

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA

PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO

EN CIENCIAS AMBIENTALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

## DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

“DISEÑO Y APLICACIÓN DE UNA METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE RIESGOS  
POR EXPOSICIÓN A SUSTANCIAS TÓXICAS PERSISTENTES EN ZONAS  
VULNERABLES DE MÉXICO”

PRESENTA:

**M. en C. ROGELIO FLORES RAMÍREZ**

DIRECTOR DE TESIS:

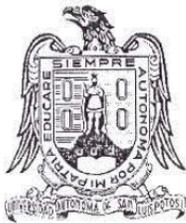
DR. FERNANDO DÍAZ BARRIGA MARTÍNEZ

ASESORES:

DRA. MARÍA DEOGRACIAS ORTIZ PÉREZ

DR. ISRAEL RAZO SOTO

JULIO, 2014



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA

PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO

EN CIENCIAS AMBIENTALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

## DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

“DISEÑO Y APLICACIÓN DE UNA METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE RIESGOS  
POR EXPOSICIÓN A SUSTANCIAS TÓXICAS PERSISTENTES EN ZONAS  
VULNERABLES DE MÉXICO”

PRESENTA:

**M. en C. ROGELIO FLORES RAMÍREZ**

COMITÉ TUTELAR:

DIRECTOR: DR. FERNANDO DÍAZ BARRIGA MARTÍNEZ

ASESOR: DRA. MARÍA DEOGRACIAS ORTIZ PÉREZ

ASESOR: DR. ISRAEL RAZO SOTO

SINODALES:

PRESIDENTE: DR. FERNANDO DÍAZ BARRIGA MARTÍNEZ

SECRETARIO: DRA. MARÍA DEOGRACIAS ORTIZ PÉREZ

VOCAL: DR. GUILLERMO ESPINOSA REYES

VOCAL: DR. ISRAEL RAZO SOTO

VOCAL: DR. LEONARDO CHAPA VARGAS

# **CRÉDITOS INSTITUCIONALES**

**PROYECTO REALIZADO EN:**

**DEPARTAMENTO DE TOXICOLOGÍA AMBIENTAL**

**FACULTAD DE MEDICINA**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**CON FINANCIAMIENTO DE:**

**Proyecto No. SEMARNAT-2008-C01-107847**

**A TRAVÉS DEL PROYECTO DENOMINADO:**

**DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA PARA IDENTIFICAR Y EVALUAR ÁREAS  
CONTAMINADAS CON SUSTANCIAS TÓXICAS PERSISTENTES**

**AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO**

**DE LA BECA-TESIS**

**Becario No. 217854**

**Beca Mixta (290674)**

**EL DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO  
ATRAVÉS DEL PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE  
CALIDAD (PNPC)**

**Agradecimientos**

**A Sofía y Edith**

**A mis padres, mis hermanos y amigos**

**A todas las demás personas que amo**

**Quiero extender mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me guiaron y apoyaron durante el desarrollo del presente trabajo**

## **RESUMEN GENERAL**

Se considera un sitio contaminado, a aquel predio donde existe acumulación de sustancias tóxicas o residuos que las contienen, provocado por el uso, depósito, enterramiento, infiltración o vertido, lo cual ha ocasionado el aumento de su concentración en diferentes matrices ambientales. Los sitios contaminados son un obstáculo para el desarrollo humano por algunas de las siguientes razones: i) el alto costo social del daño a la salud humana y pérdida del suelo; ii) reduce el valor de la propiedad; iii) existen serias cuestiones de responsabilidad política cuando son descubiertos y v) el alto costo económico de su tratamiento.

Las políticas ambientales mexicanas de la última década han contribuido considerablemente a la reducción y eventual eliminación del uso de algunos COPs principalmente de tipo COPs señaladas en el convenio de Estocolmo. No obstante, en México existen escasos programas de monitoreo de contaminantes en sitios de alto riesgo (PRONAME). Los sitios que se investigan son los que llegan a tener un carácter de “emergencia”. Ello ha impedido el establecimiento de una estrategia para prevenir y atender a la contaminación en un esquema de seguridad sanitaria. El riesgo crónico, ecológico o para la salud humana, se incrementa entonces paulatinamente y los sitios contaminados proliferan en nuestro país.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar una herramienta para la identificación y vigilancia ambiental de sitios potencialmente contaminado con sustancias tóxicas persistentes, considerando aspectos de riesgo en salud y con aplicación en los distintos escenarios de vulnerabilidad en nuestro país. En los países en vías de desarrollo la exposición a COPs en sitios potencialmente contaminados es un tema de salud pública. Los niños se encuentran expuestos a altos niveles de contaminantes y es una de las poblaciones más susceptibles a producir efectos en salud. Fue evaluado población infantil mediante un biomonitoreo a COPs en áreas de alto riesgo. Se encontró exposición principalmente a los isómeros del HCH ( $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ ), Endosulfán ( $\alpha$ ,  $\beta$  y sulfato), DDT, DDE, DDD y HCB. En cuanto a los PCBs, se encontraron exposición a 28, 99, 101, 105, 118, 128, 138, y 187. La evidencia encontrada en este estudio podría ser utilizada como un factor desencadenante para políticas públicas sobre exposición ambiental a COPs.

Por otro lado, se evaluó exposición en sapo gigante (*Rhinella marina*) de diferentes escenarios de riesgos en México para obtener una visión integral de la exposición a estos contaminantes. Se reportaron 15 plaguicidas organoclorados y 14 congéneres de PCBs en todos los sitios estudiados. Prácticamente se reportan en todos los sitios exposición a isómeros del HCH en un intervalo. El endosulfán ( $\alpha$ ,  $\beta$  y sulfato) se encuentra en los sitios industrial-petroquímico, industrial agrícola e indígena en un intervalo de. El DDT y sus metabolitos (DDE y DDD). Se cuantificaron dos PCBs (28 y 52) en el sitio petroquímico y catorce en el sitio con actividad industrial-agrícola en intervalos. Este estudio provee de una línea base de exposición a COPs en diferentes sitios México.

Con los antecedentes de los COPs en México se procedió a seleccionar parámetros para la identificación de sitios potencialmente contaminados. La lógica indica que el impacto ambiental por COPs en un área específica requiere la presencia de los compuestos en los diversos medios del ambiente a un nivel por arriba de las normas establecidas. Esta presencia incrementada por arriba de lo basal puede deberse a su uso extensivo en el área; por su llegada al sitio a través del transporte desde un sitio contaminado; o por el mal manejo de los depósitos.

En términos generales, la metodología constó en identificar la presencia por USO, PRODUCCIÓN y ALMACENAMIENTO Posteriormente se realizó niveles de priorización mediante niveles de marginación y sitios prioritarios para la conservación de la biodiversidad. Con toda esta información se elaboraron mapas mediante el software ArcGis ® 10.1 que al superponer entre sí dieron la pauta para identificar regiones de alto riesgo.

Finalmente con este trabajo contribuyó en generar una lista de sitios potencialmente contaminados en México por COPs. Las áreas históricamente sensibles y los sitios sospechosos de contaminación pueden ser identificados. Las áreas de interés pueden ser identificadas y podemos optimizar los recursos de investigación en las zonas más impactadas y con mayor grado de vulnerabilidad tanto para humanos como para los demás seres vivos.

## CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
<b>1. ANTECEDENTES .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introducción general .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Situación actual de las COPs en México.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Sitios contaminados .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4. Justificación.....</b>	<b>9</b>
<b>1.5. Objetivo General .....</b>	<b>9</b>
<b>1.6. Objetivos específicos.....</b>	<b>10</b>
<b>1.7. Caracterización de sitios potencialmente contaminados con COPs .....</b>	<b>10</b>
<b>1.7.1. Zona indígena. Caso de estudio: Cuatlamayán, Tancanhuitz, S.L.P.....</b>	<b>10</b>
<b>1.7.2. Zona indígena: Caso de estudio: Santa María Picula, Tamazunchale, S.L.P.....</b>	<b>12</b>
<b>1.7.3. Zona indígena. Caso de estudio: Tocoy, San Antonio, S.L.P.....</b>	<b>14</b>
<b>1.7.4. Zona industrial-agrícola. Caso de estudio: Comunidad Las Palmas, Tamuín, S.L.P.....</b>	<b>17</b>
<b>1.7.6. Caso de estudio: San Luis Potosí, S.L.P. ....</b>	<b>19</b>
<b>1.7.6.1. Zona ladrillera. Caso de estudio: Col. Tercera chica, S.L.P. ....</b>	<b>21</b>
<b>1.7.6.2. Zona industrial. Caso de estudio: Colonia Industrial San Luis, S.L.P.....</b>	<b>22</b>
<b>1.7.7. Zona industrial-confinamiento de residuos peligrosos. Caso de estudio: Rincón de San José, Mexquitic de Carmona, S.L.P. ....</b>	<b>23</b>
<b>1.7.8. Zona industrial-agrícola. Caso de estudio: Alpuyecá, Xochitepec, Morelos.....</b>	<b>25</b>
<b>1.7.9. Zona industrial-petroquímica. Caso de estudio: Mundo Nuevo, Coatzacoalcos, Veracruz. ....</b>	<b>27</b>
<b>1.8. Referencias .....</b>	<b>29</b>

<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>36</b>
<b>2. DESARROLLO DE MÉTODOS ANALÍTICAS CON ENFOQUE SOSTENIBLE</b> .....	<b>36</b>
<b>2.1. Evaluación rápida de compuestos orgánicos persistentes en suero humano</b> .....	<b>36</b>
<b>2.1.1. Resumen</b> .....	<b>36</b>
<b>2.1.2. Introducción</b> .....	<b>36</b>
<b>2.1.3. Métodos</b> .....	<b>38</b>
<b>2.1.3.1. Material y reactivos</b> .....	<b>38</b>
<b>2.1.3.2. Procedimiento analítico</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1.3.3. Establecimiento de condiciones óptimas</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1.3.4. Análisis estadístico</b> .....	<b>40</b>
<b>2.1.3.5. Validación de la técnica analítica</b> .....	<b>41</b>
<b>2.1.3.6. Biomonitorio de POP en niños</b> .....	<b>41</b>
<b>2.1.4. Resultados y discusión</b> .....	<b>42</b>
<b>2.1.5. Conclusiones</b> .....	<b>55</b>
<b>2.1.6. Referencias</b> .....	<b>56</b>
<b>2.2. DESARROLLO DE UNA TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE COPS EN MUESTRAS DE TEJIDO BIOLÓGICO.</b> .....	<b>60</b>
<b>2.2.1. Resumen</b> .....	<b>60</b>
<b>2.2.2. Introducción</b> .....	<b>61</b>
<b>2.2.3. Materiales y métodos</b> .....	<b>63</b>
<b>2.2.3.1. Preparación de la muestra</b> .....	<b>64</b>
<b>2.2.3.2. Procedimiento de extracción</b> .....	<b>64</b>
<b>2.2.3.3. Limpieza de la muestra</b> .....	<b>64</b>
<b>2.2.3.4. Análisis cromatográfico</b> .....	<b>65</b>

2.2.3.5. Validación de la técnica analítica .....	65
2.2.4. Resultados y discusión.....	66
2.2.5. Conclusiones.....	71
2.2.6. Referencias .....	72
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>74</b>
<b>3. EVALUACIÓN DE EXPOSICIÓN A COPS EN RECEPTORES HUMANOS Y ECOLÓGICOS.....</b>	<b>74</b>
<b>3.1. Biomonitorio de COPs en suero humano de niños que habitan sitios potencialmente contaminados .....</b>	<b>74</b>
3.1.1. Resumen .....	74
3.1.2. Introducción .....	74
3.1.3.. Materiales y métodos.....	76
3.1.3.1. Población y diseño de estudio .....	76
3.1.3.2. Muestreo de sangre y análisis químico .....	78
3.1.3.3. Determinación de Plaguicidas Organoclorados y Bifenilos Policlorados.....	78
3.1.4. Resultados .....	79
3.1.4.1. Características sociodemográficas y actividades de riesgo a exposición de contaminantes .....	79
3.1.4.2. Niveles de exposición a contaminantes .....	80
3.1.4.3. Interpretación de los datos del biomonitorio humano en el contexto de riesgo en salud utilizando biomonitorio equivalente .....	82
3.1.5. Discusión y conclusiones .....	84
3.1.6. Referencias .....	87
3.2. Biomonitorio de compuestos orgánicos persistentes en sapo gigante ( <i>rhinella marina</i> ).....	92

<b>3.2.1. Resumen .....</b>	<b>92</b>
<b>3.2.2. Introducción .....</b>	<b>92</b>
<b>3.2.3. Materiales y métodos.....</b>	<b>93</b>
<b>3.2.3.1. Áreas de estudio .....</b>	<b>93</b>
<b>3.2.3.2. Muestreo biológico.....</b>	<b>94</b>
<b>3.2.3.4. Análisis de la concentración de COPs en tejido.....</b>	<b>94</b>
<b>3.2.3.5. Preparación de la muestra .....</b>	<b>95</b>
<b>3.2.3.6. Procedimiento de extracción.....</b>	<b>95</b>
<b>3.2.3.7. Limpieza de la muestra .....</b>	<b>95</b>
<b>3.2.3.8. Análisis cromatográfico .....</b>	<b>96</b>
<b>3.2.3.9. Análisis estadístico.....</b>	<b>96</b>
<b>3.2.4. Resultados y discusión.....</b>	<b>96</b>
<b>3.2.5. Conclusiones.....</b>	<b>100</b>
<b>3.2.6. Referencias .....</b>	<b>100</b>
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>102</b>
<b>4. IDENTIFICACIÓN DE SITIOS POTENCIALMENTE CONTAMINADOS POR COPS EN MÉXICO.....</b>	<b>102</b>
<b>4.1. Resumen .....</b>	<b>102</b>
<b>4.2. Introducción .....</b>	<b>102</b>
<b>4.3. Métodos y enfoque práctico .....</b>	<b>103</b>
<b>4.3.1. Presencia por el uso .....</b>	<b>103</b>
<b>4.3.1.1. Áreas palúdicas.....</b>	<b>103</b>
<b>4.3.1.2. Zonas Industriales. ....</b>	<b>104</b>

<b>4.3.2. Presencia por producción .....</b>	<b>105</b>
<b>4.3.3. Presencia por depósitos .....</b>	<b>105</b>
<b>4.3.4. Parámetros de priorización .....</b>	<b>106</b>
<b>4.3.4.1. Nivel de marginación.....</b>	<b>106</b>
<b>4.3.4.2. Sitios terrestres para la conservación de la biodiversidad.....</b>	<b>107</b>
<b>4.3.5. Sistemas de información geográfica para la identificación de SPC.....</b>	<b>107</b>
<b>4.4. Resultados y discusión.....</b>	<b>108</b>
<b>4.5 Referencias .....</b>	<b>114</b>
<b>CAPÍTULO V. ....</b>	<b>116</b>
<b>5. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN INTEGRADORA.....</b>	<b>116</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>126</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>128</b>
<b>Anexo I. Cuestionario de exposición a sustancias tóxicas.....</b>	<b>128</b>

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Número de sitios contaminados registrados en México por entidad federativa (periodo 2006-2008).....	7
<b>Tabla 1.2.-</b> Empresas localizadas en la zona de Coatzacoalcos .....	28
<b>Tabla 2.1.1.</b> Parámetros de validación del método analítico .....	44
<b>Tabla 2.1.2.</b> Parámetros del PERMANOVA de dos vías aplicado a la respuesta de los compuestos analizados en respuesta a las condiciones de tiempo y temperatura. ....	46
<b>Tabla 2.1.3.</b> Repetibilidad y reproducibilidad de método desarrollado (HS-SPME-GC-MS) en suero fortificado.....	51
<b>Tabla 2.1.4.</b> Evaluación de exposición a Insecticidas organoclorados y PCBs en suero de niños de este estudio comparado con otros países.....	54
<b>Tabla 2.2.1.</b> Validación del método analítico para la extracción de COPs en tejido mediante extracción por ultrasonidos focalizada y GC-MS. ....	69
<b>Tabla 2.2.2.</b> Repetibilidad del método de extracción por sonda de ultrasonidos focalizada en tejido. ....	70
<b>Tabla 2.2.3.</b> Reproducibilidad del método de extracción por sonda de ultrasonidos focalizada en tejido.....	71
<b>Tabla 2.2.4.</b> Concentración de COPs en tejido hepático de sapo gigante ( <i>Rhinella marina</i> ) de la comunidad de Cuatlamayan.....	71
<b>Tabla 3.1.1.</b> Características descriptivas de los participantes en el estudio .....	79
<b>Tabla 3.1.2.</b> Concentración de COPs en suero de niños.....	81
<b>Tabla</b> .....	83
<b>Tabla 3.2.1.</b> Concentración de compuestos orgánicos persistentes en tejido hepático de <i>Rhinella marina</i> .....	99
<b>Tabla 3.2.2.</b> ANOSIM para la comparación de contaminantes en tejido hepático y análisis SIMPER mostrando el grado de disimilitud.....	100
<b>Tabla 4.1.</b> Actividades económicas generadoras de COPs.....	106
<b>Tabla 4.2.</b> Categorías de priorización de SPC con COPs .....	110
<b>Tabla 5.1.</b> Compuestos detectados en humanos y en sapo gigante ( <i>Rhinella marina</i> ).....	123
<b>Tabla 5.2.</b> Patrón de exposición detectado en humanos diferentes a los del sapo gigante ( <i>Rhinella marina</i> ). ....	124
<b>Tabla 5.3.</b> Compuestos detectados en Sapo gigante ( <i>Rhinella marina</i> ) diferentes al humano. ....	125

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> Mapa de localización del municipio de Tancanhuitz de Santos con respecto al Estado de San Luis Potosí. ....	12
<b>Figura 1.2.</b> Mapa de localización de Santa María Picula, Tamazunchale con respecto al Estado de San Luis Potosí. ....	14
<b>Figura 1.3.</b> Fuente de abastecimiento de agua de la comunidad .....	15
<b>Figura 1.4.</b> Material dragado para la construcción de estacionamiento y palapas en Santa María Picula, Tamazunchale, S.L.P. ....	15
<b>Figura 1.5.</b> Mapa de localización del municipio de San Antonio con respecto al estado de San Luis Potosí. ....	16
<b>Figura 1.6.</b> Tipo de vivienda y fogón utilizado en Tocoay, San Antonio, S.L.P. ....	16
<b>Figura 1.7.</b> Tipo de basura en la comunidad de Tocoay, San Antonio, S.L.P. ....	17
<b>Figura 1.8.</b> Actividades potencialmente contaminantes en la comunidad de las Palmas, Tamuín, S.L.P. ....	19
<b>Figura 1.9.</b> Mapa de localización de los hornos ladrilleros en San Luis Potosí. ....	20
<b>Figura 1.10.</b> Humo proveniente de ladrilleras ubicada en la zona de las Terceras .....	21
<b>Figura 1.11.</b> Colonia Industrial San Luis, S.L.P. ....	22
<b>Figura 1.12.</b> Mapa de localización del municipio de Mexquitic de Carmona, con respecto al Estado de San Luis Potosí. ....	24
<b>Figura 1.13.</b> Actividades potencialmente generadoras de COPs en Rincón de San José, Mexquitic, S.L.P. ....	25
<b>Figura 1.14.</b> Predio contaminado con PCBs en Alpuyeca, Xochitepec, Morelos. ....	26
<b>Figura 1.15.</b> Comunidad de Mundo Nuevo, Coatzacoalcos Veracruz. ....	29
<b>Figura. 2.1.1.</b> Cromatogramas obtenidos de GC-MS con diferentes fibras SPME a concentración alta y baja. ....	42
<b>Figura 2.1.2.</b> Gráfico de escalamiento multidimensional no métrico basado en didistancia euclidiana, para establecer las condiciones óptimas de extracción. ....	43

