ya que el agua es un recurso importante en la calidad del medio ambiente y en el desarrollo de los seres humanos (Aydinalp y Porca, 2004). El agua es utilizada para diferentes actividades del ser humano, para procesos industriales, agricultura, uso recreativo y doméstico, sin embargo, también es utilizada por los diferentes organismos vivos que habitan en los ecosistemas acuáticos. De acuerdo con lo anterior, la contaminación de las aguas superficiales por plaguicidas no solo compromete la calidad y cantidad de agua que está disponible para las actividades que desarrollan los seres humanos, sino también la calidad del hábitat, el desarrollo y sobrevivencia de especies relacionadas con los ecosistemas acuáticos (Thuy *et al.*, 2012; Stehle y Schulz, 2015).

El actual panorama de cambio climático es poco alentador sobre las concentraciones y efectos de los plaguicidas en los ecosistemas acuáticos, las modificaciones en las condiciones físicas y químicas de un ecosistema debido al cambio climático, como alteraciones en la temperatura, en el régimen de lluvias, intensidad y frecuencia de eventos hidrometeorológicos y el aumento de la salinidad de los cuerpos de agua, alteran la distribución y los efectos de los plaguicidas en un ecosistema (Noyes *et al.*, 2009). Por lo tanto, es sustancial contar con técnicas de monitoreo ambiental que permita determinar de manera fiable las concentraciones de plaguicidas en aguas superficiales, en este sentido el desarrollo de métodos analíticos para la determinación de plaguicidas procura que los métodos sean cada vez más rápidos y selectivos, con mejor relación costo-beneficio, mayor reducción de interferencias, menor uso de solventes y mayor

sensibilidad a niveles trazas (Chu *et al.*, 2005; Pereira-Dos Anjos y De Andrade, 2015).

A nivel mundial se tiene registro de aproximadamente 6,400 ingredientes activos para el control de plagas, no obstante la combinación entre estos ingredientes activos y otros aditivos provoca que la cantidad de los productos comerciales sea por lo menos 15 veces mayor a la cantidad de ingredientes activos registrados (PAN, 2019). Estimaciones de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés), el consumo de los principales plaguicidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas y bactericidas) en México hubo un incremento de aproximadamente 60% durante el periodo 2000 – 2014 (FAO-STAT, 2016). México representa el tercer mercado más importante en América Latina, solo después de Brasil y Argentina. Del total de plaguicidas que se encuentran autorizados en México, aproximadamente 140 de ellos se encuentran prohibidos o no autorizados en otros países; y de estos, 65 son considerados como altamente tóxicos de acuerdo con los criterios establecidos por la FAO y la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Bejarano-González, 2017).

La contaminación de las aguas superficiales provocada por plaguicidas ha sido bien documentada en todo el mundo y constituyen un problema importante que da lugar a preocupaciones a escala mundial, nacional, regional y local, por lo que la presencia de los plaguicidas es un tema de gran interés ambiental y de salud pública (Konstantinou *et al.*, 2006). Lo anterior debido a que los residuos de estos plaguicidas se mantienen presentes en las aguas superficiales, lo que aumenta el tiempo y las ocasiones en las cuales los seres vivos se mantienen expuestos a las concentraciones y efectos de estos compuestos, principalmente por la ingesta de alimento contaminado y el contacto o ingesta de con agua contaminada (Bolognesi, 2003; De Gerónimo *et al.*, 2014; Yadav *et al.*, 2015).

El estado de Colima se localiza al occidente de México, y cuenta con una extensión de 5,627 km². La agricultura es considerada una de las actividades productivas estratégicas para el desarrollo del estado, los municipios Tecomán, Armería, Manzanillo e Ixtlahuacán es donde se concentra la mayor actividad agrícola, los principales cultivos son limón, coco, plátano y tamarindo. Mientras que en los otros municipios (Comala, Colima, Coquimatlán, Minatitlán, Villa de Álvarez y Cuauhtémoc) principalmente se cultiva maíz, caña de azúcar, ajonjolí, arroz, chile verde y jitomate, siendo la caña de azúcar la de mayor remuneración económica (Universidad de Colima, 2010; INEGI, 2017). Por otro lado, el municipio de Salamanca se ubica en la porción sur oriental del estado de Guanajuato, cuenta con una extensión de 1,683 km². Las áreas urbanas del municipio presentan desarrollo industrial, mientras que sus colindancias son de uso pecuario y agroindustrial (Mejía *et al.*, 2001). El río Lerma que atraviesa la

ciudad de Salamanca es considerado como uno de los ríos más contaminados de México, debido a descargas pecuarias, agrícolas, domésticas e industriales (Escobar, 2006). El objetivo de la presente investigación fue el desarrollo de un método miniaturizado para la determinación de compuestos organoclorados (OCs) en muestras de agua superficiales del estado de Colima y municipio de Salamanca, Guanajuato.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos y Materiales

Se utilizaron estándares para heptacloro, lindano, dieldrín, endrín, Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT) y butilhidroxitolueno (BHT), todos comprados en Sigma-Aldrich y con pureza mayor a 97%. Asimismo, se utilizaron solventes como extractantes grado HPLC, acetonitrilo (AcN) y metanol (MeOH), de J.T. Baker. Como reactivos, también se usó agua ultrapura Mili-Q de Millipore y cloruro de potasio (KCl) grado analítico de Jalmek.