<b>Figura 2.1.4.</b> Cromatograma de HS-SPME-GC-MS (modo SIM) de suero fortificado a 5 ng/mL. ....	49
<b>Figura 2.1.3.</b> Superficie de estimada del diseño de optimización en función a la Temperatura y Tiempo. ....	50
<b>Figura 2.1.5.</b> Cromatogramas (modo SIM) de muestras de suero de niños expuestos a COPs en sitios contaminados en México. ....	53
<b>Figura 2.2.1.</b> Áreas Potenciales de distribución de la herpetofauna de México. <i>Rhinella marina</i> antes <i>Bufo marinus</i> . ....	62
<b>Figura 2.2.2.</b> Cromatograma obtenido en muestra blanco de hígado de sapo fortificado a una concentración de 15 ng/mL. ....	67
<b>Figura 2.2.3.</b> Cromatograma del sapo gigante proveniente de la huasteca potosina.....	68
<b>Figura 3.1.1:</b> Tipos de sitios potencialmente contaminados: <i>área indígena</i> : 1-Cuatlamayán, S.L.P.; 2-Tocoy, S.L.P.; 3-Santa María Picula, S.L.P.; <i>zona ladrillera</i> : 4-Tercera Chica, S.L.P.; <i>área industrial</i> : 5-Industrial San Luis, S.L.P.; <i>depósito de residuos peligrosos</i> : 6-Rincon de San Jose, S.L.P.; <i>área petroquímica</i> : 7-Mundo Nuevo, Coatzacoalcos, Ver.; <i>área industrial agrícola</i> : 8-Alpuyeca, Mor. ....	76
<b>Figura 3.1.2.</b> Porcentaje de niños con HCB superior al Riesgo No Cancerígeno .....	83
<b>Figura 3.1.3.</b> Porcentaje de niños con $\Sigma$ -DDTs superior al Riesgo No Cancerígeno .....	83
<b>Figura 3.2.1.</b> nMDS de la distribución de contaminantes en sapo gigante ( <i>Rhinella marina</i> ) por sitio de estudio. ....	97
<b>Figura 4.1.</b> Zonas de paludismo en México .....	108
<b>Figura 4.2.</b> Zonas industriales generadoras de COPs.....	109
<b>Figura 4.3.</b> Zonas ladrilleras de México.....	109
<b>Figura 4.4.</b> Presencia de depósitos potenciales de COPs en México .....	110
<b>Figura 4.5.</b> Sitios potencialmente contaminados con COPs en México.....	112
<b>Figura 4.6.</b> Sitios potencialmente contaminados con COPs en México y sitios prioritarios para la conservación de la biodiversidad.....	113

<b>Figura 5.1.</b> nMDS de la distribución de la carga corporal de COPs en niños por sitio de estudio.....	121
<b>Figura 5.2.</b> nMDS de la distribución de contaminantes en sapo gigante ( <i>Rhinella marina</i> ) por sitio de estudio.....	122

# **CAPÍTULO I**

## **1. ANTECEDENTES**

### **1.1. Introducción general**

En los últimos dos siglos, la formulación y el uso de sustancias químicas han contribuido enormemente al desarrollo económico y social mundial. Como resultado, miles de mezclas químicas (de origen sintético y natural) forman parte de nuestro medio ambiente y, por ende, de la vida diaria. En la actualidad, el mercado mundial ofrece una gran cantidad de productos químicos, los cuales se sujetan a sistemas reglamentarios y de inventario. Así, decenas de miles de sustancias químicas objeto de comercio conforman los inventarios nacionales. Por cuanto a América del Norte, el inventario de la Ley de Control de Sustancias Tóxicas [1] de Estados Unidos contiene más de 84,000 sustancias químicas; la Ley Canadiense de Protección Ambiental [2] autoriza la comercialización o uso de alrededor de 23,000 sustancias en Canadá, y el Inventario Nacional de Sustancias Químicas de México [3] incluye cerca de 5,800 sustancias. Las diferencias observadas entre los inventarios nacionales son reflejo de los distintos enfoques empleados en su elaboración; cada uno tiene su propia historia, propósito original y fundamento legal, lo que ha dado como resultado inventarios que van de sumamente extensos a deliberadamente limitados. Con todo, apenas unas cuantas de las sustancias en uso han sido objeto de evaluación de los riesgos que pueden representar para el medio ambiente o la salud humana. Si bien algunas de estas sustancias pueden no ser nocivas, se sabe o se sospecha que otras de uso generalizado contribuyen a ciertas condiciones perjudiciales para la salud, entre las que pueden señalarse: asma; diferentes tipos de cáncer; defectos congénitos; trastornos neuroconductuales; alteración del desarrollo cognitivo; daños a los sistemas respiratorio, cardiovascular, reproductivo o endocrino, y otras enfermedades crónicas [4]. Numerosas variables influyen directa o indirectamente en estos efectos en la salud. Por ejemplo, algunos contaminantes atmosféricos tienen la capacidad de desencadenar asma entre niños y ancianos, así como en personas con antecedentes familiares de este padecimiento, o incluso agravar afecciones respiratorias o cardíacas [5]. La exposición a la contaminación

del entorno es uno de los muchos factores ambientales que pueden repercutir en la salud humana.

La exposición diaria a sustancias químicas puede ocurrir mediante una sola ruta o una compleja matriz de rutas, y aunque no todas las situaciones de exposición son perjudiciales, la vulnerabilidad y los efectos negativos en la salud asociados pueden ser considerablemente mayores para ciertos individuos o comunidades. Esta vulnerabilidad se desprende de diferentes factores, a saber: edad, estructura genética, estilo de vida, ubicación geográfica y variabilidad climática, mayor susceptibilidad a sustancias químicas, nivel socioeconómico y otros más (por ejemplo, diferencias entre individuos o poblaciones en cuanto a su susceptibilidad, exposición, preparación para hacer frente a factores de amenaza y capacidad de recuperación).

La amenaza de las sustancias químicas, que es frecuentemente insidiosa, tiene consecuencias directas en la disminución de la calidad de vida a corto y largo plazo [6].

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos de México define como peligroso a toda aquella sustancia que en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológicas, infecciosas o irritantes, representa un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente [7]. De acuerdo con esta definición, prácticamente cualquier sustancia podría llegar a ser considerada como peligrosa; sin embargo, los factores de mayor importancia para la sociedad serían el infeccioso y la toxicidad, esto en función de la exposición y el tipo de riesgo, es decir, los padecimientos agudos presentan mayor percepción al grado de excluir los crónicos degenerativos a excepción del cáncer [8].

El problema de exposición crónica a sustancias químicas potencialmente tóxicas, es articulado por agencias internacionales como Agencia Ambiental Europea y el Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas (EEA y UNEP respectivamente por sus siglas en inglés). El aumento en la preocupación por los compuestos químicos en el medio ambiente se ve reflejado en el número creciente de convenios internacionales como el del Convenio de Estocolmo o el creado por la Comisión para la Cooperación Ambiental de Norte América, entre otros [9, 10].

Por otra parte, la mezcla de una gran cantidad de compuestos potencialmente tóxicos de origen sintético y natural, representa una gran dificultad al momento de analizar el riesgo

que pueden ocasionar a la salud. Por ejemplo, el programa ToxCast diseñado por Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) ha analizado más de 1000 sustancias químicas con un potencial tóxico para los humanos y el ambiente, esta lista incluye insecticidas, productos industriales, subproductos de generación no intencionada, entre otros [11].

Es así que los humanos y el ambiente, nos encontramos expuestos a una complejidad de contaminantes, entre ellos, los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs).

El término refiere a compuestos de preocupación mundial señalados en el Convenio de Estocolmo. Cabe señalar que este tipo de sustancias presentan un especial interés tanto que existen pruebas significativas que perjudican a largo plazo la salud humana y el medio ambiente, esto generó una respuesta internacional al problema, muestra de ello, en el 2001 más de 150 países han firmado y ratificado dicho convenio.

Las COPs se caracterizan por ser bioacumulables en los seres humanos y otras especies, debido a que son compuestos altamente lipofílicos (alta constante octanol-agua con  $\log Kow > 3$ ) [12-14]; son sustancias que se descomponen lentamente en el ambiente (alta resistencia a la degradación química y biológica) [15, 16]; se distinguen por ser semivolátiles y se adhieren fuertemente a materia orgánica, esto permite presentarse en forma de vapor o adsorbidas sobre partículas atmosféricas, facilitando así su transporte a grandes distancias en la atmósfera, a través del aire, el agua y suelo antes de depositarse nuevamente y contaminar áreas remotas donde no han sido utilizados, tal caso son las áreas polares y regiones montañosas [17, 18].

Los niveles de las COPs han sido reportados en humanos y otras especies por décadas. En años recientes, los datos de concentraciones elevadas de estos compuestos han sido asociados como factores de riesgos en humanos para padecimientos cardiovasculares, tales como hipertensión, obesidad, síndrome metabólico, entre otros [19-23].

Varios estudios sugieren que la exposición prenatal y postnatal a COPs, tales como PCBs, DDE metabolito del DDT, o Hexaclorobenceno (HCB), pueden alterar el desarrollo neuropsicológico [24-26]. Por ejemplo, Gascon et al [27], asoció un efecto negativo a la exposición prenatal a PCB 153 sobre el desarrollo psicomotor en infantes menores a 36 meses.

De igual forma, otras investigaciones han relacionado que la exposición prenatal a PCBs y DDE alteran el sistema inmunitario incrementando la susceptibilidad a alergias o enfermedades [28].

Se ha demostrado que la exposición en humanos a  $\gamma$ -HCH (lindano) un isómero del hexaclorociclohexano (HCH), causa alteraciones en sangre (anemias), mareo, dolores de cabeza y alteraciones del nivel de hormonas sexuales. Diversos estudios se han realizado para determinar si los isómeros de HCH son genotóxicos, sin embargo la evidencia ha sido poco concluyente tanto en humanos como en fauna, el único isómero que ha demostrado tener la capacidad de dañar al ADN es el  $\alpha$ -HCH [29].

En el campo de la ecotoxicología existe un marcado interés en la relación de las COPs con los efectos adversos en las poblaciones de diversos ecosistemas. Por ejemplo, los insecticidas organoclorados han sorprendido por la gravedad de los efectos que presentan diferentes especies, dados los bajos niveles en matrices ambientales como agua y suelo [30].

Los efectos tóxicos en especies diferentes a humanos se pueden clasificar como individuales y a nivel poblacional [30].

Las COPs presentan efectos individuales, los que más conciernen son neurotoxicidad, cambios de comportamiento, disrupción endocrina, genotoxicidad, entre otros [31, 32]. A nivel población, han presentado efectos en la alteración de la estructura y dinámica de las poblaciones debido a cambios fisiológicos. Dentro de los primeros casos relacionados con la declinación de población, fue la exposición a DDT y las aves que se alimentaban con peces en EU [33], al igual que las aves de presa en Europa y Norte América [34].

Las altas concentraciones en los tejidos de especies que se encuentran en los niveles altos de la red trófica presentan una clara evidencia de toxicidad. Por ejemplo, en las especies de aves predatoras, como el gavilán (*Accipiter nisus*) y halcón peregrino (*Falco peregrinus*) en Gran Bretaña, presentaron una intoxicación secundaria relacionada con aldrín, dieldrín y heptaclor utilizado en semillas de cereal [35]. Otro ejemplo clásico es la disrupción endócrina generada por el DDT en cocodrilos de Florida (*Alligator mississippiensis*) [36].

## **1.2. Situación actual de las COPs en México**

Existen varios problemas particularmente en los países en desarrollo con respecto a las COPs, el Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo [37] plantean las

siguientes: a) la falta de información científica para evaluar los riesgos que involucra el uso de las sustancias químicas; b) la falta de recursos para apoyar la investigación necesaria para obtener esa información; c) carencia de un inventario/diagnóstico completo de los sitios contaminados con COPs; d) Falta de cultura ambiental por parte de la sociedad, gobierno e industria, entre otros.

México requiere un programa sostenible que brinde información integral y a largo plazo sobre monitoreo y evaluación ambiental de contaminantes que permita a los responsables de la toma de decisiones lo siguiente:

- i) Entender si los contaminantes pudieran estar afectando el medio ambiente y la salud de los mexicanos y de qué manera, para con ello formular iniciativas de políticas adecuadas para la reducción de riesgos.
- ii) Determinar las tendencias a largo plazo de la exposición humana y del medio ambiente a contaminantes y comprender la eficacia de las políticas puestas en marcha.
- iii) Definir el grado en el que cada país cumple sus compromisos con los convenios internacionales que haya ratificado, por ejemplo: el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, el Convenio de Basilea, el Convenio de Róterdam y la Cumbre Mundial sobre Desarrollo Sostenible (CMDS) de Johannesburgo.
- iv) Analizar las posibles implicaciones comerciales y económicas de las estrategias orientadas a la reducción de COPs.

En este contexto, nuestro país muestra un interés por promover su capacidad de monitoreo y evaluación ambiental en el tenor de las COPs. Entre las maneras de afrontar esta cuestión están los realizados por el Programa de Monitoreo y Evaluación de Sustancias Tóxicas, Persistentes y Bioacumulables de la CCA [38]; el Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo [39]; Plan Nacional de Sitios Contaminados [40], el Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte [41] entre otros.

En el Artículo 7 de la Convención de Estocolmo se establece que los países signatarios deberán preparar Planes Nacionales de Implementación (PNI). Estos PNI deberán definir las líneas de acción para iniciar actividades tendientes a proteger la salud humana y el ambiente de los efectos de los COPs. Así como, construir un marco de referencia para

desarrollar e implementar de forma sistemática y participativa una reforma regulatoria y establecer prioridades de política y finalmente, promover el fortalecimiento de capacidades y programas de inversión.

Con la finalidad de cumplir con los convenios internacionales adquiridos por México se han realizado estudios sobre COPs, también se han negociado acuerdos en la Comisión de Cooperación Ambiental de América de Norte, con la finalidad de implementar Planes de Acción Regionales (PARAN) y se iniciaron diversas acciones de gestión y regulación. Actualmente México cuenta con un avance significativo en el control de varios de los compuestos establecidos en Estocolmo, sin embargo, aún quedan acciones por realizar, mismas que pueden formar parte de los PNI, que se encuentra en proceso de elaboración con la participación de diversas dependencias.

### **1.3. Sitios contaminados**

A nivel internacional existen metodologías de gestión de sitios contaminados por ejemplo la diseñada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés). La EPA dirige el programa denominado “Superfund” en cooperación con los estados, dicho esquema ha identificado alrededor de 40000 sitios contaminados desde 1999, de los cuales alrededor de 1326 se encuentran en la Lista Nacional de Prioridad (NPL por sus siglas en inglés) ya que son reconocidos como un riesgo potencial a la salud [42, 43].

Se considera un sitio contaminado, a aquel predio donde existe acumulación de sustancias tóxicas o residuos que las contienen, provocado por el uso, depósito, enterramiento, infiltración o vertido, lo cual ha ocasionado el aumento de su concentración en diferentes matrices ambientales [7]. En este contexto, los esfuerzos realizados por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de México (SEMARNAT), han documentado en el 2008, un total de 333 sitios contaminados por residuos peligrosos, entre ellos, algunas con COPs (**Tabla 1.1**).

Esto fue posible mediante la implementación de la gestión de sitios contaminados a través del Sistema Informático de Sitios Contaminados (SISCO). Dicho programa tiene el objetivo de apoyar en la formulación, aplicación y seguimiento de políticas e instrumentos para el manejo y la gestión ambiental de sitios contaminados.

Esta herramienta pretende identificar los sitios contaminados, priorizarlos según su riesgo al medio ambiente con base en una *evaluación de riesgo ambiental preliminar, observaciones objetivas en campo y en información documental* (datos comprobados) [44].

**Tabla 1.1.** Número de sitios contaminados registrados en México por entidad federativa (periodo 2006-2008).

ENTIDAD FEDERATIVA	Periodo 2006-2008	
	RESIDUOS ENCONTRADOS	SITIOS
Aguascalientes	Solventes, metales pesados, polvo de fundición, aceites, escorias, residuos urbanos, hidrocarburos	28
Baja California	Jales, escoria de fundición, hidrocarburos, metales pesados	5
Campeche	Aceite quemado, residuos biológico-infecciosos, residuos urbanos, lodos de perforación e hidrocarburos	9
Chiapas	hidrocarburos, residuos urbanos	2
Chihuahua	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados	7
Coahuila	Metales pesados, jales, aceite residual, hidrocarburos, biológico-infecciosos, compuestos químicos	21
Colima	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados	2
Durango	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados	1
Estado de México	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados, residuos urbanos	30
Guanajuato	Hidrocarburos, metales pesados, organoclorados, lodos, escorias de fundición, aceites gastados	12
Hidalgo	Hidrocarburos, escorias de fundición, natas de pintura, residuos urbanos	19
Jalisco	Hidrocarburos, tierras de blanqueo, tetracloroetileno, lodos, residuos de baterías	46
Michoacán	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados, residuos urbanos	4
Morelos	Tambores metálicos vacíos y llenos sin identificación, hidrocarburos	3
Nayarit	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados	2
Nuevo León	Escoria de fundición, aluminio, plomo, cadmio, níquel, aceite, cianuros, hidrocarburos	19
Oaxaca	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados	3
Puebla	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados	5
Querétaro	Hidrocarburos, residuos urbanos	16
San Luis Potosí	Residuos hospitalarios, asbesto, escoria de fundición, metales pesados, lodos, botes de pintura, hidrocarburos	45
Sinaloa	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados, pesticidas, agroquímicos	3
Sonora	Escoria de fundición, metales pesados, hidrocarburos	8
Tamaulipas	Hidrocarburos, escorias, aceites gastados, aceites, arena sílice, fenoles, compuestos químicos, recipientes vacíos, residuos urbanos	6
Tlaxcala	Hidrocarburos, escorias, residuos urbanos	4
Veracruz	Biológico-infecciosos, azufre, hidrocarburos, residuos urbanos	20
Yucatán	Hidrocarburos, escorias	1
Zacatecas	Jales, metales pesados, reactivos químicos, hidrocarburos	12
<b>TOTAL</b>		<b>333</b>

**Fuentes:**

1995-1997: Semarnat. Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. México. 2005. Basado en: Profepa. Informe Trienal 1995-1997. México. 1998.