En el caso de los materiales, se utilizó una fibra de MicroExtracción en Fase Sólida (SPME, por sus siglas en inglés), PDMS/DVB 65 μm , color azul y un soporte manual para fibra de SPME, ambos marca Sigma-Aldrich. Una columna cromatográfica VF-5MS (30m x 0.25mm x 0.25 μm) marca Varian, filtros de nylon 0.45 μm marca Whatman, viales de 2 mL marca Waters, y micropipetas de volumen variable marca Eppendorf.

Equipos y Software

El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases (GC, por sus siglas en inglés) modelo 3900 acoplado a un detector de espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés) modelo 2100T ambos marca Varian, balanza analítica P2251 Sartorius, vórtex Genie 2 G-560 ThermoFisher Scientific, y parrilla con calentamiento y agitación controlada marca ThermoFisher Scientific. Para la adquisición y análisis estadístico de los datos se utilizó el Software Sistema control versión 6.9, marca Varian.

Validación

La validación del método propuesto se llevó cabo de acuerdo con lo establecido por The Commission of European-Communities 2002/657/EC para métodos cuantitativos de análisis (UE, 2002). Con este propósito, se determinaron ocho parámetros de rendimiento bajo el enfoque convencional de validación: selectividad, enfocándose a la comparación de cromatogramas y fragmentogramas de estándares, muestras añadidas y blanco; rango lineal, se determinó identificando el rango de concentración hasta obtener una incertidumbre aceptable; linealidad, utilizándose curvas de calibración; el límite de detección y de cuantificación, se calcularon a través de fórmulas que se describen posteriormente; la robustez, fue evaluada mediante la prueba de Youden; la exactitud, se determinó en condiciones de repetibilidad y se reporta para cada compuesto como porcentaje de recuperación; y precisión, se evaluó tomando en cuenta el porcentaje del coeficiente de variación en repetibilidad y reproducibilidad intradía.

Toma y preparación de muestras de agua

Se recolectarán muestras de 500 mL cada una en recipientes de plástico previamente lavados con una solución de ácido nítrico (1:1, v/v) considerando medidas de precaución para evitar la contaminación. Las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4 °C hasta el momento de procesarlas.

Como pretratamiento de la muestra se realizó una filtración para eliminar la mayor parte del sedimento en suspensión. Posteriormente, se obtuvo una alícuota de 200 mL y se agregaron 5 g de KCl, para facilitar la saturación de la fibra y extracción de los compuestos volátiles. Previo al proceso de extracción se adicionó un patrón interno BHT a una concentración de 0.08 µg/mL. La extracción de los compuestos se realizó mediante la técnica miniaturizada de SPME. Se realizó inmersión directa de la fibra durante 1 hora a 500 rpm, a 25 °C. Una vez terminado el tiempo de extracción la fibra es retirada de la muestra e inmediatamente se inserta en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases para iniciar con el análisis.

Análisis de muestra

Par el análisis de los plaguicidas organoclorados lindano, heptacloro, aldrin, dieldrin, endrin y DDT, se utilizaron las condiciones de separación y la detección previamente optimizada y validadas (Tabla 1). La identificación y cuantificación de los plaguicidas se realizó mediante regresión lineal, al graficar el área obtenida de la señal de cada analito obteniendo la recta de calibrado $y=mx+b$ utilizando BHT como patrón interno. La detección de los analitos en el GC/MS se realizó en modo monitoreo de ion selectivo (SIM, por sus siglas en inglés) y el tiempo de análisis fue de 15 min por muestra.

Tabla 1. Condiciones cromatográficas de separación y detección de plaguicidas organoclorados en muestras de agua superficial

Separación cromatográfica		
Inyección de la fibra	Sin división de flujo durante 2 minutos	
Temperatura del inyector	220 °C	
Flujo de Helio	1 mL/min	
Gradiente de temperatura	130 °C (2 min) → 40 °C/min → 250 °C (10 min)	
Detección por espectrometría de masas		
Impacto electrónico	70 eV	
Barrido de masa/carga (m/z)	40-390	
Temperatura del detector	210 °C	
Compuesto	Iones detectados	Tiempo de detección (min)
BHT (patrón interno)	220 m/z	4.4
lindano	219, 183 m/z	5.7
heptacloro	372, 337 m/z	6.3
aldrín	293, 263 m/z	6.6
dieldrín	345, 277 m/z	7.8
endrín	348, 317 m/z	8.1
DDT	282, 235 m/z	8.9

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Método de separación y detección

El análisis de los plaguicidas se llevó a cabo mediante la optimización de un gradiente de temperatura, el cual inició con una rampa suave para que los compuestos se separaran completamente (resolución a línea base). A partir de esta separación se ajustó la isoterma inicial hasta los 2 min y posteriormente se utilizó una rampa de razón de 40 °C/min para que permitiera la elución a línea base de los compuestos, hasta alcanzar una temperatura de 250 °C durante 10 min. Lo anterior se obtuvo con el ensayo de distintas condiciones (isotermas y gradientes de temperatura), obteniendo las condiciones óptimas con base al tiempo de análisis y resolución de picos cromatográficos.

Las condiciones de detección se eligieron con base a un compromiso entre selectividad y sensibilidad de los analitos. Para la cuantificación se utilizó la detección de iones previamente seleccionados para cada uno de los analitos (Tabla 1). Se tomaron los iones más abundantes y representativos para cada compuesto con base a su fragmentograma. La identificación de los plaguicidas se estableció un cribado de 39 a 390 masa/carga (m/z) (Figura 1).

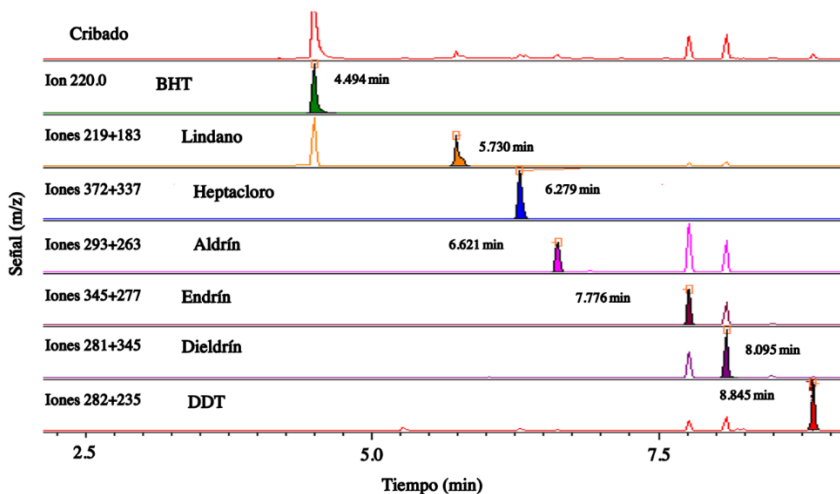


Figura 1. Cromatograma adquirido bajo las condiciones finales de separación y detección para cada uno de los analitos.

Validación

La evaluación de la selectividad del método consistió en la comparación de cromatogramas y fragmentogramas entre estándares, muestras añadidas y blanco utilizando las condiciones descritas en la metodología. En general, no existe interferencia de la matriz en ninguno de los analitos de interés por lo tanto el procedimiento utilizado para la preparación de muestra es adecuado para el análisis de plaguicidas en muestras de agua (Figura 2).

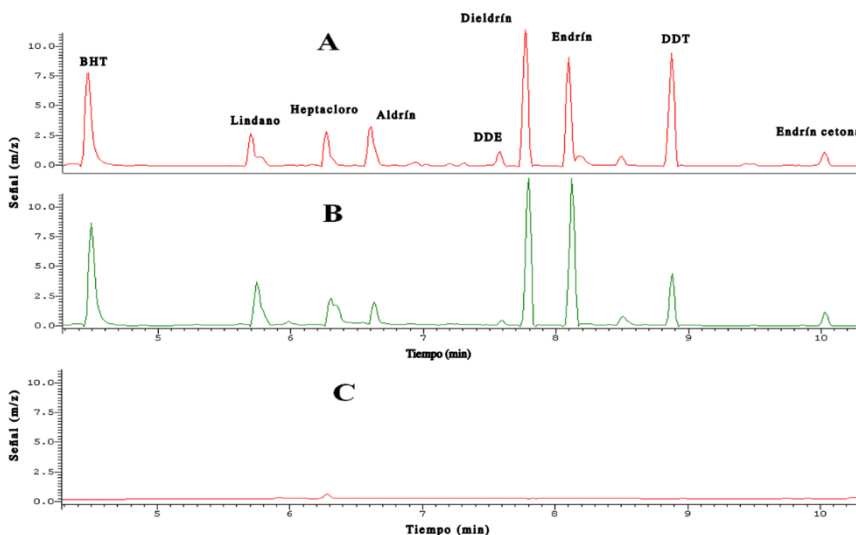


Figura 2. Selectividad de cromatogramas. A) cromatograma con estándares; B) cromatograma con muestras fortificada; C) cromatograma sin muestras ni estándares blanco.

Se evaluaron otros parámetros para la validación del método, como la linealidad la cual se calculó mediante curvas de calibración usando cinco concentraciones por triplicado utilizando el método del patrón interno. Las concentraciones empleadas para la calibración fueron 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Una vez adquirido el cromatograma se integró cada compuesto y se dividió entre el área del patrón interno utilizándose los datos generados para construir dichas curvas de calibración (Tabla 2). Los resultados de linealidad en todos los casos son del 0.99. La sensibilidad se evaluó a partir de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC), los rangos encontrados son de 0.1-0.61 $\mu\text{g}/\text{L}$ y 0.027 -1.66 $\mu\text{g}/\text{L}$ respectivamente; siendo el DDT es el compuesto con mayor sensibilidad con el método propuesto. La precisión se calculó a tres niveles

(10, 15 y 20 µg/L) dentro del rango lineal de los compuestos, el valor más alto fue de 25% para el lindano a la concentración baja y heptacloro para la concentración intermedia. También se evaluó la exactitud del método a partir de ensayos de recuperación, las cuales son mayores del 95% excepto para el DDT la cual se encontró de 38.9%. Con base a los criterios de aceptación el método es sensible para todos los plaguicidas, preciso para DDT, aldrín, dieldrín, endrín y a niveles mayores de 20 µg/L para lindano y heptacloro a los criterios de aceptación. Finalmente es exacto para todos los plaguicidas excepto DDT.