2000-2004: Semarnat. Subsecretaría de Gestión para la Protección Ambiental. Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. 2004. Basado en: a) Informe de Profepa, Subprocuraduría de Auditoría Ambiental. Identificación y Caracterización de Sitios Contaminados con Residuos Peligrosos. México. 2000; b) Sistema Informático de Sitios Contaminados (SISCO). Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. Informe inicial. México. 2003; c) Lista de focos rojos de DGGIMAR 2002 – 2003; d) Lista de pasivos ambientales de FNM (en liquidación). 2003. 2006-2008: Subsecretaría de Gestión para la Protección Ambiental. Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. México. Abril 2008.

Cabe señalar que desde el 2008 se encuentra en proceso de construcción que actualmente no ha sido posible acceder a dicha información.

El SISCO señala que los tipos de sitios contaminados son variados y en el listado existen sitios industriales, zonas mineras, tiraderos, áreas impactadas por derrames accidentales, entre otros. No obstante, este registro está lejos de ser la representación fiel del total de sitios contaminados en México, ya que no incluye las zonas de las industrias petroleras y de

producción de energía. Es entonces que el número total de sitios contaminados en México es subestimado, pero no podemos ignorar que suman cientos.

A este respecto, los principales problemas que enfrenta la gestión de los sitios contaminados son [40]:

- i) Carencia de recursos financieros para la remediación de sitios contaminados
- ii) Falta de interés en la recuperación urbana de sitios contaminados,
- iii) Los problemas derivados de las relaciones de posesión de predios,
- iv) Carencia de un inventario/diagnóstico completo sobre los sitios contaminados (número y ubicación).

Ante este escenario, diversos estudios han sido realizados en México para definir las características de un sitio contaminado con COPs y establecer la real magnitud de la exposición humana a ellos.

Los trabajos se basan en dos esquemas: i) investigación en evaluación de la exposición infantil a COPs (biomonitoreo humano en población abierta) y ii) evaluación en sitios con antecedentes de elevada exposición a algún compuesto orgánico persistente.

Con el biomonitoreo humano en población vulnerable (principalmente la infantil), se concluyó que existen diferentes grados de exposición y que en distintas regiones del país se presentan diferentes fuentes. Por ejemplo, fueron reportadas exposiciones a COPs en zonas ladrilleras (PCBs en una ladrillera del Estado de Querétaro y Hexaclorobenceno (HCB) en zonas ladrilleras de San Luis Potosí, Coahuila y Querétaro), el origen: la quema de aceite contaminado [45-47].

Por otro lado, en zonas marginadas: como las favelas urbanas o las comunidades indígenas, se reportó niveles detectables de compuestos bromados y de lindano, los primeros por su amplia distribución en diferentes materiales (retardantes de flama) y por su empleo como fármaco en el tratamiento de pediculosis y escabiasis [48-51].

La exposición al DDT es para el compuesto inicial y sus metabolitos y es asociado con su uso pasado como insecticida sanitario (combate a la malaria) o como insecticida agrícola (campos de algodón) [46, 49, 52].

En cuanto a sitios con antecedentes de contaminación, han sido reportados depósitos no controlados de PCBs (una mina en Nuevo Mercurio, Zacatecas); una empresa que manejaba de manera no controlada sus transformadores (localizada en la comunidad de

Alpuyeca, Morelos) y ríos o arroyos a lo largo del país (Chiapas, Quintana Roo, Veracruz, Michoacán) [32, 45, 46, 53]. Los niveles encontrados en estos sitios en algunos casos son extremos y la exposición infantil o adulta es mayor a la registrada para la población abierta.

#### **1.4. Justificación**

Los sitios contaminados son un obstáculo para el desarrollo humano por algunas de las siguientes razones: i) el alto costo social del daño a la salud humana y pérdida del suelo; ii) reduce el valor de la propiedad; iii) existen serias cuestiones de responsabilidad política cuando son descubiertos y v) el alto costo económico de su tratamiento.

Las políticas ambientales mexicanas de la última década han contribuido considerablemente a la reducción y eventual eliminación del uso de algunos COPs principalmente de tipo COPs señaladas en el convenio de Estocolmo. No obstante, en México existen escasos programas de monitoreo de contaminantes en sitios de alto riesgo (PRONAME). Los sitios que se investigan son los que llegan a tener un carácter de “emergencia”. Ello ha impedido el establecimiento de una estrategia para prevenir y atender a la contaminación en un esquema de seguridad sanitaria. El riesgo crónico, ecológico o para la salud humana, se incrementa entonces paulatinamente y los sitios contaminados proliferan en nuestro país.

En México existen sitios contaminados potencialmente por COPs, entre los que podemos citar se encuentra, las zonas agrícolas, zonas endémicas de paludismo, zonas industriales, petroleras, ladrilleras, mineras, rellenos sanitarios, entre otros. Por otro lado, el uso y la generación de COPs dependen de la fuente y la influencia de los factores geográficos, ambientales, sociales y culturales.

Considerando los datos expuestos en los antecedentes, es evidente que existen varias posibilidades de encontrar sitios contaminados con COPs en México. Tomando en cuenta la toxicidad de estos compuestos, tanto para los humanos como para los demás organismos de la biota, es imperativo contar con una metodología para identificar las áreas de mayor riesgo y así establecer medidas programas de prevención oportunos.

#### **1.5. Objetivo General**

Desarrollar una herramienta para la identificación y vigilancia ambiental de sitios potencialmente contaminado con sustancias tóxicas persistentes, considerando aspectos de

riesgo en salud y con aplicación en los distintos escenarios de vulnerabilidad en nuestro país.

### **1.6. Objetivos específicos**

- i) Establecer parámetros de identificación de sitios potencialmente contaminados con COPs y seleccionar sitios que resulten cumplir con todos los puntos señalados en los parámetros de identificación.
- ii) Obtención de la información de cada sitio necesaria para definir especies críticas y una comunidad de alto riesgo (para el biomonitoreo humano).
- iii) Desarrollo y validación de una metodología con los principios de la química analítica sostenible para la cuantificación de COPs en suero humano y tejido de especies.
- iv) Evaluar mediante un biomonitoreo COPs en sangre de niños y en tejidos de la especie seleccionada identificando los contaminantes críticos en el área seleccionada.
- v) Construir mapas de identificación de áreas maláricas; depósitos de COPs; ladrilleras; regiones artesanales; áreas agrícolas; zonas industriales; vulnerabilidad climática; niveles de marginación; comunidades indígenas; favelas urbanas y sitios con antecedentes de contaminación.
- vi) Establecer áreas de alto riesgo por exposición a COPs en México.

### **1.7. Caracterización de sitios potencialmente contaminados con COPs**

En los sitios contaminados es común que la problemática ambiental involucre múltiples factores estresantes y varios medios impactados. Por lo tanto, no resulta extraño que los tomadores de decisión requieran simplificar la complejidad a fin de ordenar, guiar o diseñar medidas de intervención que reduzcan los riesgos identificados.

En México, los sitios peligrosos contaminados con sustancias tóxicas pueden clasificarse en sitios mineros, regiones agrícolas, zonas industriales, campos petroleros, depósitos de residuos o basura, cuerpos de agua contaminados, y áreas afectadas por contaminación natural (yacimientos, volcanes, incendios, etc.) [54].

#### **1.7.1. Zona indígena. Caso de estudio: Cuatlamayán, Tancanhuitz, S.L.P.**

Tancanhuitz se localiza al suroeste del estado de San Luis Potosí en la zona de la huasteca potosina, entre las coordenadas geográficas 21° 36' N, y 98° 58' O; a una altitud entre 40 y

600 m.s.n.m. (metros sobre el nivel del mar). El municipio colinda al norte con los municipios de Aquismón y Tanlajás; al este con Tanlajás y San Antonio; al sur con los municipios de Huehuetlán y Coxcatlán; y al oeste con Aquismón [55].

El territorio del municipio es accidentado en su mayoría, al norte de la cabecera municipal se encuentra una pequeña región plana. Los suelos se formaron en la era Mesozoica, su uso principal es ganadero, forestal y agrícola. El municipio pertenece a la región hidrológica del Pánuco. Sus recursos hidrológicos son proporcionados por los ríos Oxitipa, Tampaón y Coy. Además cuenta con arroyos de afluente temporal, como el Tancancuitz; así como algunos manantiales [55].

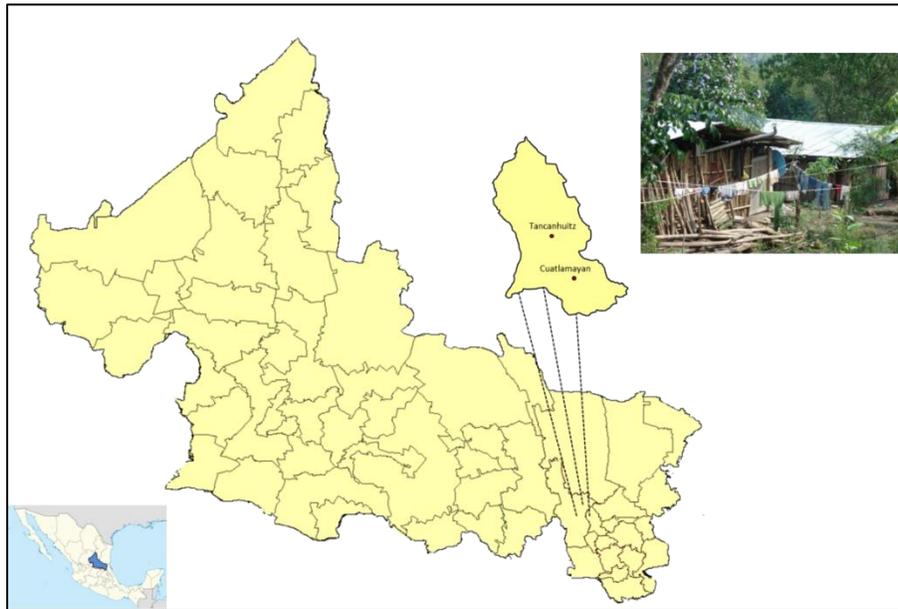
El clima del municipio es cálido semi-cálido con abundantes lluvias en verano al noroeste del municipio y cálido al norte; no posee cambio térmico invernal bien definido. La temperatura media anual es de 23.4°C, la máxima se registra en el mes de mayo (52°C) y la mínima se registra en febrero (5°C). El régimen de lluvias es entre los meses de abril y noviembre, contando con una precipitación media de 2267.2 mm. El mapa de la ubicación del municipio dentro del estado se observa en la **Figura 1.1**.

La superficie total del municipio es de 349.58 km<sup>2</sup>, ocupa el 0.2% de la superficie del estado, y cuenta con 244 localidades [56]. Su población es de 21,039 habitantes [56]. El índice de desarrollo humano señalado al 2000 fue de 0.684 y un grado de marginación muy alto [57]. De acuerdo al Censo de Población 2010, el 75.87% de las viviendas en el municipio de Tancanhuitz, utilizan leña o carbón para cocinar. Cuenta con alrededor de 60 km<sup>2</sup> de superficie cosechada total, principalmente tiene siembra de maíz, frijol, chile verde, entre otros [56].

El sitio de estudio fue la localidad de Cuatlamayán ubicada en las coordenadas 21°35' 21" N, 98°56' 13" O. Presentan población mayoritariamente de origen náhuatl, cuenta con una población de 419 personas de la cuales 215 son mujeres y 204 hombres. Considerando que una de las poblaciones más susceptibles a contaminantes es la infantil, en cada sitio se consideró este dato, para el caso de Cuatlamayán, el 34.1% corresponde al porcentaje de población de 0 a 14 años.

Tiene un índice de rezago social de 0.252 con un grado de rezago social medio, ocupando el lugar 38,182 en el país [58].

**Figura 1.1** Mapa de localización del municipio de Tancanhuitz de Santos con respecto al Estado de San Luis Potosí.



Debido a las condiciones climáticas y el posicionamiento geográfico es una zona endémica de paludismo, por lo que fue usado el DDT para uso agrícola y después sólo para el control de vectores [59]. De acuerdo con la información reportada por Rentería-Guzmán [60], el 85.72% de las viviendas en Cuatlamayán utilizan leña para cocinar. Parte de este porcentaje utiliza en la actualidad estufas ecológicas (también llamadas estufas eficientes), que si bien manejan el mismo combustible, disminuyen tanto el consumo y reducen la exposición a humo intradomiciliario, ya que conducen las emisiones fuera de la casa a través de un tubo o chimenea [61].

### **1.7.2. Zona indígena: Caso de estudio: Santa María Picula, Tamazunchale, S.L.P.**

El municipio de Tamazunchale se encuentra localizado en la parte sureste del estado, en la zona huasteca, entre las coordenadas 98°48' O y 21°16' N, con una altura de 140 m.s.n.m. Sus límites son: al norte con Matlapa y Tampacán; al este con San Martín Chalchicuautla; al sur y al oeste con el estado de Hidalgo. La superficie total del municipio es de 349.58 km<sup>2</sup>. Gran parte del municipio se encuentra entre montañas y estribaciones de la sierra Madre Oriental y planicies.

La población total del municipio asciende a 96820 de acuerdo a INEGI [56], al 2000 presentaba un índice de desarrollo humano de 0.693 y un grado de marginación alto [62].

De acuerdo al Censo de Población 2000, el 71.8 % de las viviendas en el municipio de Tamazunchale, utilizan leña o carbón para cocinar. Cuenta con alrededor de 152 km<sup>2</sup> de superficie cosechada total, principalmente tiene siembra de maíz [56].

La hidrografía más importante de Tamazunchale son los ríos Moctezuma, Claro y Amajac, que proceden del estado de Hidalgo y se unen al Moctezuma. En el norte del municipio predomina el clima semi-cálido húmedo con abundante lluvia en verano, al sur el clima es semi-cálido húmedo con lluvia todo el año. La temperatura media anual es de 25.5°C con una máxima absoluta de 44 C y una mínima absoluta de 11 C. La precipitación pluvial anual es de 2168.3 mm [63].

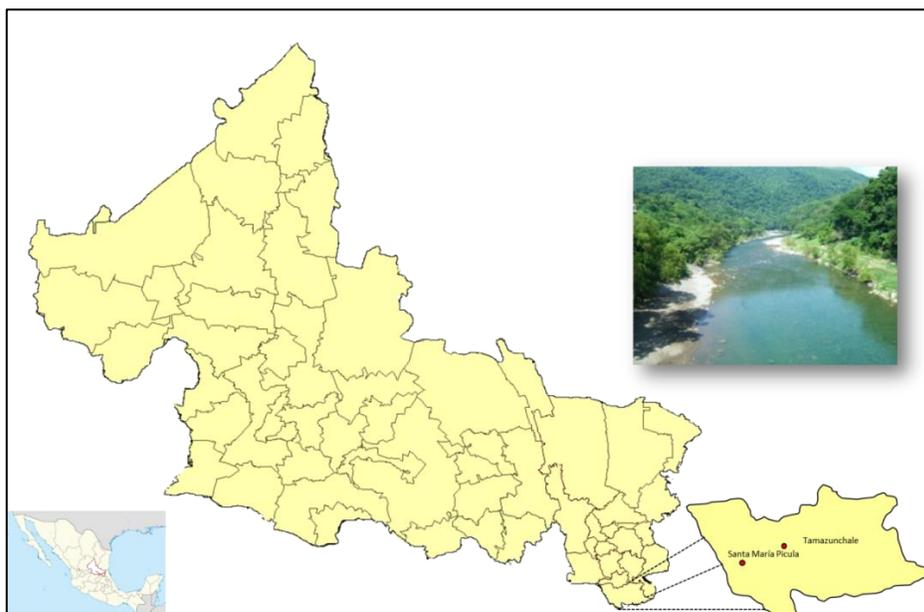
En el municipio predomina la vegetación tipo selva alta perennifolia, las plantas más características son *phoebe*, *tampicensis*, *bursera sp. brosimun alicastrum*, tipo de vegetación bastante perturbado, con una altura en condiciones conservadas de más de 30 metros. La fauna se caracteriza por las especies dominantes como: tigrillo, venado, puerco espín, víboras, pato, conejo, rata de campo y culebra de río [63].

La comunidad de estudio fue Santa María Picula se encuentra ubicada en las coordenadas 98°44'38" O y 21°12'12" N, a una altitud de 175 m.s.n.m. (**Figura 1.2**), colinda al este, oeste y sur con el estado de Hidalgo caracterizado por tener una tradición minera desde el siglo XVII.

Es una población indígena de cultura náhuatl, el tamaño de la población es aproximadamente 978 habitantes de las cuales 469 son hombres y 509 mujeres, el 31.6 % corresponde a la población entre 0 a 14 años y el diez por ciento de la población no cuenta con servicios de salud [56]. En infraestructura urbana, aproximadamente el 100 % tiene agua entubada y solo el 20 % no cuenta con el programa piso firme.

La hidrografía en la comunidad corresponde a cuerpos de agua del río Claro que nace en el estado de Hidalgo, cabe señalar que esta es la única fuente de agua de abastecimiento de la comunidad y funciona como atractivo ecoturístico en épocas de vacaciones, además que en esta temporada la comunidad draga el sedimento del río para formar playas artificiales y aparcamientos (**Figura 1.3, 1.4**).

**Figura 1.2.** Mapa de localización de Santa María Picula, Tamazunchale con respecto al Estado de San Luis Potosí.



La localidad de Santa María Picula, es una zona endémica de paludismo por lo que se dio un extensivo de DDT en la zona. Es una zona indígena y dado al contexto cultural, en esta comunidad se presenta un uso extensivo de leña para la cocción de sus alimentos, por lo que se presentan contaminantes como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) y Compuestos Volátiles (COV) como benceno [46, 64].

Un estudio realizado por nuestro grupo de investigación en 2005, demostró la presencia de altos niveles de manganeso en el sedimento del río Claro, cabe señalar que estos son los niveles más altos reportados en la literatura sobre este metal en ríos [65]. La fuente de manganeso es el área minera de Molango-Otongo ubicada en el estado de Hidalgo. La zona de la Huasteca Potosina ha sido por largo tiempo una zona rural de atención prioritaria, específicamente Tamazunchale se encuentra dentro los 1251 municipios rurales de alta marginación, teniendo un porcentaje de población con pobreza multidimensional del 51.1 % [58].