Tabla 2. Resultados de cada uno de los parámetros de validación del procedimiento analítico

Analito	Sensibilidad		Precisión (% coeficiente de variación)			Exactitud %Rec ³	y=mx+b		Linealidad r
	LD ¹ (µg/L)	LC ² (µg/L)	10 µg/L	15 µg/L	20 µg/L		m	b	
Lindano	0.42	1.12	25	17	12	99.3	0.029	0.029 3	0.99
Heptacloro	0.26	0.74	22	25	17	100	0.005	0.010 4	0.99
Aldrín	0.61	1.66	10	22	11	100	0.007	0.025 5	0.99
Dieldrín	0.27	0.74	17	16	20	95.4	0.022	0.014 7	0.99
Endrín	0.43	1.19	18	15	14	99	0.019	0.043 7	0.99
DDT	0.1	0.27	27	12	12	38.4	0.092	0.090 4	0.99

¹ LD = Límite de detección; ² LC = Límite de cuantificación; ³ %Rec = Porcentaje de recuperación de los analitos.

Finalmente se evaluó el parámetro de robustez, a través de la prueba de Youden, la cual se recomienda para evaluar el efecto en la precisión del método al realizar pequeños cambios en las condiciones de preparación de muestra. Dicha prueba, consistió en variar siete factores (letras A-G) en un valor alto y bajo respecto a lo usado en el método de análisis. Los resultados se nombran con las

letras S, T, U, V, W, X, Y y Z. El cálculo se realizó conforme a la siguiente fórmula.

$$S_{Di} = \sqrt{2 \times \sum \left(\frac{Di^2}{7} \right)}$$

Dónde:

Di , es la diferencia de cada factor; y S_{Di} , es la desviación estándar de las diferencias.

La prueba de Youden para la evaluación del parámetro de robustez del método analítico propuesto consistió en ocho experimentos. Las variables evaluadas fueron operador, cantidad de sal añadida, temperatura de extracción, agitación, tiempo de extracción, tiempo y temperatura del inyector. Cada variable se ensayó en un nivel alto y bajo, en este sentido las letras mayúsculas representan los valores altos y las minúsculas los valores bajos (Tabla 3). Una vez realizados los experimentos se obtuvieron las diferencias entre cada uno de los experimentos. Los resultados indican que los factores que más influyen en el análisis en orden ascendente son: cantidad de KCl, tiempo de extracción y tiempo de inyección.

Tabla 3. Variables evaluadas a través de la prueba de Youden como parámetro para determinar la robustez del método analítico. Resultado de la prueba de Youden de Di y SDi

CONDICIÓN VARIABLE				ANÁLISIS								DIFERENCIAS
Tipo	Clave	Valor Alto	Valor Bajo	1	2	3	4	5	6	7	8	Di
Operador	A,a	2	1	A	A	A	A	a	a	a	a	1.24
KCl (g)	B,b	10	2	B	B	b	b	B	B	b	b	21.68
Temperatura de extracción (°C)	C,c	50	30	C	c	C	c	C	c	C	c	12.82
Agitación (rpm)	D,d	75	25	D	D	d	d	d	d	D	D	4.73
Tiempo de extracción (min)	E,e	70	50	E	e	E	e	E	E	e	E	16.84
Temperatura de inyector (°C)	F,f	250	210	F	f	f	F	f	f	f	F	9.15

Tiempo de inyección (min)	G,g	3	1	G	g	g	G	g	G	G	g	16.55
RESULTADOS				S	T	U	V	W	X	Y	Z	SDi 19.26

El método descrito se validó para la cuantificación de siete plaguicidas organoclorados en muestras de agua superficial de acuerdo con la guía de validación establecido por The Commission of European-Communities 2002/657/EC para métodos cuantitativos de análisis (UE, 2002). Aplicando una técnica miniaturizada de preparación de muestra, como es la SPME, se pueden extraer compuestos volátiles de manera satisfactoria utilizando una baja cantidad de insumos, con respecto a las técnicas básicas de extracción. Asimismo, las fibras para extracción se pueden reutilizar hasta 100 veces con resultados aceptables. Sin embargo, es importante cuidar las variables que en la prueba de Youden resultaron más sensibles a la precisión del método.

En este sentido, es necesario mantener un continuo desarrollo de métodos analíticos validados enfocados a la determinación de plaguicidas y sus productos de degradación, orientados principalmente a los ingredientes activos con mayor uso y toxicidad. Los cuales permitan la oportuna detección y óptima evaluación de la condición de un cuerpo de agua para evitar desequilibrios ecológicos y mitigar enfermedades a largo plazo en los seres humanos por consumo de alimento o agua contaminada (Maloschik *et al.*, 2007; Darko *et al.*, 2008).

Aplicación en muestras reales

El método propuesto se aplicó a 25 muestras de agua superficial. Los sitios de muestreo fueron elegidos en colaboración con la Comisión Nacional del Agua del estado de Colima, dichos sitios forman parte de la red de monitoreo de dicha institución y se ubican dentro de las principales zonas agrícolas de estado (Figura 3). Se realizaron dos muestreos, uno durante la temporada de lluvias y otro en la de estiaje, durante los meses de octubre de 2012 y marzo de 2013, respectivamente. Y cuatro sitios de muestreo sobre el río Lerma en el municipio de Salamanca, Guanajuato, se determinaron los cuales se muestrearon en una sola ocasión en octubre de 2012 (Figura 4).