### **1.7.3. Zona indígena. Caso de estudio: Tocoy, San Antonio, S.L.P.**

El municipio de San Antonio se encuentra ubicado en la parte sureste del estado de San Luis Potosí. Sus límites son: al Norte, con Tanlaajás, al Este con Tanquián de Escobedo, al Sur con Tampamolón Corona, al Oeste con Tancanhuitz. El mapa del municipio se observa en la **Figura 1.5** [66].

El municipio de San Antonio presenta una población total de 9390 [56], tiene un índice de desarrollo humano de 0.656 (medio) [57] y un grado de marginación alto [62].

**Figura 1.3.** Fuente de abastecimiento de agua de la comunidad



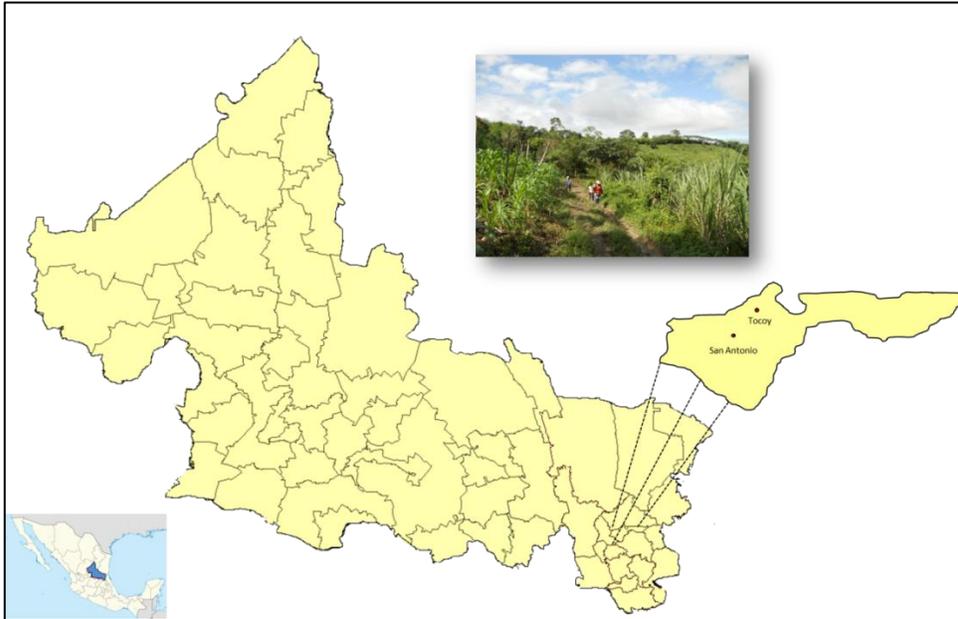
En la **Figura 1.3 a)** se observa un niño recolectando agua directamente del río, la cual es utilizada para cocinar y beber; **3 b)** Se muestra el tanque de almacenamiento del agua del río, posteriormente abastece a toda la comunidad.

**Figura 1.4.** Material dragado para la construcción de estacionamiento y palapas en Santa María Picula, Tamazunchale, S.L.P.



El clima que predomina en la mayor parte del municipio es semi-cálido húmedo, con abundantes lluvias en verano, en el extremo noreste, su clima es cálido sub-húmedo. El promedio anual de la temperatura es de 24.7 °C, su precipitación pluvial es de 2488 mm anual [67].

**Figura 1.5.** Mapa de localización del municipio de San Antonio con respecto al estado de San Luis Potosí.



Casi en su totalidad el municipio se ha integrado por asociación edáfica compuesta por vertisol pélico, rendzina regosol calcárico, con textura fina únicamente al noreste se localiza una zona compuesta por regosol calcárico y en menor escala vertisol pélico, ambos presentando una textura fina. El suelo se utiliza para la actividad pecuaria y agrícola [66, 67]. Tiene 51.7 km<sup>2</sup> de suelo agrícola, con cultivos como caña de azúcar, maíz, frijol, entre otros.

**Figura 1.6.** Tipo de vivienda y fogón utilizado en Tocoý, San Antonio, S.L.P.



La **Figura 6 a** muestra como la cocina en la comunidad de Tocoý se encuentra dentro de la habitación. La **Figura 6 b** se observa la infraestructura de la estufa ecológica es utilizada como un fogón tradicional.

El sitio de estudio fue la localidad de Tocoý, una comunidad indígena de origen teenek, se encuentra localizada en entre las coordenadas 98°52'15" O y 21°38'19" N, a una altitud de

259 m.s.n.m., cuenta con 1061 habitantes, y el 39.1 % corresponde a la población de 0 y 14 años [56].

**Figura 1.7.** Tipo de basura en la comunidad de Toco, San Antonio, S.L.P.



**Figura 1.7 a,** filtro de un coche; **7 b,** pila; **7 c,** botes de plástico en arroyo

La región oriental del municipio se encuentra constituida por asociación vegetativa del tipo selva alta perennifolia. En la porción central encontramos una alta zona compuesta por vegetación de selva media. Al oriente, donde se encuentra Toco, predomina las áreas de agricultura de temporal y en menor grado vegetación tipo pastizal cultivado.

Presenta pocos cuerpos de agua, principalmente son arroyos intermitentes. La mayor parte de la población utiliza leña como fuente de combustible para la cocción de sus alimentos (**Figura 1.6**). No existe una recolección adecuada de basura por lo que tienden a quemarla fuera de sus hogares generalmente sin separarla (**Figura 1.7**).

La localización geográfica hace susceptible a la generación de vectores como el paludismo, por lo que esta zona se consideró como tal y se utilizó DDT como control químico.

#### **1.7.4. Zona industrial-agrícola. Caso de estudio: Comunidad Las Palmas, Tamuín, S.L.P.**

El municipio de Tamuín se localiza entre las coordenadas geográficas 22°00' N y 98°47' O, en la porción oriental de la huasteca potosina, colinda al norte con el estado de Tamaulipas, al sur con San Vicente Tancuayalab y Tanlajás, al este con los municipios de Ébano y al oeste con Ciudad Valles [68]. Presenta una población total de 37956 personas, tiene un índice de desarrollo humano de 0.75 y un grado de marginación medio [62].

El clima es cálido, el promedio de la temperatura anual es de 25.8 °C, con una máxima absoluta de 48.5 °C y una mínima absoluta de 7 °C. Su precipitación pluvial es de 882.8 mm.

Este municipio presenta una hidrografía compuesta por el río Tampaón y se une al río Moctezuma para formar el río Pánuco que desemboca en el golfo de México. También se localizan en esta región las lagunas: Los Patitos, Tansey, Brasil, San José del Limón, Palmas Cortadas y Mirador.

En el municipio se encuentra la sierra Abra-Tanchipa que comparte con el municipio de Ciudad Valles y fue declarada Reserva de la Biosfera.

En la parte central existen zonas dedicadas a la actividad agrícola de riego, temporal y pastizal cultivado, la vegetación es de tipo selva baja caducifolia y tular. La fauna está compuesta por especies como: coyote, conejo, gato montés, liebre, puerco espín, armadillo, venado y algunas especies de aves y serpientes [68].

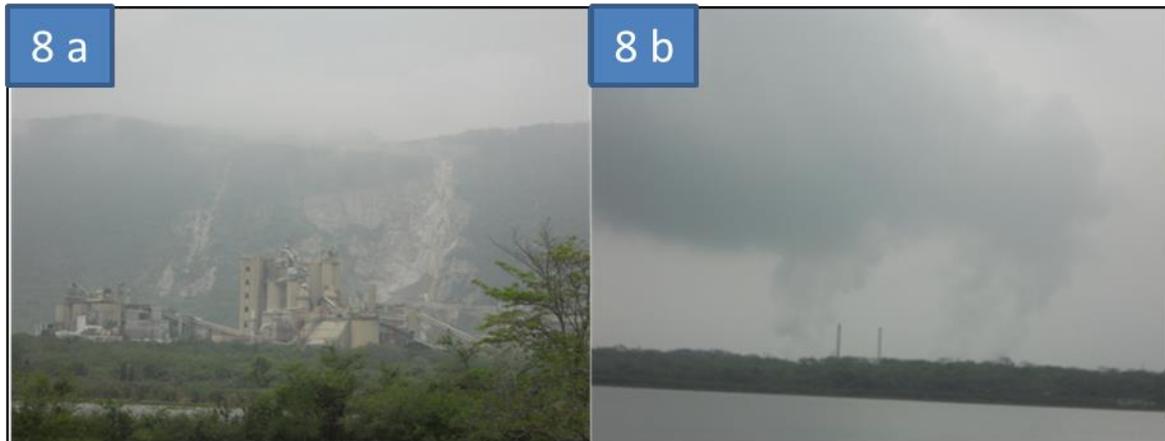
Esta zona es considerada como área de transmisión del paludismo por lo que se utilizó DDT en el pasado, por otro lado se registra el uso de este insecticida en las zonas algodoneras del sitio. Tiene una superficie total municipal de 182313 hectáreas y de suelo agrícola de 172264 hectáreas, los principales cultivos son el maíz, sorgo, frijol, chile, soya, caña de azúcar y pasto. Predominan los suelos arcillosos oscuros, que suponen un buen contenido de materia orgánica. En el municipio se encuentra una planta productora de cemento del grupo Cemex (inaugurada en 1967), dos unidades de generación de energía eléctrica (central termoeléctrica) operada por AES Corporation de 250 MW cada una (500 MW netos), un rastro y 2 empacadoras calidad TIF[68].

El municipio se encuentra integrado por 411 localidades, donde la mayor concentración de población se localiza en Tamuín cabecera municipal y en las localidades de: Nuevo Tampaón, Santa Martha, Las Palmas, Ejido los Huastecos, Nueva Primavera, Estación Tamuín, Antiguo Tamuín, Nuevo Ahuacatitla, La Fortaleza, El Centinela y Nuevo Aquismon con más de 500 habitantes [68].

La zona de estudio fue la comunidad de las Palmas localizada entre las coordenadas 98°52'26" O y 22°01'58" N, a una altitud de 49 m.s.n.m. Tiene una población total de 1592, de los cuales 789 son mujeres y 803 hombres, el 28.9 % corresponde a la población de 0 a 14 años. En la comunidad se encuentra la empresa cementera Cemex con hornos

donde queman residuos de procedencia desconocida, dos termoeléctricas de CFE que utilizan coque de petróleo en su proceso y varias zonas agrícolas y cuerpos de agua como el río Choy y la laguna de Las Palmas (**Figura 1.8**).

**Figura 1.8.** Actividades potencialmente contaminantes en la comunidad de las Palmas, Tamuín, S.L.P.



**Figura 1.8 a)** Cementera; **8 b)** Termoeléctrica. se observa que la dirección de los vientos transporta los contaminantes hacia la comunidad.

#### **1.7.6. Caso de estudio: San Luis Potosí, S.L.P.**

El municipio se encuentra localizado en la zona centro del estado, se encuentra entre las coordenadas 22°09" N y 100°58" O a una altitud de 1860 m.s.n.m. Sus límites son: al norte, Moctezuma y Villa de Arista, al este, Villa Hidalgo, Soledad de Graciano Sánchez, Cerro de San Pedro y Villa de Zaragoza, al sur, Villa de Reyes, al oeste, Villa de Arriaga, Mexquitic de Carmona y Ahualulco [69].

La población total del municipio es de 772604, siendo unas de las ciudades más pobladas de México, presenta un índice de desarrollo humano de 0.838 considerado alto.

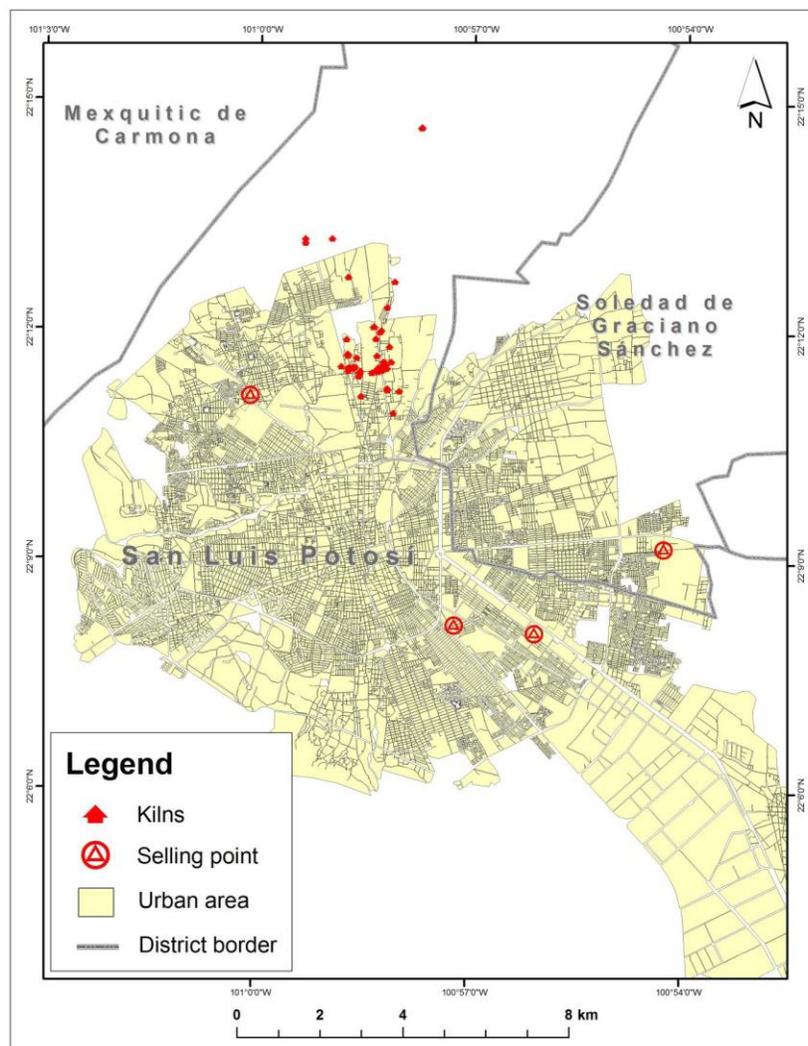
La distribución climática del municipio se caracteriza por: su parte sur, seco templado y semi-seco templado; en el norte, seco semi-cálido, al centro, muy seco templado. Su precipitación pluvial anual es de 372.9 mm. La temperatura media anual es de 16.8°C, con una máxima absoluta de 35°C y una mínima absoluta de 7°C. Los vientos dominantes van hacia el este, noreste y suroeste [69].

La vegetación se define en el área del municipio por las siguientes especies: matorral desértico micrófilo, matorral espinoso, craci rosulifolios espinosos, nopaleras, izotal,

cardonal y pastizal. Las principales especies animales más abundantes y representativas son conejo, liebre, codorniz y rata de campo [69].

Se localizan formaciones montañosas al norte del municipio, destacando por su altura: cerro Gordo, El Panalillo, El Divisadero, El Cabo y El Coyote; al sur y oeste se localiza la sierra de San Miguelito, destacando los cerros de: Las Peñas Blancas, El Picacho del Fraile, Mesa Redonda, La Yerbabuena, Mesa Las Gallinas, Las Palomas, La Peña, La Campana, El Mezapíl y El Borrego. De acuerdo a las Cartas de Edafología del INEGI, se localiza dos tipos de suelo Litosol y Fluviosol.

**Figura 1.9.** Mapa de localización de los hornos ladrilleros en San Luis Potosí.



El municipio de San Luis Potosí se localiza en la región hidrológica El Salado (N37) siendo una cuenca cerrada, sólo arroyos muy pequeños cruzan esta zona, como son: el río

Españita, el Paisanos y el Santiago, éstos son formados debido a los escurrimientos en temporadas de lluvia, en cuyo tiempo se abastecen las presas de San José y El Peaje, así como de corrientes subterráneas importantes, que se localizan al sur y sureste de la ciudad.

La principal actividad económica del municipio es la manufactura, concentrando más del 80% del total estatal y dando empleo al 21% de la población ocupada. De manera particular, destaca en el municipio la producción de hierro y acero, alimentos y bebidas, conductores, productos químicos y electrodomésticos, entre otros. La infraestructura industrial se concentra en las zonas industriales y parques privados.

San Luis Potosí presenta una densidad poblacional alta, para los objetivos del proyecto seleccionamos dos zonas de esta ciudad que convergen con la metodología de estudio, la zona de las terceras que denominamos colonia Tercera Chica y la colonia Industrial San Luis.

#### **1.7.6.1. Zona ladrillera. Caso de estudio: Col. Tercera chica, S.L.P.**

Localizada al Norte de la ciudad de San Luis Potosí se encuentra la zona conocida como las Terceras, conformada por en varias colonias: Tercera Chica 1, 2 y 3, Tercera Grande 1 y 2, La Loma de Las Palmas, Pedroza y Matamoros (**Figura 1.9**).

En esta zona se encuentran establecidas aproximadamente 120 ladrilleras de pequeña escala, en las que se utilizan diversos combustibles para su operación, tales como basura, plásticos, aceites usados, llantas, madera y otros [70], causando la emisión de una variedad de contaminantes a la atmósfera. Como ocurre en otras zonas del país, esta área no es específica para la actividad ladrillera, inmersa en la zona se encuentran casas habitación, condición que parece favorecer la exposición de la población a los productos de la combustión incompleta.

**Figura 1.10.** Humo proveniente de ladrilleras ubicada en la zona de las Terceras



Además de las viviendas, la exposición se da también en los centros educativos (preescolar primaria y secundaria), mismas que se encuentran distribuidas en la zona. Dado que los horarios de los hornos de las ladrilleras se programan de acuerdo a sus propias necesidades, la generación de humos puede ocurrir a cualquier hora del día, lo que puede aumentar la probabilidad de que la población esté expuesta a estos contaminantes. Durante una de las visitas que realizamos al sitio, logramos identificar grandes humaredas provenientes de diferentes sitios (**Figura 1.10**), por otro lado, los trabajadores ladrilleros hacen referencia al uso de principalmente aceite industrial como combustible, llantas, entre otros materiales.

#### **1.7.6.2. Zona industrial. Caso de estudio: Colonia Industrial San Luis, S.L.P.**

Localizada al sureste de la ciudad se encuentra la zona de estudio Colonia Industrial San Luis contigua a esta zona se encuentran las áreas industriales del municipio (Zona Industrial San Luis Potosí y Zona Industrial del Potosí). Las empresas que operan en dichas zonas ascienden a 435, cabe señalar que muchas de ellas cumplen con las actividades de manufactura señaladas en el presente documento como generadoras de COPs (por ejemplo, fundición de hierro, laminación de acero, productos de hule, partes de automotrices, entre otros) [69] En la **Figura 1.11**, se muestra un ejemplo del tipo de industria que se localiza en la zona.

**Figura 1.11.** Colonia Industrial San Luis, S.L.P.



**Figura 1.11 a)** Empresa de fundición, maquila y transformación de chatarra; **11 b)** escuela de la colonia industrial San Luis ubicada en la parte posterior a la zona industrial.

### **1.7.7. Zona industrial-confinamiento de residuos peligrosos. Caso de estudio: Rincón de San José, Mexquitic de Carmona, S.L.P.**

Mexquitic de Carmona se encuentra entre las coordenadas 22°16'00" N y 101°06'48" O a una altitud de 2027 m.s.n.m. Colinda al norte con el municipio de Ahualulco; al este con el municipio de San Luis Potosí; al sur con los municipios de San Luis Potosí y Villa de Arriaga; al oeste con el municipio de Villa de Arriaga, el estado de Zacatecas y el municipio de Ahualulco [71]. En la **Figura 1.12** se presenta el mapa del municipio. Cuenta con 124 localidades y una población total de 53442 habitantes, la población mayoritaria es mestiza hablante del español [56]. Cuenta con índice de desarrollo humano de 0.705 y un grado de marginación medio [58].

Presenta un clima se clasifica como seco estepario, la precipitación pluvial anual registrada es de 360.6 mm, la temperatura media anual es de 17.2 °C, la máxima promedio se registra en los 33 °C y la mínima promedio en los 8.5 °C. La dirección de los vientos dominantes o alisios es de NE a SO, durante nueve meses del año, de abril a diciembre, mientras que los contra alisios o no dominantes, se observan de enero a marzo, con dirección SO a NE.

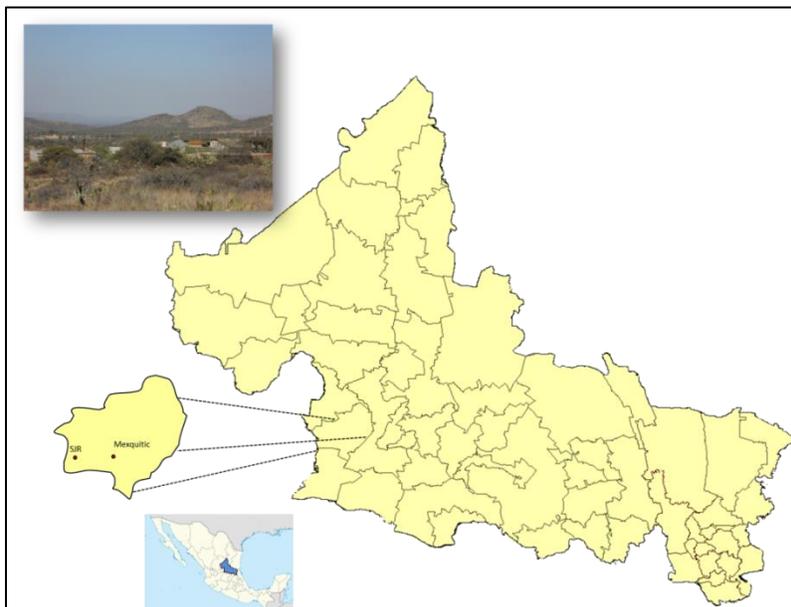
La zona de la cabecera municipal y en general de todo el municipio, corresponde a la región hidrológica llamada El Salado (RN37), la cual está constituida básicamente por un conjunto de pequeñas cuencas endorreicas [71].

Dadas sus características geográficas, los arroyos existentes en la zona llevan agua tan solo en época de lluvias, pues la mayoría carece de corrientes perennes; a excepción del arroyo Mexquitic, el cual es alimentado de manera constante por la presa Álvaro Obregón y su cauce se une al del río Mexquitic, mismo que solo lleva una corriente considerable en temporada de lluvias. El área se encuentra cubierta por vegetación típica de zonas templadas a áridas. De estas asociaciones especiales tenemos: matorral desértico micrófilo, matorral espinoso, nopalera, izotal, cardonal y pastizal. La fauna se caracteriza por las especies dominantes como: conejo, liebre, víbora de cascabel, tejón y codorniz [71].

Los suelos son derivados de rocas ígneas y en menor grado de rocas sedimentarias. Su formación es aluvial, con una afluencia coluvio aluvis; van de medianamente profundos y se encuentran sobre un estrado endurecido. El uso de suelo está relacionado con actividades primarias, dentro de los cuales son predominantes: la vegetación (uso forestal), la actividad agrícola y la actividad pecuaria. El municipio cuenta con 3823 hectáreas de suelo agrícola,

los productos que más cultivan son alfalfa verde, avena forrajera, chile verde, frijol, maíz, entre otros. La ganadería que se produce es principalmente ovina y caprina.

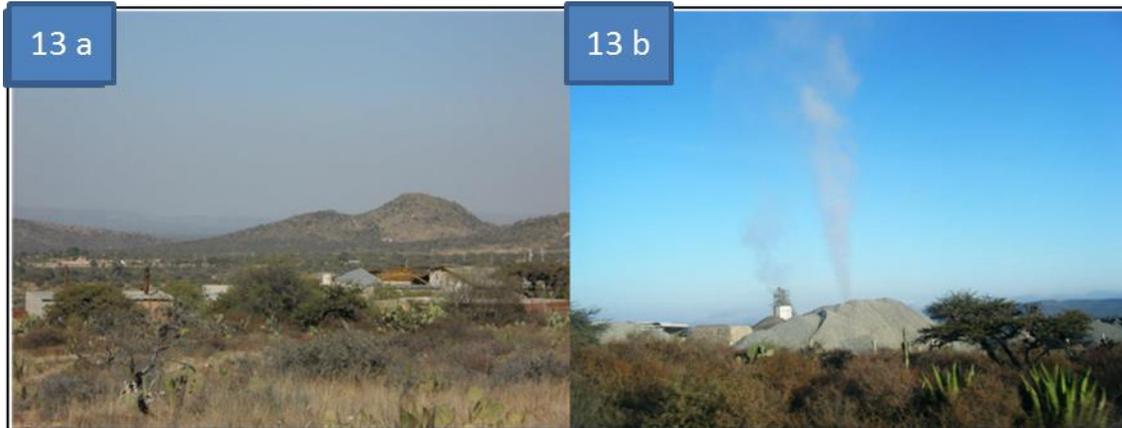
**Figura 1.12.** Mapa de localización del municipio de Mexquitic de Carmona, con respecto al Estado de San Luis Potosí.



La localidad de estudio fue Rincón de San José localizado en las coordenadas  $22^{\circ}17'06''$  N y  $101^{\circ}09'53''$  O a una altura de 2020 m.s.n.m., cuenta con una población de 644 habitantes, de los cuales 345 son mujeres y 299 hombres, el 33.8 % se encuentra en el intervalo de edad de 0-14 años de edad.

Rincón de San José es una zona de gran importancia en cuanto a sitios contaminados se refiere. En esta área se instaló el primer confinamiento de residuos peligrosos en México el cual fue clausurado en 1992 [72], actualmente opera una empresa dedicada al reciclaje de mercurio y se encuentra establecida una empresa fabricante de asfalto (**Figura 1.13**). La zona de estudio presentan un grado de marginación medio, las construcciones de la mayoría de los hogares son de concreto, gran parte del poblado esta sin pavimentar, además en la comunidad hacen referencia que debido a la falta de recolección de basura, tiran los desechos en la parte del arroyo intermitente o realizan quema.

**Figura 1.13.** Actividades potencialmente generadoras de COPs en Rincón de San José, Mexquitic, S.L.P.



**Figura 1.13 a)** Planta recicladora de mercurio; **13 b)** empresa fabricante de asfalto.

#### **1.7.8. Zona industrial-agrícola. Caso de estudio: Alpuyeca, Xochitepec, Morelos.**

Xochitepec, municipio del estado de Morelos ubicado entre las coordenadas  $18^{\circ} 42' N$  y  $99^{\circ} 11' O$ , a una altitud de 1109 m.s.n.m., limita al norte con los municipios de Temixco y Emiliano Zapata; al sur con el de Puente de Ixtla; al este con los de Emiliano Zapata y Tlaltizapán y; al oeste con el Municipio de Miacatlán [73].

Tiene una población total de 63382 habitantes, con un índice de desarrollo de medio de 0.747 y un grado de marginación medio.

Xochitepec se ubica en la provincia la Sierra Madre del Sur, región de gran complejidad litológica en la que cobran gran importancia las rocas intrusivas cristalinas, particularmente los granitos y las metamórficas. La hidrografía consiste en ríos Tetlama-Cuentepec, Apatlaco y Salado; de los arroyos El Sabino, Tlazala, Colotepec, Agua Fría y Corralillo.

El clima predominante es el cálido, que se caracteriza por tener una temperatura media anual entre  $24$  a  $26^{\circ}C$ ; con precipitación de 800 a 1000 mm. La vegetación dominante en el municipio es la conocida como selva baja caducifolia, con gran extensión perturbada por actividades antropogénicas.

El sitio de estudio fue la comunidad de Alpuyeca, se encuentra entre las coordenadas  $18^{\circ} 43'94'' N$  y  $99^{\circ} 15'46'' W$ . Tiene una población 8330 habitantes de los cuales el 24.8 % corresponde a la población entre 0 a 14 años.

Las actividades que se desarrollan alrededor del sitio, son fundamentalmente de tipo agrícola (principalmente cultivos de arroz y especies ornamentales) y pecuario (ganado

bovino, porcino, ovino, caprino equino y asnal), así como aves de corral que producen principalmente carne y huevo; en las colindancias existen núcleos residenciales, zonas arboladas, una gasolinera, un motel, un panteón y algunos restaurantes y/o puestos de comida [73].

La fauna está constituida por: venado, jabalí de collar, mapache, tejón, zorrillo, armadillo, liebre, conejo común, coyote, gato montés, comadreja, cacomixtle, tlacuache, murciélago, pájaro bandera, chachalaca, urraca copetona, zopilote, aura, cuervo, lechuza, aves canoras y de ornato. Se ejerce la caza de conejo, liebre y armadillo. Entre las especies acuáticas de ríos y arroyos se encuentran diferentes variedades de tilapias, trucha, carpa, langostino y otros crustáceos. La pesca se ejerce regularmente en los ríos y arroyos que cruzan la zona.

En la comunidad, se localiza una planta industrial donde se encuentra un sitio contaminado con capacitores que contienen PCBs. Colinda al norte con quintas residenciales y el panteón de Alpuyeca; al sur con terrenos baldíos, población de Alpuyeca de escasos recursos y zonas arboladas; al este con terrenos baldíos y al oeste con quintas residenciales. Dentro de la planta existe un área de 550 m<sup>2</sup> la cual, en el pasado fue una fosa de disposición final de pequeños capacitores que contienen PCBs (**Figura 1.14**).

**Figura 1.14.** Predio contaminado con PCBs en Alpuyeca, Xochitepec, Morelos.



**Figura 1.14 a)** Predio contaminado con PCBs en Alpuyeca, Xochitepec, Morelos; **14 b)** Acequia ubicada en la parte posterior al predio contaminado.

Dichos artefactos son residuos de la merma de la producción de la empresa Electrocap S. A., en la época de 1962 a 1978 [53]. A una distancia aproximada de 100 m del sitio hacia se encuentra una acequia que desemboca en río Apatlaco situado aproximadamente a 150 m

de distancia. Actualmente el predio se encuentra rodeado por vegetación como se observa en la **Figura 1.14**.

### **1.7.9. Zona industrial-petroquímica. Caso de estudio: Mundo Nuevo, Coatzacoalcos, Veracruz.**

Coatzacoalcos es un municipio del sureste del Estado de Veracruz se localiza en las coordenadas 94° 24' 41"O y 18° 80' 56" N, la altitud promedio es de 14 msnm. Se encuentra en la Provincia Fisiográfica de la Llanura Costera del Golfo y en la Subprovincia Llanuras y Pantanos Tabasqueños. Los sistemas de relieve representativos de esta región son llanuras costeras inundables y valles de ladera tendida [74].

El municipio de Coatzacoalcos, Veracruz está conformado por 157 comunidades con una población total de 280363 habitantes, de los cuales el 30 % de la población corresponden a habitantes entre 0-14 años [75]. De acuerdo al tabulado de Índices de Marginación 2000 del Consejo Nacional de Población, el municipio de Coatzacoalcos, Veracruz, tiene un grado de marginación muy bajo (-1.41) [57]. EL 55.34% de la población percibe hasta dos salarios mínimos; el 98.3% de la población cuenta con servicio de drenaje y el 90.55% con agua entubada.

El clima predominante es tropical lluvioso. La temperatura media anual es de 24.5 °C la temperatura media del mes más caliente (mayo) llega a los 27.9 °C y la temperatura media del mes más frío (enero) es de 22.1 °C. La precipitación media anual es de 2780.1 mm. En la zona se pueden distinguir tres temporadas: lluvias, secas y nortes [76].

El río Coatzacoalcos, es la principal corriente superficial y tiene una extensión de 322 km. Su temperatura oscila entre los 21.7°C a 33.3°C. En temporada de secas la intrusión salina llega hasta los 42.5 km. aguas arriba del río, y en las temporadas de lluvias y nortes la intrusión salina es de 3 y 22 km., respectivamente. En el área existen también otras corrientes de menor tamaño y magnitud como son el río Calzadas y los arroyos Copalapa, Teapa y Tepeyac, que desembocan en el río Coatzacoalcos [77].

Los principales tipos de suelo en el área son Gleysol, Regosol, y Solonchak. Los tipos de vegetación predominantes son: vegetación acuática (manglar, popal y tular), selva alta perennifolia (remanentes), pastizal y vegetación de dunas costeras [78].

Posiblemente la cuenca baja del río Coatzacoalcos fue una de las regiones de mayor riqueza biológica en el país. Un listado de especies potencialmente presentes en la región incluye

656 especies de vertebrados: 36 anfibios, 103 reptiles, 426 aves y 91 mamíferos [79]. Los anfibios constituyen el 12.2% del total nacional, los reptiles el 14.6%, las aves el 42.2% y los mamíferos el 19.5% [80].

En el municipio de Coatzacoalcos se han establecido diversas industrias entre las que se encuentran 39 microempresas, 21 de las cuales fabrican productos con calidad de exportación. Destacan la industria petroquímica secundaria, la fabricación de químicos y de polietileno. En la zona se encuentra además la industria PEMEX Petroquímica que es la encargada de la elaboración, el almacenamiento, la distribución y la comercialización de todos los productos petroquímicos secundarios. PEMEX Petroquímica cuenta con 60 diferentes plantas productoras en el país pero el 85% de sus productos son elaborados en la zona de Coatzacoalcos, en los parques industriales de Cosoleacaque, Cangrejera, Morelos y Pajaritos. Asimismo, en la zona están instaladas varias industrias relacionadas con procesos químicos [81](**Tabla 1.2**).

**Tabla 1.2.-** Empresas localizadas en la zona de Coatzacoalcos

Empresas	Actividad industrial	Productos	Estado
PEMEX	Petroquímica	Aromáticos y solventes Productos derivados del gas natural y derivados de Etileno	En operación
CELANESE Mexicana	Petroquímica	Cloruro de vinilo Acetilos, solventes, acrilatos, aminas y especialidades	En operación
FERTIMEX	Fertilizantes	Ureas, sulfatos de amonio, nitratos de amonio y productos fosfatados	Dejó de operar en el 2000.
TEMSA	Química	Tetraetilo de Pb y Br	Dejó de operar en 1997
IQUISA Cloro de Tehuantepec	Química	Sosa cáustica, Hipoclorito de Sodio, Cloro.	En operación
Industrias Resistol	Química	Adhesivo	En operación

En la actualidad, el río Coatzacoalcos y las zonas aledañas a los complejos industriales están considerados por diversos autores como uno de los sitios más contaminados de México debido a una gran cantidad de mezclas de diferentes agentes tóxicos derivados de las diversas actividades productivas de la región y detectados en diversos estudios ambientales y biológicos.

El municipio cuenta con una superficie total de 13400 hectáreas, de las cuales se siembran 7022. Los principales productos agrícolas que se cosechan son: maíz, frijón y arroz. Existen

306 unidades de producción rural con actividad forestal de las que 85 están dedicadas a productos maderables.

**Figura 1.15.** Comunidad de Mundo Nuevo, Coatzacoalcos Veracruz.



Una superficie de 9422 hectáreas está dedicada a la ganadería en donde se ubican 448 unidades de producción rural con actividad de cría y explotación de animales. Se cuenta con 28455 cabezas de ganado bovino de doble propósito (carne y leche), además de la cría de ganado porcino (6,283 cabezas), ovino (3,876 cabezas) y equino [75]

El área de estudio es la comunidad de Mundo Nuevo ubicada entre las coordenadas 94°22'23" O y 18°05'36" N a una altitud de 10 m.s.n.m. cuenta con una población de 8420 habitantes de los cuales el 28 % corresponde a la población de entre 0-14 años. Esta comunidad recibe aguas del arroyo Copalapa y Teapa, se encuentra localizado justo frente al complejo industrial Pajaritos (**Figura 1.15**).