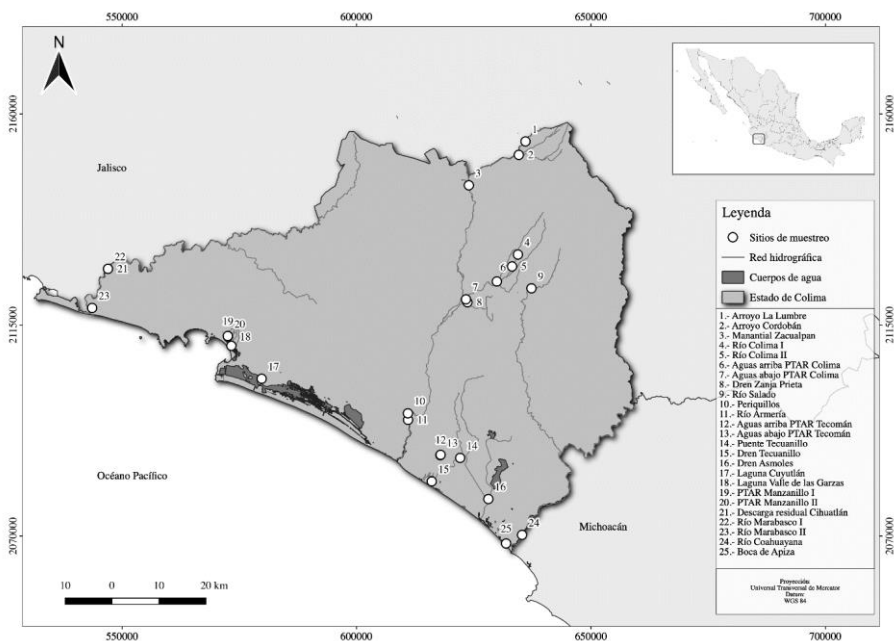


Figura 3. Sitios de muestreo ubicados en el estado de Colima.

En los dos muestreos realizados dentro del estado de Colima, todos los compuestos se encontraron por debajo del límite de detección. Posteriormente, se llevó a cabo los análisis cualitativos de las 50 muestras tomadas durante ambos muestreos. A diferencia del análisis cuantitativo, en este se realizó una revisión detallada de cada pico presente en los cromatogramas. Por lo tanto, en este análisis se comparó el patrón de fragmentación de cada pico obtenido de la muestra contra el patrón de fragmentación de la librería NIST del espectrómetro de masas.

Se obtuvo como resultado la detección de cuatro diferentes compuestos; triclosán, epóxido de heptacloro, clorofenil metanona y clorofenil pirrolidina. En el caso del triclosán, un derivado del fenol, se detectó únicamente en la muestra tomada en el río Marabasco sobre el puente de Cihuatlán (sitio 22), el cual representa la división entre los estados de Colima y Jalisco, en el sitio se pudieron observar campos agrícolas adyacentes al cauce del río y descargas domésticas hacia el río. Dicho compuesto, es uno de los más empleados como agente antibacteriano; generalmente es usado en productos domésticos como jabones, pasta dental, desinfectantes de heridas, desodorantes, entre otros. El triclosán, tiene características insolubles en aguas; por lo que suele comportarse como lipofílico y es considerado como un disruptor endócrino potencial. La presencia de este compuesto en el medio acuático puede estar relacionada a su fuerte

sorción a la materia orgánica, a amplio uso y a su alta persistencia ambiental (Montaserie y Forbes, 2016; Wang *et al.*, 2017).

Asimismo, se detectó la presencia del epóxido de heptacloro en el dren Asmoles (sitio 16), ubicado en el municipio de Tecomán, Colima; el cual forma parte de un sistema de drenes para el riego de campos agrícolas. Este compuesto es el producto de la degradación del heptacloro; es considerado como un compuesto más persistente y tóxico que el compuesto padre. Cabe señalar, que poco se conoce con respecto a los efectos que dicho compuesto puede provocar en los seres humanos; en el caso de la fauna, puede llegar a producir daños en el hígado y en el sistema nervioso. Sin embargo, se menciona que su presencia puede inducir a diversas enfermedades crónicas; tales como tumores hepáticos (Prado *et al.*, 2009; Purnomo *et al.*, 2013).

Por su parte, el clorofenil metanona o también conocido como clorobenzofenona (CAS 1016-78-0), se detectó en 32 muestras de las 52 obtenidas en ambos muestreos. Aún se desconoce mucho los efectos que puede llegar a provocar este compuesto tanto en seres humanos como en la biota. Sin embargo, se conoce que este químico puede provocar irritaciones cutáneas, oculares e irritaciones de las vías respiratorias (Sigma-Aldrich, 2012; TCI América, 2016). En el caso del clorofenil pirrolidina, se detectó en las muestras tomadas en el río Marabasco y en la descarga de planta de tratamiento del Manzanillo (sitio 22 y 20, respectivamente); estos sitios representan puntos de contaminación por descargas domésticas y agrícolas. Con respecto a las propiedades de este compuesto, aún se desconoce la mayor parte de sus características y los efectos que puede provocar al ser humano y a la biota.