### 1.8. Referencias

- [1] Environment Protection Agency, "Ley de Control de Sustancias Tóxicas (Toxic Substances Control Act, TSCA)," [www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/tscainventory](http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/tscainventory), 2014
- [2] Cepa Canadian Environmental Protection Act, "CEPA Environmental Registry," [www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=En&n=D44ED61E-1](http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=En&n=D44ED61E-1), 2013

- [3] Secretaría Del Medio Ambiente Y Recursos Naturales, "Inventario nacional de Sustancias Químicas. base 2009," [http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id\\_pub=684](http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id_pub=684), 2012
- [4] Global Environment Outlook Geo-5, "Environment for the future we want," [www.unep.org/geo/geo5.asp](http://www.unep.org/geo/geo5.asp), 2012
- [5] M. Neidell, and Kinney P. L., "Estimates of the association between ozone and asthma hospitalizations that account for behavioral responses to air quality information," *Env. Sci. Policy*, vol. 13, no. 2, pp. 97-103, 2010.
- [6] H. C. W. Skinner, and A. R Berger, *Geology and health: closing the gap*, p.^pp. 179, 2003.
- [7] Semarnat, "Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.," <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/148.pdf>., 2012
- [8] Arellano E, Camarena L, Von Glascoe C, and Daesslé W, "Health risk perception by exposure to pollutant mixtures: the case of agricultural valleys in Mexicali and San Quintín, Baja California, Mexico," *Rev. Fac. Nac. Salud Pública*, vol. 27, no. 3, pp. 291-301, 2009.
- [9] European Commission, *Methodology for the derivation of occupational exposure limits. Key documentation*, Luxembourg, 1999.
- [10] Commission for Environmental Cooperation (Cca), "Capacity Building Project for a POPs/Toxic Metals Baseline Biomonitoring Study to Identify Population Risk and Environmental Hotspots in Mexico.," 2006
- [11] Environmental Protection Agency (Epa), "ToxCast Phase I and II Chemicals.," 2010
- [12] D. Mullerova, and J. Kopecky, "White adipose tissue: storage and effector site for environmental pollutants," *Physiol Res*, vol. 56, no. 4, pp. 375-81, 2007.
- [13] S. Endo, B. I. Escher, and K. U. Goss, "Capacities of membrane lipids to accumulate neutral organic chemicals," *Environ Sci Technol*, vol. 45, no. 14, pp. 5912-21, Jul 15, 2011.
- [14] Bratberg M, Olsvik Pa, Edvardsen Rb, Brekken Hk, Vadla R, and Meier S, "Effects of oil pollution and persistent organic pollutants (POPs) on glycerophospholipids in liver and brain of male Atlantic cod (*Gadus morhua*)," *Chemosphere*, vol. 90, pp. 2157-2171, 2013.
- [15] Zimmermann R, Blumenstock M, Heger Hj, Schramm Kw, and Kettrup A, "Emission of nonchlorinated and chlorinated aromatics in the flue gas of incineration plants during and after transient disturbances of combustion conditions: delayed emission effects. ," *Environ Sci Technol.*, vol. 35, no. 1019-1030, 2001.
- [16] Wikstrom E, Ryan S, Touati A, Andbrian K, and Gullett B, "In situ formed soot deposit as a carbon source for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans," *Environ Sci Technol.*, vol. 38, pp. 2097-2101, 2004.
- [17] G. L. Daly, and F. Wania, "Organic contaminants in mountains," *Environ Sci Technol*, vol. 39, no. 2, pp. 385-98, Jan 15, 2005.
- [18] Pan J, Yang Y, Zhu X, Yin Yeung Xz, Yin Yeung Lw, and Taniyasu S, "Altitudinal distributions of PCDD/Fs, dioxine-like PCB and PCNs in soil and yak samples from

- Wolong hig mountain area, eastern Tibet-Qinghai Plateau, China," *Environ Sci Technol*, vol. 444, pp. 102-109, 2013.
- [19] Lee Dh, Lee Ik, Porta M, Steffes M, and Jacobs Dr, "Relationship between serum concentrations of persistent organic pollutants and the prevalence of metabolic syndrome among non-diabetic adults: results from the National Health and Nutrition Examination Survey 1999-2002," *Diabetologia*, vol. 50, pp. 1841-1851, 2007.
- [20] C. J. Everett, I. Frithsen, and M. Player, "Relationship of polychlorinated biphenyls with type 2 diabetes and hypertension," *J Environ Monit*, vol. 13, no. 2, pp. 241-51, Feb, 2011.
- [21] Lee Dh, Lind Pm, Jacobs Dr, Salihovic S, Van Bavel B, and Lind L, "Polychlorinated biphenyls and organochloride pesticides in plasma predict development of type 2 diabetes in the elderly: the prospective investigation of the vasculature in Uppsala Seniors (PIVUS) study," *Diabetes Care*, vol. 34, pp. 1778-1784, 2011.
- [22] M. Ronn, L. Lind, B. Van Bavel, S. Salihovic, K. Michaelsson, and P. M. Lind, "Circulating levels of persistent organic pollutants associate in divergent ways to fat mass measured by DXA in humans," *Chemosphere*, vol. 85, no. 3, pp. 335-43, Oct, 2011.
- [23] Lee Dh, Lind L, Jacobs Dr, Salihovic S, Van Bavel B, and Lind Pm, "Associations of persistent organic pollutants with abdominal obesity in the elderly: the prospective investigation of the vasculature in Uppsala Seniors (PIVUS) study," *Environ Int*, vol. 40, pp. 170-178, 2012.
- [24] N. Ribas-Fito, M. Sala, M. Kogevinas, and J. Sunyer, "Polychlorinated biphenyls (PCBs) and neurological development in children: a systematic review," *J Epidemiol Community Health*, vol. 55, no. 8, pp. 537-46, Aug, 2001.
- [25] N. Ribas-Fito, M. Torrent, D. Carrizo, J. Julvez, J. O. Grimalt, and J. Sunyer, "Exposure to hexachlorobenzene during pregnancy and children's social behavior at 4 years of age," *Environ Health Perspect*, vol. 115, no. 3, pp. 447-50, Mar, 2007.
- [26] B. Eskenazi, J. Chevrier, L. G. Rosas, H. A. Anderson, M. S. Bornman, H. Bouwman, A. Chen, B. A. Cohn, C. De Jager, D. S. Henshel, F. Leipzig, J. S. Leipzig, E. C. Lorenz, S. M. Snedeker, and D. Stapleton, "The Pine River statement: human health consequences of DDT use," *Environ Health Perspect*, vol. 117, no. 9, pp. 1359-67, Sep, 2009.
- [27] Mireia Gascon, Marc-André Verner, Mònica Guxens, Joan O. Grimalt, Joan Forns, Jesús Ibarluzea, Nerea Lertxundi, Ferran Ballester, Sabrina Llop, Sami Haddad, Jordi Sunyer, and Martine Vrijheid, "Evaluating the neurotoxic effects of lactational exposure to persistent organic pollutants (POPs) in Spanish children," *Neurotoxicology*, vol. 34, no. 0, pp. 9-15, 2013.
- [28] Weisglas-Kuperus N, Patandin S, Berbers G, Sas T, Mulder P, Sauer P, and Hooijkaas H, "Immunologic Effects of Background Exposure to Polychlorinated Biphenyls and Dioxins in Dutch Preschool Children.," *Environ Health Perspect*, vol. 108, no. 12, pp. 1203-1207, 2000.
- [29] Atsdr Agency-for-Toxic-Substances-and-Diseases-Registry, "Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-,and delta-Hexachlorocyclohexane," 2005

- [30] Vasseur P, and Cossu-Leguille C, "Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations.," *Chemosphere*, vol. 62, pp. 1033-1042, 2006.
- [31] R Goodhead, and C.R. Tyler, *Organic pollutants an ecotoxicological perspective*, Boca Raton: **CRC Press/Taylor & Francis**, 2009.
- [32] D. J. Gonzalez-Mille, C. A. Ilizaliturri-Hernandez, G. Espinosa-Reyes, R. Costilla-Salazar, F. Diaz-Barriga, I. Ize-Lema, and J. Mejia-Saavedra, "Exposure to persistent organic pollutants (POPs) and DNA damage as an indicator of environmental stress in fish of different feeding habits of Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico," *Ecotoxicology*, vol. 19, no. 7, pp. 1238-48, Oct, 2010.
- [33] Eg Hunt, and Ai Bischoff, "Inimical effects on wildlife of periodic DDD applications to Clear Lake," *Calif. Fish Game* vol. 46, no. 91-105, 1960.
- [34] Jj Hickey, and Dw Anderson, "Chlorinated hydrocarbons and eggshell changes in raptorial and fish-eating birds," *Science* vol. 162, pp. 271-273, 1968.
- [35] N. W. Moore, and C. H. Walker, "Organic Chlorine Insecticide Residues in Wild Birds," *Nature*, vol. 201, pp. 1072-3, Mar 14, 1964.
- [36] Goodhead R M, and Tyler Cr, "Endocrine\_disrupting chemicals and their environmental impact," *Organic pollutants: an ecotoxicological perspective.*, pp. 265-292: CRC PRESS, 2009.
- [37] Secretaría De Medio Ambiente Y Recursos Naturales, "Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo," [http://siscop.inecc.gob.mx/novedades/pni\\_mexico.pdf](http://siscop.inecc.gob.mx/novedades/pni_mexico.pdf), 2007
- [38] Instituto Nacional De Ecología Y Cambio Climático, "Programa Nacional de Monitoreo y Evaluación Ambiental," <http://www2.inecc.gob.mx/dgcenica/proname/>, 2012
- [39] Plan Nacional De Implementación Del Convenio De Estocolmo, "Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo ", [www.pni-mexico.org](http://www.pni-mexico.org), 2007
- [40] Semarnat, "Plan Nacional de Remediación de Sitios Contaminados," [www.semarnat.gob.mx](http://www.semarnat.gob.mx), 2008
- [41] "Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte (ACAAN)," <http://www.cec.org/Page.asp?PageID=1226&SiteNodeID=567>, 1993
- [42] Landrigan Pj, Suk Wa, and Amler Rw, "Chemical wastes, children's health, and the Superfund Basic Research Program," *Environ Health Perspect*, vol. 107, pp. 423-427, 1999.
- [43] Environmental Agency Protection, "Superfund-National Priorities List (NPL)," <http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/index.htm>, 2014
- [44] Semarnat-Gtz, "Sitios Contaminados," <http://www.semarnat.gob.mx/temas/gestionambiental/materialesactividades/Paginas/SitConta.aspx>, 2011
- [45] R. Costilla-Salazar, A. Trejo-Acevedo, D. Rocha-Amador, O. Gaspar-Ramirez, F. Diaz-Barriga, and I. N. Perez-Maldonado, "Assessment of polychlorinated biphenyls and mercury levels in soil and biological samples from San Felipe, Nuevo Mercurio, Zacatecas, Mexico," *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 86, no. 2, pp. 212-6, Feb, 2011.

- [46] R. I. Martínez-Salinas, I. N. Pérez-Maldonado, L. E. Batres-Esquivel, R. Flores-Ramírez, and F. Díaz-Barriga, "Assessment of DDT, DDE, and 1-hydroxypyrene levels in blood and urine samples in children from Chiapas Mexico," *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 19, no. 7, pp. 2658-66, Aug, 2011.
- [47] G. Dominguez-Cortinas, F. Díaz-Barriga, R. I. Martínez-Salinas, P. Cossio, and I. N. Pérez-Maldonado, "Exposure to chemical mixtures in Mexican children: high-risk scenarios," *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 20, no. 1, pp. 351-7, Jan, 2013.
- [48] I. N. Pérez-Maldonado, R. Ramírez-Jimenez Mdel, L. P. Martínez-Arevalo, O. D. Lopez-Guzman, M. Athanasiadou, A. Bergman, M. Yarto-Ramírez, A. Gavilan-Garcia, L. Yanez, and F. Díaz-Barriga, "Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children," *Chemosphere*, vol. 75, no. 9, pp. 1215-20, May, 2009.
- [49] Antonio Trejo-Acevedo, Fernando Díaz-Barriga, Leticia Carrizales, Gabriela Domínguez, Rogelio Costilla, Irina Ize-Lema, Mario Yarto-Ramírez, Arturo Gavilán-García, J. Jesús Mejía-Saavedra, and Iván N. Pérez-Maldonado, "Exposure assessment of persistent organic pollutants and metals in Mexican children," *Chemosphere*, vol. 74, no. 7, pp. 974-980, 2009.
- [50] S. T. Orta-García, L. C. Leon-Moreno, C. Gonzalez-Vega, G. Dominguez-Cortinas, G. Espinosa-Reyes, and I. N. Pérez-Maldonado, "Assessment of the levels of polybrominated diphenyl ethers in blood samples from Guadalajara, Jalisco, Mexico," *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 89, no. 4, pp. 925-9, Oct, 2012.
- [51] A. Trejo-Acevedo, N. E. Rivero-Perez, R. Flores-Ramírez, S. T. Orta-García, L. G. Pruneda-Alvarez, and I. N. Pérez-Maldonado, "Assessment of the levels of hexachlorocyclohexane in blood samples from Mexico," *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 88, no. 6, pp. 833-7, Jun, 2012.
- [52] Iván N. Pérez-Maldonado, Antonio Trejo, Clemens Ruepert, Reyna Del Carmen Jovel, Mónica Patricia Méndez, Mirtha Ferrari, Emilio Saballos-Sobalvarro, Carlos Alexander, Leticia Yáñez-Estrada, Dania Lopez, Samuel Henao, Emilio R. Pinto, and Fernando Díaz-Barriga, "Assessment of DDT levels in selected environmental media and biological samples from Mexico and Central America," *Chemosphere*, vol. 78, no. 10, pp. 1244-1249, 2010.
- [53] Costilla-Salazar R, "Evaluación de Riesgos en dos sitios contaminados por Bifenilos Policlorados (PCBs) y metales pesados," *Toxicología Ambiental*, Universidad Autónoma de San Luis Potosí., San Luis Potosí, 2010.
- [54] Díaz-Barriga F, "Metodología de identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados," 1999
- [55] "Plan de Desarrollo Municipal Tancanhuitz, S.L.P. 2012-2015." <http://www.portancanhuitz.com/index.php/plandesarrollo/2-uncategorised>. ; <http://www.portancanhuitz.com/index.php/plandesarrollo/2-uncategorised>.
- [56] Instituto Nacional De Estadística Y Geografía (Inegi), "Censo de Población y Vivienda 2010: Tabulados del Cuestionario Básico," 2010
- [57] Consejo Nacional De Población (Conapo), "Índices de Marginación 2000," <http://www.conapo.gob.mx/00cifras/2000.htm>, 2000

- [58] Consejo Nacional De Evaluación De La Política De Desarrollo Social (Coneval), "Índice de Rezago Social 2010 a nivel municipal y por localidad. ," <http://www.coneval.gob.mx/cmsconeval/rw/pages/medicion/cifras/rezago%20social%202010.es.do>, 2010
- [59] Secretaria De Salud- Secretaria De Prevención Y Promoción De La Salud, "Programa de Acción Específico 2007-2012. Paludismo," 2010
- [60] Y.J. Rentería-Guzmán, "Análisis de programas sobre estufas eficientes de cocción con leña: Estudio de caso en dos comunidades de la Huasteca Potosina.," Toxicología Ambiental, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 2011.
- [61] A. Torres-Dosal, I. N. Perez-Maldonado, Y. Jasso-Pineda, R. I. Martinez Salinas, J. A. Alegria-Torres, and F. Diaz-Barriga, "Indoor air pollution in a Mexican indigenous community: evaluation of risk reduction program using biomarkers of exposure and effect," *Sci Total Environ*, vol. 390, no. 2-3, pp. 362-8, Feb 15, 2008.
- [62] Comisión Nacional Para El Conocimiento Y Uso De La Biodiversidad (Conabio), "Grados de marginación municipal, 2010," Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad 2010, 1:250000,<http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/>.
- [63] "Plan de Desarrollo Municipal de Tamazunchale 2012-2015." [http://tamazunchale.gob.mx/pdf/PMD\\_2012\\_2015\\_tamazunchale.pdf](http://tamazunchale.gob.mx/pdf/PMD_2012_2015_tamazunchale.pdf). ; [http://tamazunchale.gob.mx/pdf/PMD\\_2012\\_2015\\_tamazunchale.pdf](http://tamazunchale.gob.mx/pdf/PMD_2012_2015_tamazunchale.pdf). .
- [64] H. Riojas-Rodriguez, P. Romano-Riquer, C. Santos-Burgoa, and K. R. Smith, "Household firewood use and the health of children and women of Indian communities in Chiapas, Mexico," *Int J Occup Environ Health*, vol. 7, no. 1, pp. 44-53, Jan-Mar, 2001.
- [65] Jesús Mejía-Saavedra, Sergio Sánchez-Armass, Gustavo E. Santos-Medrano, Roberto González-Amaro, Israel Razo-Soto, Roberto Rico-Martínez, and Fernando Díaz-Barriga, "Effect of coexposure to DDT and manganese on freshwater invertebrates: Pore water from contaminated rivers and laboratory studies," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 8, pp. 2037-2044, 2005.
- [66] "Plan de Desarrollo Municipal de San Antonio 2012-2015." [http://www.sre.gob.mx/coordinacionpolitica/images/stories/documentos\\_gobiernos/psanantonio.pdf](http://www.sre.gob.mx/coordinacionpolitica/images/stories/documentos_gobiernos/psanantonio.pdf). ; [http://www.sre.gob.mx/coordinacionpolitica/images/stories/documentos\\_gobiernos/psanantonio.pdf](http://www.sre.gob.mx/coordinacionpolitica/images/stories/documentos_gobiernos/psanantonio.pdf). .
- [67] Geografía E Informática (Inegi) Instituto Nacional De Estadística, "Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Tancanhuitz de Santos, San Luis Potosí. ," 2009
- [68] "Plan de Desarrollo Municipal de Tamuín S.L.P. 2007-2009. ." <http://www.tamuinslp.gob.mx/docu/plandedesarrollo.pdf>. ; <http://www.tamuinslp.gob.mx/docu/plandedesarrollo.pdf>. .

- [69] "Plan de Desarrollo Municipal de San Luis Potosí, S.L.P. ." <http://www.sanluis.gob.mx/transparencia2.php?id=44>. ;  
<http://www.sanluis.gob.mx/transparencia2.php?id=44> .
- [70] Erbe S, "Techincal, economical and organizational analysis of informal brick prodcuton in Tercera Chica, S.L.P. Mexico," Toxicología Ambiental, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, 2011.
- [71] "Plan de Desarrollo Urbano de Mexquitic de Carmona S.L.P. 1999-2001." <http://seduvopslp.gob.mx/planesdedesarrollo/mezquitic/documento/documento.pdf>. ;  
<http://seduvopslp.gob.mx/planesdedesarrollo/mezquitic/documento/documento.pdf>.
- [72] F. Diaz-Barriga, "[Hazardous residues in Mexico. Evaluation of health risks]," *Salud Publica Mex*, vol. 38, no. 4, pp. 280-91, Jul-Aug, 1996.
- [73] "Plan Municipal de Desarrollo de Xochitepec, Morelos 2009-2012.." [http://www.transparenciamorelos.mx/sites/default/files/PMD%20Xochitepec%202009-2012\\_0.pdf](http://www.transparenciamorelos.mx/sites/default/files/PMD%20Xochitepec%202009-2012_0.pdf). ;  
[http://www.transparenciamorelos.mx/sites/default/files/PMD%20Xochitepec%202009-2012\\_0.pdf](http://www.transparenciamorelos.mx/sites/default/files/PMD%20Xochitepec%202009-2012_0.pdf).
- [74] Tudela F, "Medio ambiente en Coatzacoalcos. Diez trabajos del Cecodes," *Estudios Sociológicos*, vol. 6, pp. 437-443, 1998.
- [75] Instituto Nacional De Geografía E Informática (Inegi), "Anuario Estadístico Veracruz de Ignacio de la Llave," 2007
- [76] García E, *Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen*, p.^pp. 218, D.F.: Offset Larios, 2004.
- [77] E López-Portillo, *Río Coatzacoalcos. (Serie Ríos de México)*. <http://sepiensa.org.mx/contenidos/2004/coatzacoalcos/coatzacoalcos.htm>., 2000.
- [78] A Gómez-Pompa, *Ecología de la vegetación del estado de Veracruz.*, p.^pp. 91, Xalapa, Veracruz, México: C.E.C.S.A. , 1980.
- [79] L. Pelcastre Villafuerte, and O. A. Flores Villela, *Lista de especies y localidades de recolecta de la Herpetofauna de Veracruz, México*, D.F., 1992.
- [80] O Flores, and Geréz P, *Biodiversidad y conservación en México, Vertebrados, Vegetación y uso del suelo*, Unversidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 1994.
- [81] G Sánchez, "Evaluación de riesgo en salud por exposición a hidrocarburos aromáticos policíclicos en la población de Coatzacoalcos Veracruz," Instituto Nacional de Salud Pública. , Cuernavaca, México, 1994.

## CAPÍTULO II

### 2. DESARROLLO DE MÉTODOS ANALÍTICAS CON ENFOQUE SOSTENIBLE

#### 2.1. Evaluación rápida de compuestos orgánicos persistentes en suero humano

##### 2.1.1. Resumen

El objetivo de este estudio fue desarrollar una técnica analítica rápida, sin uso de solventes y de bajo costo para evaluar Sustancias Tóxicas Persistentes entre ellas los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) en suero humano utilizando la microextracción en fase sólida (SPME) en modo head-space (HS). Se utilizó un cromatografo de gases (GC) equipado con un detector de masas (MS) con ionización por impacto electrónico (EI). Se evaluaron varias fases poliméricas, la de mejor resultado fue la fibra PDMS (100 µm). Se realizó un análisis multivariado de varianza por permutaciones (Permutational multivariate analysis of variance-PERMANOVA) para establecer las condiciones óptimas de extracción en función a las variables temperatura y tiempo. Los resultados fueron 1 mL suero+ 200 µL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9M+ 1 mL agua desionizada a 600 rpm con una temperatura 80°C durante 50 min de exposición de la fibra. Los límites de detección (LOD) para los plaguicidas COPs se encuentran en intervalos de 0.22-5.41 ng/mL y para los PCBs 0.07-1.79 ng/mL, los porcentajes de recobro a concentraciones bajas (25 ng/mL) fueron de 67.8-120.2 y a concentraciones altas (75 ng/mL) de 80.2-119.2 %, la precisión evaluada como % RSD de la repetibilidad y reproducibilidad fue en un intervalo de 0.5-9 % y 0.3-21 % respectivamente. El desarrollo del método analítico previene algunos de los principales problemas para la cuantificación de COPs en suero humano, como la eliminación del solvente, manipulación de muestra, integración de los pasos de extracción, pre-concentración e introducción de muestra, por consecuencia el tiempo y el costo de la muestra puede ser reducido significativamente. El método desarrollado fue aplicado a para evaluar la exposición a COPs en los sitios propuestos por la metodología de identificación.

##### 2.1.2. Introducción

Los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), son sustancias químicas orgánicas generadas por el ser humano y de forma natural, que se encuentran entre los compuestos sintéticos más peligrosos. Presentan características físicas y químicas particulares que

permiten permanecer intactos químicamente en el ambiente durante largos periodos de tiempo, pueden distribuirse en las diferentes matrices ambientales (suelo, agua, sedimento y aire), almacenarse en los tejidos grasos y biomagnificarse en la red trófica, siendo tóxicos para los humanos y la vida silvestre [1-4].

Las metodologías actualmente establecidas para cuantificar los COPs en matrices ambientales y biológicas son el resultado de una gran cantidad de investigaciones en química analítica. Sin embargo el establecimiento de un laboratorio de análisis y la aplicación de técnicas aceptables bajo normas internacionales es una tarea relativamente cara. Además la tendencia de utilizar estándares analíticos marcados con isótopos y espectrometría de masas de alta resolución aumentan aún más los costos de análisis. Esto es una de las principales limitantes que ocasionan la falta de programas de biomonitoreo en países en vías de desarrollo como en Latinoamérica; es necesario enfatizar que estos estudios son necesarios en estos países por la utilización sin control y en grandes cantidades de estos compuestos [5]. Por otro lado, el disminuir los costos facilitaría la continuidad de los esquemas de biomonitoreo en estos sitios.

Los métodos de extracción convencionales para cuantificar COPs en plasma incluyen Líquido-Líquido (sulfato de amonio/etanol/hexano en proporción 1:1:3) y Fase Sólida (SPE) (cartuchos C18 o Florisil) [6-8]. Estas metodologías incluyen varios pasos de extracción, grandes volúmenes de solventes, uso de ácido sulfúrico con hexano para la eliminación de interferencias principalmente de origen lipídico, entre otros [9].

El objetivo de estos métodos es depurar los materiales interferentes de la matriz y obtener porcentajes de recobro elevados y la disminución de los límites de detección de los analitos de interés. Sin embargo, los pasos que involucran estas técnicas implican una considerable manipulación de muestra por lo que aumenta el riesgo del error analítico.

La microextracción en fase sólida (SPME) ha sido introducida en la química analítica como una técnica novedosa en la preparación de muestra libre de solventes orgánicos, con mayor rapidez que los métodos convencionales. Los pasos de extracción, limpieza y concentración en la preparación de la muestra quedan simplificados en un solo paso [10].

La SPME consiste en la exposición directa de una fibra recubierta por un polímero en la matriz de la muestra durante un determinado tiempo. Una vez que la fibra es expuesta, el transporte de los analitos desde la matriz hacia el polímero es inmediato. La extracción se

considera completa cuando la concentración del analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de la fibra, lo cual significa que más allá del tiempo de equilibrio, la concentración del analito permanecerá constante, sin importar el incremento del tiempo de extracción.

Existen diferentes reportes que indican el uso de SPME para la determinación de COPs en matrices como agua, suelo, sedimento y sangre completa [11-14]. Pocos son los trabajos acerca de la determinación de COPs en suero humano utilizando SPME [15-17]

El objetivo de la presente investigación fue desarrollar y validar un método analítico para evaluar COPs en suero humano utilizando la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) acoplada con Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico (GC-EI-MS), así como demostrar la utilidad que tiene la técnica en el biomonitoreo de COPs en muestras de suero de niños que habitan en sitios contaminados.

### **2.1.3. Métodos**

#### **2.1.3.1. Material y reactivos**

Se utilizó una mezcla de estándares patrón de PCBs (28, 52, 99, 101, 118, 138, 153, 180) e individuales (105, 128, 170, 183, 187, 156) con pureza del 95 % a una concentración de 100 µg/mL en hexano, y como estándar interno el PCB 141 (C13) marcado isotópicamente en una concentración de 40 µg/mL en nonano. Para los plaguicidas COPs (OCPs) utilizamos estándares en mezcla (- $\alpha$ ,- $\beta$ ,- $\gamma$ ,- $\xi$ -HCH, 4,4' DDD;DDE;DDT; Aldrin; Heptaclor; Heptaclor epoxide; - $\alpha$ ,- $\beta$  and sulphate Endosulfán), e individuales (HCB; Atrazine) con pureza del 99% en una concentración de 100 µg/mL en hexano-tolueno y 1000 µg/mL para HCB, como estándar interno se utilizó  $\alpha$ -HCH (C13) y DDE (C13) marcados isotópicamente en una concentración de 100 µg/mL en nonano, todos los estándares fueron adquiridos de Chemservice®

A partir de los estándares patrones, preparamos soluciones independientes de 1000 ng/mL para PCBs, OCPs y los tres estándares internos en hexano. Las soluciones fueron almacenadas a -70 °C.

Utilizamos una solución 9M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (JT Baker®) y agua desionizada tipo Milli-Q (18.3 M $\Omega$  cm, Millipore®). La fibras de SPME (PDMS, 75 µm; Carboxen (CAR)/PDMS 75 µm; Carboxen (CAR)/PDMS 85 µm; CarboWax (CW)/DVB 65 µm), el manual holder y los viales ámbar de 10 mL fueron suministrados por Supelco®.

Las muestras y las curvas de calibración fueron analizadas en un cromatografo de gases (GC) 6890 (Agilent®) equipado con inyector split/splitless acoplado con un detector de espectrometría de masas (MS) 5975 (Agilent) con ionización por impacto electrónico (EI). El puerto de inyección fue operado en modo splitless con un liner de 0.75 mm sin lana de vidrio. La temperatura del puerto de inyección se mantuvo en 230 °C, se utilizó helio como gas de arrastre a una presión de 36 psi con flujo constante de 1 mL/min. Se utilizó la columna cromatográfica HP 5ms (60 m\*0.25 mm\*0.25 µm) (Agilent). La temperatura del horno se programó de la siguiente manera: 90°C (2 min), 180 °C (30 °C/min), 200 °C (1 °C/min), 265 °C (2 °C/min), 310 (30°C/min) con un tiempo de corrida de 59 min.

Las condiciones del MS se establecieron para la temperatura de la fuente y el cuádruplo en 230 y 150 °C. Los parámetros del tune fueron: emisión: 34.6; energy: 69.9; repeller: 26.6 y EMVolts: 1341. Para identificación de los compuestos se utilizó el modo SCAN (50 - 500 m/z) y se seleccionaron los iones de identificación y cuantificación para el modo SIM (**Table 1**). La adquisición y procesamiento de los resultados se realizó mediante el software Chemstation (Agilent).

#### **2.1.3.2. Procedimiento analítico**

Se preparó un pool de suero blanco para fortificar las curvas de calibración. Se realizó un análisis previo en el suero para verificar la detección de concentraciones de los analitos de interés. Una vez verificado la matriz blanca, se fortificó un mililitro de suero con PCBs y OCPs con concentraciones independientes de 2.5, 5, 10, 25, 50 y 100 ng/mL y 20 ng/mL de los estándares internos, posteriormente se almacenó a 4 °C durante 2 días, para la estabilización de los compuestos y evaporación del solvente.

#### **2.1.3.3. Establecimiento de condiciones óptimas**

En la técnica de SPME se distinguen claramente dos procesos: la adsorción (retención de los analitos en la fibra) y la desorción (puerto de inyección del cromatógrafo). El desarrollo de un procedimiento para la determinación de analitos por medio de SPME requiere la optimización de una serie de variables relacionadas con las etapas mencionadas [18]. El recubrimiento de fibra, modo de extracción, método de agitación, cantidad de muestra, pH, fuerza iónica, temperatura de muestra, tiempo de extracción y condiciones de desorción.

Evaluamos las tres condiciones más importantes en el proceso de adsorción de los COPs: i) tipo de fibra, ii) temperatura y iii) tiempo. Valoramos dos concentraciones (baja y alta) en

cuatro tipos de recubrimientos de fibra, para compuestos no polares, semipolares y polares (PDMS, 75  $\mu\text{m}$  > CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$  > CAR/PDMS 85  $\mu\text{m}$  > CW/DVB 65  $\mu\text{m}$  respectivamente), cada fibra fue activada bajo las condiciones que marca el fabricante. Optimizamos las condiciones de temperaturas (80, 100, 120  $^{\circ}\text{C}$ ) y tiempo de extracción (30, 40, 50 y 60 min), cada condición se realizó por triplicado.

Se establecieron las condiciones óptimas. En un vial ámbar de 10 mL se agregó 1 mL de suero, 1 mL de agua desionizada, 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9M y una barra magnética. El vial fue cerrado herméticamente y precalentado a 80  $^{\circ}\text{C}$  durante 10 min a 600 rpm de agitación magnética. La fibra fue expuesta a una profundidad de 2.5 cm durante 50 min y posteriormente se retrajo. El dispositivo se insertó en el puerto de inyección del cromatografo de gases durante 5 min a una temperatura de 230  $^{\circ}\text{C}$ . Esta condición de desorción fue suficiente para asegurar que la fibra queda limpia de los compuestos que haya adsorbido.

#### **2.1.3.4. Análisis estadístico**

El análisis multivariado fue realizado para inferir las diferencias entre los patrones de los tratamientos, se utilizó el programa PRIMERV6 con el paquete PERMANOVA [19, 20]. El análisis multivariado de varianza basado en permutaciones de distancias a dos vías (PERMANOVA) fue realizado para la evaluación de las diferencias significativas en la abundancia de la respuesta de los COPs en función de los siguientes factores: (1) Tiempo (30, 40, 50, 60 minutos) y (2) Temperatura (80, 100, 120  $^{\circ}\text{C}$ ) con tres réplicas cada tratamiento en una concentración de 100 ng/mL.

Este análisis se realizó sobre las matrices de distancias euclidianas calculadas a partir de normalizar los datos seguidos por 9999 permutaciones aleatorias (análisis de Monte Carlo) para obtener los valores de probabilidad de la prueba (p). Los valores significativos ( $p < 0,05$ ) fueron investigados con las comparaciones por pares, que también utiliza 9999 permutaciones aleatorias para obtener los valores de p. Para visualizar los patrones en la nube de datos multivariados y evaluar la coherencia con los resultados proporcionados por PERMANOVA, se construyeron gráficos de escalamiento multidimensional no métrico (nMDS).

### **2.1.3.5. Validación de la técnica analítica**

El control de calidad interno y la validación del método se realizaron con base a la guía de Validación para Métodos Analíticos en la Determinación de Compuestos Orgánicos en Niveles Trazas AOAC/FAO/IAEA/IUPAC [21], evaluando los siguientes parámetros: límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOC), linealidad (r), sensibilidad, porcentaje de recobro y precisión (repetibilidad y reproducibilidad).

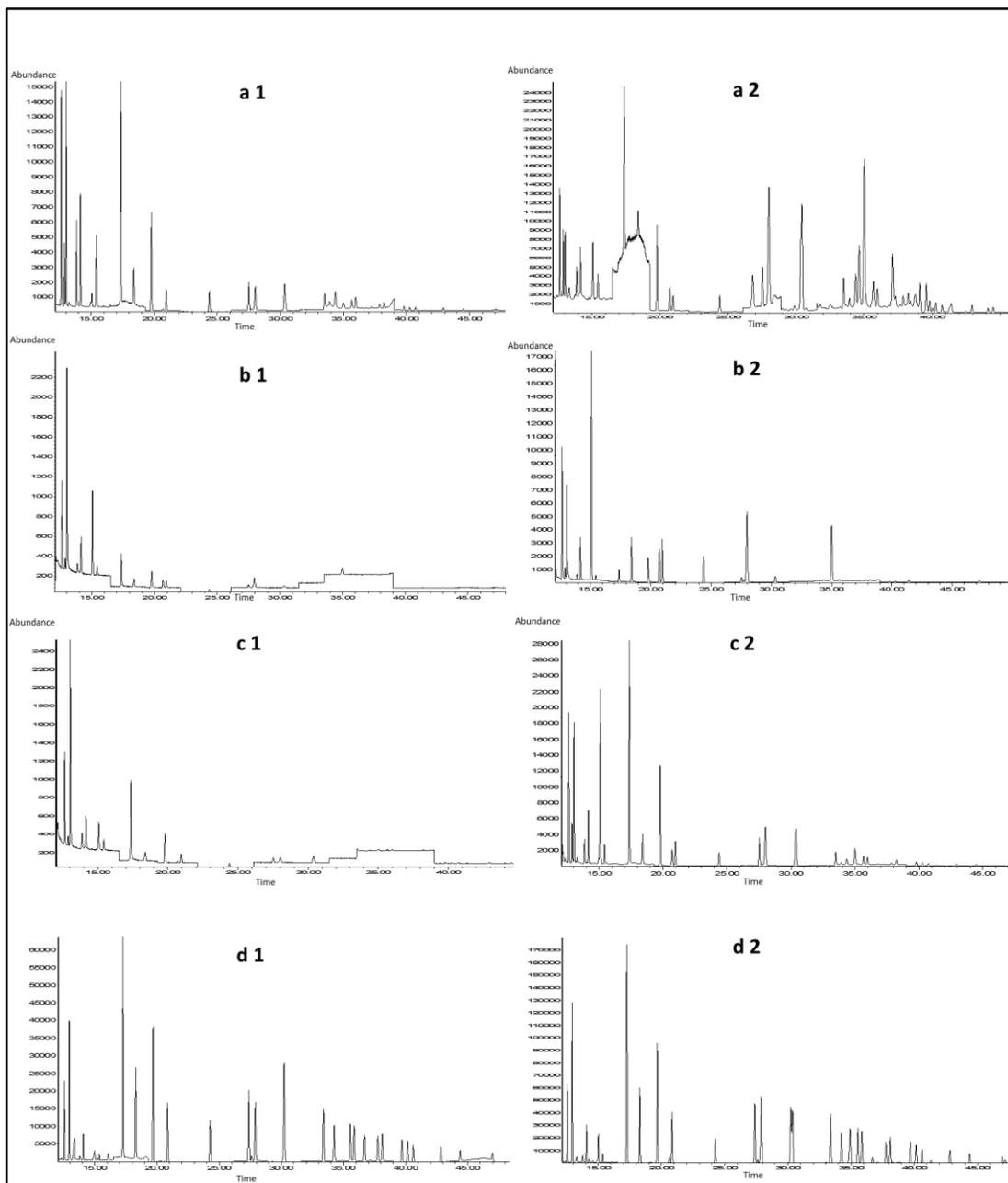
El LOD y LOC, se calcularon con los resultados obtenidos del triplicado de la curva de calibración de cada uno de los compuestos a determinar en un intervalo de concentración de 2.5 a 15 ng/mL. La linealidad expresada por el coeficiente de correlación (r) y la sensibilidad determinada por la pendiente de la curva del intervalo de trabajo (2.5-100 ng/mL), se obtuvieron del promedio de once curvas trabajadas durante cinco días. El porcentaje de recobro del método para cada analito, se obtuvo evaluando 10 puntos fortificados diferentes a la curva de calibración de una concentración baja (25 ng/mL) y alta (75 ng/mL).

La precisión de la metodología se obtuvo como repetibilidad y reproducibilidad, evaluando la curva de calibración el mismo día por triplicado y en cinco días diferentes por duplicado, respectivamente.

### **2.1.3.6. Biomonitorio de POP en niños**

Aplicamos el método desarrollado a 96 muestras de suero de niños que viven en sitios contaminados; 19 niños en Rincón de San José en Mexquitic de Carmona S.L.P. donde se ubica el primer confinamiento de residuos peligrosos de México [5]; 42 niños en Coatzacoalcos Veracruz, esta ciudad es caracterizada por ser zona palúdica y principal zona petroquímica del país [22] y 35 niños en Santa María Picula S.L.P., comunidad indígena que habita en zona palúdica con un río contaminado por manganeso [23].

**Figura. 2.1.1.** Cromatogramas obtenidos de GC-MS con diferentes fibras SPME a concentración alta y baja.



(a) CW-DVB, (b) CAR/PDMS 75 μm, (c) Carboxen/PDMS 85 μm, (d) PDMS 100 μm. Concentración baja: 25 ng/mL (1); concentración alta 75 ng/mL (2).