Los resultados de las muestras del río Lerma en Salamanca mostraron la presencia de cuatro plaguicidas, siendo aldrín y lindano los que se detectaron con mayor frecuencia, el plaguicida endrín se encontró en todas las muestras por debajo de los límites de detección. Mientras que el heptacloro fue el plaguicida que se detectó a mayor concentración (Tabla 4). Estos sitios de muestreo se encuentran ubicados cerca de las instalaciones abandonadas de una fábrica de plaguicidas sintéticos, principalmente organoclorados y organofosforados. Dichas instalaciones contaban, durante el año que se realizó el estudio, con un pasivo ambiental de por lo menos 70,000 toneladas de residuos de estos plaguicidas (Cruz-Méndez *et al.*, 2019). Aunque los plaguicidas pueden ser movilizados y contaminar cuerpos de agua lejos de su punto de aplicación, los pasivos ambientales de la antigua fábrica de plaguicidas en Salamanca deben de ser considerados como una fuente puntual de contaminación química hacia el río Lerma (Sánchez-Benavides, 2019).

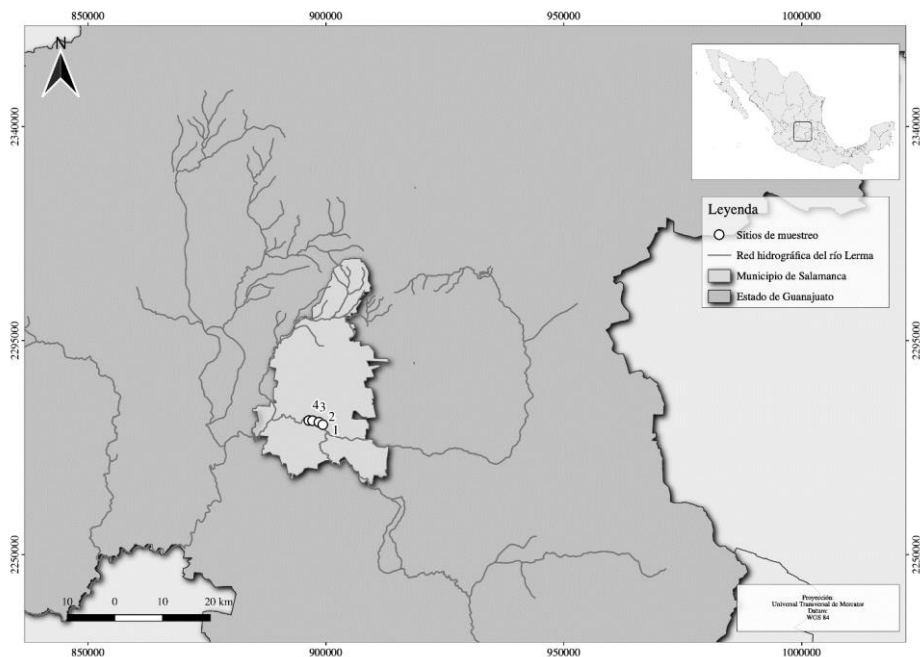


Figura 4. Sitios de muestreo ubicados en Salamanca, Guanajuato.

Tabla 4. Resultados del análisis cromatográfico de plaguicidas en las muestras de agua obtenidas del río Lerma en la ciudad de Salamanca, Gto.

Analitos	Sitios de muestreo			
	1	2	3	4
Aldrín	1.5 µg/mL	<LD	<LD	0.5 µg/mL
Dieldrín	<LD	<LD	<LD	0.3 µg/mL
Endrín	<LD	<LD	<LD	<LD
Lindano	3 µg/mL	<LD	<LD	0.7 µg/mL
Heptacloro	<LD	4.2 µg/mL	<LD	<LD

CONCLUSIÓN

El método validado para el análisis de plaguicidas organoclorados de mayor interés ambiental y de salud mediante de SPME-GC-MS es sensible, robusto, preciso, exacto y de bajo costo. Se detectó la presencia de cuatro plaguicidas en las muestras de agua superficial de Colima fuera de los analitos en interés, siendo uno de ellos el principal producto de degradación del heptacloro. Asimismo, se logró cuantificar cuatro plaguicidas organoclorados en el río Lerma en la ciudad de Salamanca, Gto. Cabe señalar que, pese a que los plaguicidas en análisis se encuentran prohibidos o restringidos por el Convenio de Estocolmo, sus características tóxicas provocan que éstos se mantengan presentes en los ecosistemas.

La presencia de plaguicidas y productos de degradación en las aguas superficiales de los estados de Colima y Guanajuato afecta la sostenibilidad del recurso. La disminución en la calidad del agua altera el hábitat de las especies, afectando principalmente su desarrollo y sobrevivencia, además que contribuye al deterioro ambiental y del mismo modo afecta la salud y las actividades que realizan los seres humanos relacionadas con este recurso, como la producción de alimentos. Por lo tanto, la calidad del agua se encuentra fuertemente ligada al desarrollo económico, social y ambiental, por lo que se deben de tomar medidas basadas en un enfoque integral hacia un uso racional de los plaguicidas, lo cual contribuya a la disminución de sus residuos en los ecosistemas.

LITERATURA CITADA

- Albert, L.A. (2005). Panorama de los plaguicidas en México. *7º Congreso de Actualización en Toxicología Clínica*. México. Pp 16.
- Albert, L.A., y Viveros, R.A. (2018). Plaguicidas y salud. *IMPRIME*. Xalapa, Veracruz, México.
- Aydinalp, C., y Porca, M.M. (2004). The effects of pesticides in water resources. *Journal Central European Agriculture*, 5, 5-12.
- Bejarano-González, F. (2017). Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México. 1ª Edición. Estado de México. *Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A.C.* México. Pp 351.
- Bolognesi, C. (2003). Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. *Reviews in Mutation Research*, 543, 251-272.

- Chu, X.G., Hu, X.Z., y Yao, H.Y. (2005). Determination of 266 pesticide residues in apple juice by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass selective detection. *Journal of Chromatography A*, 1063, 201-210.
- Cruz-Méndez, A.S., Ortega-Ramírez, E., Lucho-Constantino, C., y Beltrán-Hernández, R.I. (2019). Un ejemplo de *mala praxis* Ambiental: Tekchem en Salamanca, Gto. *Boletín Científico del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería*, 13, 17-19.
- Darko, G., Akoto, O., y Oppong, C. (2008). Persistent organochlorine pesticide residues in fish, sediments and water from Lake Bosomtwi, Ghana. *Chemosphere*, 72, 21-24.
- De Gerónimo, E., Aparicio, V.C., Bárbaro, S., Portocarrero, R., Jaime, S., y Costa, J.L. (2014). Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*, 107, 423-431.
- Escobar, B. (2006). La cuenca Lerma-Chapala El agua de la discordia. *Gestión y Política Pública*, 15, 369-392.
- FAO-STAT (FAO-Dirección de Estadística). (2016). Insumos. Consumo de Plaguicidas en país seleccionado. Recuperado de: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>, consultado el 15 de febrero de 2017.
- Hernández-Romero, A., Tovilla-Hernández, C., Malo, E.A., y Bello-Mendoza, R. (2004). Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Marine Pollution*, 48, 1130-1141.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (2017). Anuario estadístico y geográfico de Colima 2017. Recuperado de: https://www.datatur.sectur.gob.mx/ITxEF_Docs/COL_ANUARIO_PD_F.pdf, consultado el 14 de febrero de 2021.
- Konstantinou, I.K., Hela, D.G., y Albanis, T.A. (2006). The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, 141, 555-570.
- Kuranhie-Mensah, H., Atiemo, S.M., Palm, L.M.N., Blankson-Arthur, S., Tutu, A.O., y Fosu, P. (2012). Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. *Chemosphere*, 86, 286-292.
- Lappé, F.M., Collins, J., Rosset, P., y Esparza, L. (1998). World Hunger: Twelve Myths. Segunda edición. The Institute for Food and Development Policy. Canada. Pp 199.
- Mansour, S. (2004). Pesticide exposure-Egyptian scene. *Toxicology*, 198, 91-115.

- Maloschik, E., Ernst A., Hegedűs, G., Darvas, B., y Székács, A. (2007). Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. *Microchemical Journal*, 85, 88-97.
- Mejía, J.A., Ramírez, R., y Berlin, J. (2001). Hydrodynamic and pollution of the urban aquifer system of Salamanca, Gto. The Salamanca case 1. I International Workshop on investigation, management and remediation of contaminated aquifers: Alicante, Spain, 335-345. Recuperado de: <http://aguas.igme.es/igme/publica/pdf/lib15/031.pdf>, consultado el 14 de febrero de 2021.
- Montaseri, H., y Forbes, P.B.C. (2016). A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85, 221-231.
- Noyes, P.D., McElwee, M.K., Miller, H.D., Clark, B.W., Van Tiem, L.A., Walcott, K.C., Erwin, K.N., y Levin, E.D. (2009). The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environmental International*, 35, 971-986.
- PAN (Pesticide Action Network). (2019). Conference of the Parties (COP) – May 2019. Recuperado de: <https://www.pan-uk.org/conference-of-the-parties-cop-may-2019/>, consultado el 7 de diciembre de 2019.
- Pereira-Dos Anjos, J., y De Andrade, J.B. (2015) Simultaneous determination of pesticide multiresidues in white wine and rosé wine by SDME/GC-MS. *Microchemical Journal*, 120, 69-76.
- Prado, G., Bhalli, J.A., y Marcos, R. (2009). Genotoxicity of heptachlor and heptachlor epoxide in human TK6 lymphoblastoid cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 673, 87-91.
- Purnomo, A.S., Mori, T., Putra, S.R., y Kondo, R. (2013). Biotransformation of heptachlor and heptachlor epoxide by white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 82, 40-44.
- Rendón-von Osten, J., Memije-Canepa, M., y Moo, N.A. (2005). Plaguicidas orgánicos persistentes (POPs) en sedimentos de la costa sur de Campeche, México. En: A.V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (eds). 2ª edición. *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. 259-260.
- Sánchez-Benavides, R. (2019). Fertimex-Tekchem: Un desastre ambiental en Salamanca. Tesis de Maestría. Maestría en Política y Gestión Pública. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Occidente. Pp 82.

- SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales). (2007). Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo. Primera Edición. México. Pp 63.
- Sharma, N., y Singhvi, R. (2017). Effects of Chemical Fertilizers and Pesticides on Human Health and Environment: A Review. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology*, 10, 675–679.
- Sigma-Aldrich. (2012). Hoja Técnica de Seguridad del Material. 3-Clorobenzofenona. Recuperado de: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/269611?lang=es®ion=MX&cm_sp=Insite-_noResults_1016-78-0-_noResults9-1, consultado el 15 de febrero de 2021.
- Stehle, S., y Schulz, R. (2015). Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112, 5750–5755.
- TCI America. (2016). 3-Chlorobenzophenone (CAS Number: 1016-78-0 Product Number: C1775). Recuperado de: <http://www.tcichemicals.com/eshop/en/us/commodity/C1775/>, consultado el 15 de febrero de 2021.
- Thuy, P.T., Van Geluwe, S., Nguyen, V.A., y Van der Bruggen, B. (2012). Current pesticide practices and environmental issues in Vietnam: management challenges for sustainable use of pesticides for tropical crops in (South-East) Asia to avoid environmental pollution. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 14, 379–387.
- UE (Unión Europea). (2002). Directiva 96/23/CE del Consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Pp 29.
- Universidad de Colima. (2010). Sistema Integral de Información: Colima SIIC. Mapa de Agricultura y Vegetación. Colima, Colima, México. Recuperado de: http://siic.ucol.mx/Archivos_prov%5C1._Macrolocalizacion.pdf, consultado el 14 de febrero de 2021.
- Wang, S., Yin, Y., y Wang, J. (2017). Enhanced biodegradation of triclosan by means of gamma irradiation. *Chemosphere*, 167, 406-414.
- Yadav, I.C., Devi, N.L., Syed, J.H., Cheng, Z., Li, J., Zhang, G., y Jones, K.C. (2015). Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. *Science of the Total Environment*, 511, 123-137.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Comisión Nacional del Agua Delegación Colima y a la Universidad de Colima por haber apoyado en la realización de la investigación.

SÍNTESIS CURRICULAR

Brian Arturo Rodríguez Aguilar

Licenciado en Ciencia Ambiental y Gestión de Riesgo por la Universidad de Colima, Maestro en ciencias en Manejo de Recursos Naturales y Agrícolas y Doctorando en Biosistemática, Ecología y Manejo de Recursos Naturales, ambas por la Universidad de Guadalajara. Miembro activo de la Red Temática de Toxicología de Plaguicidas. Su línea de investigación está enfocada a la determinación de plaguicidas, metales pesados y contaminantes emergentes en diferentes matrices ambientales y sus efectos ecotoxicológicos. Correo electrónico: brian.roag@gmail.com.

Silvia G. Ceballos Magaña

Licenciada en Ciencias con especialidad en Química (2002), Doctora en Estudios Avanzados en Química por la Universidad de Sevilla (2007), y realizó una estancia posdoctoral en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense de Madrid (2008), es miembro del cuerpo académico UCOL-CA 35 y miembro del SNI nivel 1 desde el 2010. Es profesora de tiempo completo de la Universidad de Colima. Imparte clases en la Licenciatura en Ciencia Ambiental y Gestión de Riesgos y del Posgrado en Ciencias Químicas. Las líneas de interés son el análisis, desarrollo y validación de métodos para contaminantes emergentes y de composición de alimentos, el manejo de técnicas analíticas para el desarrollo y validación de métodos para la determinación de compuestos y/o elementos en distintas muestras de interés analítico.

Roberto Muñiz Valencia

Licenciado en Ciencias con especialidad en Química (2003) y Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid, España (2008) y realizó una posdoctoral en el IPICYT trabajando en el proyecto Laboratorio Nacional de

Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental. (2009). Ha trabajado en Rotendo dando servicios técnicos a la industria petrolera. Es miembro del SNI nivel 2 y cuenta con Perfil Deseable PRODEP. Línea de investigación en ciencia básica en la ingeniería, manejo de técnicas analíticas para el desarrollo y validación de métodos para la determinación de compuestos y/o elementos en distintas muestras de interés analítico. Técnicas utilizadas: Cromatografía de Líquidos de Altas Resolución (HPLC) con detectores de: Fluorescencia (FLD), Arreglo de Fila de Diodos (DAD), Índice de Refracción (RID) y Espectrometría de masas (MS). Cromatografía de Gases (GC) con detectores de: Espectrometría de masas (MS), Ionización de Flama (FID). Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) con detectores de: Espectrometría de masas (MS) y Arreglo de Fila de Diodos (DAD). Análisis elemental mediante Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detección de Espectroscopia de Emisión Óptica (ICP-OES) y mediante Espectroscopía de Absorción Atómica.

Luis Francisco Virgen Campos

Química Farmacéutico Biólogo por la Universidad de Colima (2012). Químico Suplente del laboratorio de análisis clínicos de la clínica Hospital Miguel Trajo Ochoa (ISSSTE) (2012), secretaria de salud- Químico responsable del laboratorio de análisis clínico del Centro de Salud Colima (2020). Actividades que realizo tomar muestras de sangre para su análisis en búsqueda o control de alguna patología. Químico en el área Covid para la toma y embalaje de muestras (2020).