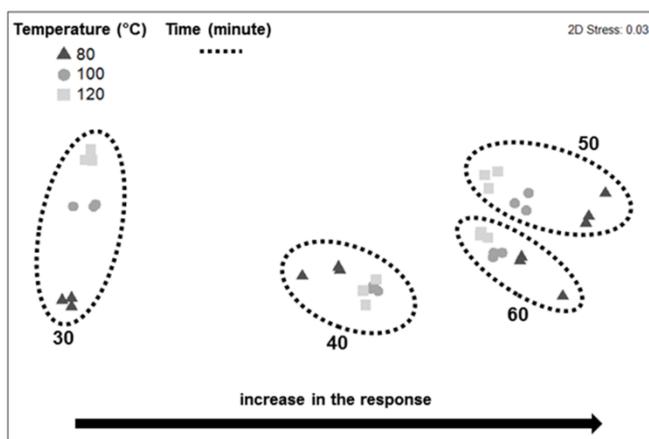
#### 2.1.4. Resultados y discusión

El tratamiento de la muestra ha sido reconocido como el principal problema en los procesos analíticos, especialmente cuando se trata de análisis de trazas. Las nuevas tendencias en el

desarrollo de métodos analíticos se enfocan principalmente en: i) ser reproducibles, tener exactitud y disminuir los límites de detección, mediante estándares internos u otros herramientas analíticas; ii) optimizar el procedimiento analítico reduciendo costos, tiempo, generación de residuos y cantidad de muestra requerida [24, 25]. Nuestro trabajo cumplió con estos dos principios.

En la revisión literaria, no se encontraron referencias acerca del potencial de la técnica para extracción simultánea de pesticidas y productos industriales COPs, así como compuestos catalogados como futuros COPs como atrazina en suero humano.

**Figura 2.1.2.** Gráfico de escalamiento multidimensional no métrico basado en didistancia euclidiana, para establecer las condiciones óptimas de extracción.



Los COPs son compuestos generalmente no polares, con alto coeficiente octanol-agua ( $\log K_{ow}$ ), semivolátiles y química y térmicamente estables, a partir de estas propiedades fisicoquímicas establecimos las condiciones óptimas [18].

La SPME es un proceso de equilibrio multifásico: i) entre el recubrimiento de la fibra y la fase acuosa, ii) entre la fase espacio de cabeza y acuosa, iii) entre el recubrimiento de la fibra y el espacio de cabeza. La cantidad de analito extraída por la fibra está relacionada con todos los equilibrios y la masa total del analito debe mantenerse constante durante la extracción, esto se describe en la siguiente ecuación:

$$C_o V_s = C_f^\infty V_f + C_h^\infty V_h + C_s^\infty V_s \text{ Eq. (1).}$$

Donde  $C_o$  es la concentración inicial del analito en la matriz;  $C_f^\infty$ ,  $C_h^\infty$  y  $C_s^\infty$  son las concentraciones iniciales en el equilibrio del analito en la fibra, en la fase espacio de cabeza

y en la muestra, respectivamente;  $V_f$ ,  $V_h$  y  $V_s$  son los volúmenes del recubrimiento de la fibra, del espacio de cabeza y de la solución acuosa, respectivamente [18].

**Tabla 2.1.1.** Parámetros de validación del método analítico

Compound	Ion	rt	LOD	LOC	r	m	Low	High
* $\alpha$ -HCH C <sub>13</sub>	187	12.65	-	-	-	-	-	-
*DDE C <sub>13</sub>	258	30.54	-	-	-	-	-	-
*PCB 141 C <sub>13</sub>	372	36.97	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -HCH	183, 181	12.65	0.24	2.38	0.99	0.437 $\pm$ 0.001	103	100
HCB	284, 286	13.04	0.79	2.02	0.99	1 $\pm$ 0.001	104	103
Atrazine	200, 215	13.43	5.41	10.09	0.99	0.40 $\pm$ 0.001	78.4	82.7
$\beta$ -HCH	183, 181	13.97	2.67	6.01	0.99	0.42 $\pm$ 0.001	67.8	92.9
$\gamma$ -HCH	183, 181	14.19	0.91	3.67	0.99	1.86 $\pm$ 0.086	103.8	100.8
$\delta$ -HCH	183, 181	15.56	1.2	3.4	0.99	5.17 $\pm$ 0.095	101.5	90.8
PCB 28	256, 258	17.41	1.43	3.07	0.99	5.47 $\pm$ 0.691	118.9	119.9
Heptaclor	272, 256	18.43	0.55	3.33	0.99	1.89 $\pm$ 0.046	101.5	92.6
PCB 52	292, 290	19.85	1.26	2.7	0.99	3.38 $\pm$ 0.224	120.2	113
Aldrin	263, 261	21	0.77	3.78	0.99	0.49 $\pm$ 0.001	85.8	95.7
Heptaclor epox	353, 355	24.48	0.69	1.46	0.99	0.43 $\pm$ 0.001	111.6	113.2
PCB 101	326, 324	27.64	0.95	2.07	0.98	2.79 $\pm$ 0.058	117	110.3
$\alpha$ -Endosulfan	241, 239	27.85	1.95	2.22	0.99	4.47 $\pm$ 0.195	75.4	77.8
PCB 99	326, 324	28.15	1.31	2.85	0.99	2.96 $\pm$ 0.059	115.9	103.1
DDE	246, 248	30.54	0.22	1.57	0.99	3.27 $\pm$ 0.261	100.9	107.3
$\beta$ -Endosulfan	241, 239	33.17	0.33	2.04	0.99	2.63 $\pm$ 0.028	83.5	89.8
PCB 118	326, 324	33.88	1.32	2.88	0.99	1.54 $\pm$ 0.011	104.5	98.4
DDD	235, 237	34.53	0.55	1.97	0.99	0.81 $\pm$ 0.015	115.1	101.4
PCB 153	360, 362	35.82	1.46	2.41	0.99	1.67 $\pm$ 0.017	106.1	98
PCB 105	326, 324	36.14	1.35	2.91	0.99	2.14 $\pm$ 0.018	102.3	98
Endosulfan sulfate	272, 282	37.4	1.09	2.03	0.99	2.18 $\pm$ 0.110	77.3	80.2
DDT	235, 237	38.02	1.65	3.55	0.99	6.58 $\pm$ 0.350	108.8	97.4
PCB 138	360, 362	38.39	1.17	2.53	0.98	1.25 $\pm$ 0.025	110.6	100
PCB 187	394, 396	39.95	0.83	1.79	0.99	0.99 $\pm$ 0.016	113.3	99.8
PCB 183	394, 396	40.41	1.79	2.89	0.99	0.97 $\pm$ 0.016	103	99.7
PCB 128	360, 362	40.88	0.07	1.57	0.99	1.00 $\pm$ 0.017	113	100.2
PCB 156	360, 362	43.08	1.68	2.6	0.99	0.65 $\pm$ 0.007	110.9	100.8
PCB 180	394, 396	44.67	1.74	2.73	0.98	0.66 $\pm$ 0.008	111.3	100.9
PCB 170	394, 396	47.21	1.07	2.34	0.99	0.51 $\pm$ 0.005	112.4	102.4

LOD: limit of detection; LOC: limit of quantification; r: coefficient of correlation; m: sensibility expressed as a linear slope; recovery percentage at low concentration: 15 ng/mL and high concentration: 75 ng/mL. (\*) surrogate standard

Cuando las condiciones de equilibrio son alcanzadas, el número de moles,  $n$ , de analito extraído por el sorbente de la fibra es independiente del incremento del tiempo de extracción. Desarrollando la Eq. (1) y considerando las expresiones de las constantes de distribución ( $K_D$ ), se puede obtener una ecuación general para describir las condiciones de equilibrio:

$$K_D = [X]_B/[X]_A = K_{fs} = C_F/C_S \text{ Eq. (2) } \therefore$$

$$n = K_{fs}V_F V_S C_O / K_{fs}V_F + V_S \text{ Eq. (3).}$$

Donde  $n$  expresa el número de moles de analito adsorbido en la fibra,  $K_{fs}$  es la constante de distribución entre la fase estacionaria y la fase acuosa;  $K_{hs}$  es la constante de distribución entre la fase espacio de cabeza y la acuosa [18]. La cantidad de analito extraído depende, como se ha visto anteriormente, de la constante de distribución  $K_{fs}$ , la cual a su vez depende de la fase estacionaria (grosor de la película, polaridad o porosidad) que afecta a la selectividad y a los límites de detección [18, 26]. Las modificaciones en la muestra, como puede ser la adición de sal o el ajuste de pH, también pueden afectar a la  $K_D$ , no obstante por las características fisicoquímicas de los COPs, representan cambios poco significativos [12, 26].

Se evaluaron los tres principales parámetros de optimización de la extracción de COPs por SPME: recubrimiento de fibra, temperatura de muestra y tiempo de extracción.

Elegimos el modo extracción de espacio de cabeza (HS-SPME) por dos razones, los analitos al ser semivolátiles son transportados a través de fase gaseosa antes de ser adsorbidos por el polímero. Esta variación evita el daño de la fibra por contacto directo con interferentes de elevado peso molecular y otras sustancias no volátiles en la muestra de suero [18]. Además este modo de extracción también permite la modificación en el pH, sin dañar la fibra. Asimismo, la adición de ácido favorece la hidrólisis de los lípidos que son uno de los principales interferentes en el análisis de COPs [9].

La elección del polímero adsorbente en SPME fue esencial para la extracción de los COPs. Cuatro tipos de polímeros fueron evaluados: PDMS, 75  $\mu\text{m}$ , CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$ , CAR/PDMS 85  $\mu\text{m}$  y CW/DVB 65  $\mu\text{m}$ . En la **Figura 2.1.1** se muestra la comparación de los cromatogramas obtenidos de la extracción de los COPs por cada uno de los polímeros evaluando la capacidad de extracción a una baja y alta concentración (25 y 75 ng/mL respectivamente). El polímero PDMS (**Figura 2.1.1 d**) exhibe la mejor recuperación de

todos los compuestos, esto es evidente por las mayores respuestas que se generan además que todos los compuestos fueron extraídos. El equilibrio de partición con esta fase polimérica ha sido relacionada con la constante octanol-agua (log Kow), en donde un analito con altos valores de log Kow como es el caso de los COPs, se obtienen mayores recobros [18, 27].

**Tabla 2.1.2.** Parámetros del PERMANOVA de dos vías aplicado a la respuesta de los compuestos analizados en respuesta a las condiciones de tiempo y temperatura.

Source	df	MS	Pseudo-F	p (perm)
<b>Main test</b>				
Time (Ti)	3	844.74	168.230	<b>0.001</b>
Temperature (Te)	2	62.502	18.671	<b>0.001</b>
Ti x Te	6	67.589	6.730	<b>0.001</b>
Residual	24	40.171		
Total	35	1015.0		
Source			t-stat	p (perm)
<b>Pairwise test</b>				
<i>Within level: Time '50'</i>				
80 vs 100			2.670	<b>0.0141</b>
80 vs 120			4.101	<b>0.0023</b>
100 vs 120			2.383	<b>0.0214</b>
<i>Within level: Temperature '80'</i>				
30 vs 40			8.830	<b>0.0002</b>
30 vs 50			12.462	<b>0.0001</b>
30 vs 60			9.999	<b>0.0001</b>
40 vs 50			6.959	<b>0.0009</b>
40 vs 60			5.073	<b>0.0013</b>
50 vs 60			2.644	<b>0.0152</b>
Bold values indicate significant differences at p<0.05. df, degrees of freedom; SS, sum of squares; MS, mean squares; perm, permutations.				

Los resultados obtenidos del análisis PERMANOVA indican efecto de los factores en el siguiente orden de importancia: Tiempo>Temperatura> Tiempo x Temperatura (**Tabla 2.1.2**). Este patrón de los datos es evidente en el gráfico de escala nMDS el cual muestra una clara agrupación en ambos factores (tiempo y temperatura, **Figura 2.1.2**).

El Escalamiento multidimensional no métrico (nMDS) es una técnica de ordenación que se utiliza para visualizar la información contenida en relación no paramétrica entre las diferencias de la matriz punto-punto, las distancias euclidianas de las variables y la ubicación de cada variable en un espacio de pocas dimensiones. Un algoritmo nMDS tiene

como objetivo colocar cada objeto en el espacio N-dimensional de tal manera que las distancias entre el objeto se conservan, así como sea posible. Cada objeto se le asigna coordenadas en cada una de las N dimensiones. Por lo general, el resultado se hace girar de tal manera que la mayor parte de la varianza en los datos es capturado en el primer eje (respuesta cromatográfica), con cada eje de valores constantes (tiempo y temperatura).

La **Figura 2.1.2** representa el nMDS referido a la matriz de distancia euclidiana de las respuestas normalizadas de los 30 compuestos analizados. Cada punto fue obtenido de un triplicado de cada compuesto. El aumento de la respuesta se realiza cuando existe un desplazamiento hacia la derecha del diagrama nMDS y la diferencia de los tratamientos se visualiza en la separación tanto en las variables en conjunto e individuales. De tal manera que el mejor tratamiento que presenta mayor abundancia en conjunto de todos los compuestos sería 50 min y una temperatura de 80 °C. Esto fue comprobado al realizar las comparaciones de las abundancias entre pares de factores y el diagrama nMDS encontrando los siguientes patrones: 1) tiempo 50>60 ( $t = 3.947$ ,  $p=0.0001$ ) >40 ( $t=7.827$ ,  $p=0.0001$ ) >30 ( $t=15.282$ ,  $p=0.0001$ ) y; 2) temperatura 80>100 ( $t=3.60$ ,  $p=0.0006$ )>120 ( $t=2.720$ ,  $p=0.005$ ).

De acuerdo con lo anterior y con las comparaciones de pares de factores de la interacción (**Tabla 2.1.2**), el tratamiento con mayor abundancias detectada para el conjunto de COPs fue el tratamiento 50 °C/80 min (tiempo/temperatura). Estas condiciones concuerdan con otros trabajos para OCPs (90 °C/30 min) [14, 15] y PCBs en suero (85 °C/50 min) [17] utilizando la fibra PDMS (100 µm) en modo HS.

Encontramos diferentes respuestas para los OCPs y PCBs influenciadas por el tiempo y la temperatura y relacionadas directamente en las propiedades fisicoquímicas de los analitos (volatilidad, constante de distribución y estructura de los compuestos).

La **Figura 2.1.3** representa algunos de los perfiles de los analitos mediante un gráfico de superficie de respuesta en función a las variables de optimización (tiempo y temperatura).

La **Figura 2.1.3** (a) describe la respuesta obtenidas por el  $\gamma$ -HCH, este comportamiento fue similar a los otros isómeros del HCH ( $\alpha$ , $-\beta$ , $-\xi$ ), en donde las máximas respuestas son alcanzadas a tiempos y temperaturas menores en comparación a los otros compuestos (alrededor de 30 min y 80 °C). La **Figura 2.1.3** (b) representa las respuesta del HCB, en

este gráfico la variación de los niveles de temperatura no ejerce un efecto considerable en la respuesta, ya que no presentan un cambio significativo entre 80 y 120 °C, esto fue equivalente para los demás compuestos (**Fig. 2.1.3 a-i**). No obstante, la variable tiempo, fue el factor más notorio mostrando un aumento directamente proporcional con respecto a la respuesta.

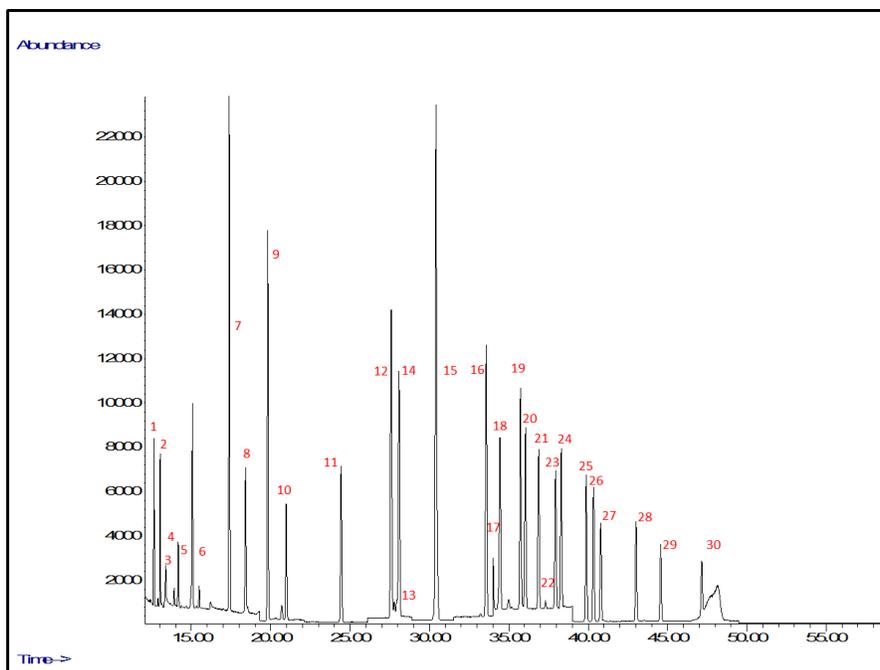
La extracción de los analitos con SPME está basada en procesos de distribución, el tiempo de equilibrio se considera alcanzado cuando se ha extraído la máxima cantidad de analito por la fibra. Estos tiempos de equilibrio se ven alterados principalmente por las características fisicoquímicas de los analitos. Los altos pesos moleculares de los PCBs y algunos OCPs se esperan que tengan largos tiempos de equilibrio debido a la baja difusión entre la fase gaseosa y la fibra. La mayor parte de los compuestos a excepción de la familia del HCH presentan largos tiempo de equilibrio, en donde incluso algunos compuestos como los PCBs (**Figura 2.1.3 h, i**) y el DDE (**Fig 2.1.3 g**) no alcanzaron el equilibrio al tiempo propuesto (50 min). Este comportamiento ha sido reportado para suelo, donde algunos OCPs como el DDE y endosulfán alcanzan tiempos de equilibrio 220 y 120 min respectivamente [28].

El efecto de la temperatura se relaciona directamente con el coeficiente de distribución entre la fibra SPME y los analitos, ocasionando fluctuaciones en el equilibrio de adsorción. Las temperaturas elevadas pueden disminuir el coeficiente de partición de los OCPs y PCBs en el suero y aumentan significativamente la difusión de los analitos a la fase gaseosa [J. Pawliszyn, 2012]. Sin embargo, en los isómeros del HCH ocurrió una disminución de sensibilidad cuando se superó los 80 °C (**Fig. 2.1.3 a**). Estos compuestos presentan unas relativas altas presiones de vapor ( $1.25-23.3 \times 10^{-3}$  -  $3.33 \times 10^{-3}$  Pa) al aumentar la temperatura el desplazamiento del equilibrio se realiza hacia la fase gaseosa. Asimismo, estos analitos alcanzaron el equilibrio en un menor tiempo (30 min), al presentar mayor volatilidad permite un mayor rango de difusión entre la matriz y la fibra. No obstante, las condiciones propuestas en la metodología son suficientes para asegurar una concentración detectable de todos analitos (**Figura 2.1.4**).

Después de establecer las condiciones de extracción, el método fue validado en matriz fortificada evaluando, linealidad, sensibilidad, porcentaje de recobro, repetibilidad y

reproducibilidad (Tablas 2.1.1, 2.1.3). La resolución de los picos cromatográficos fue adecuada para evaluar y cuantificar los analitos de interés (Figura 2.1.4).

**Figura 2.1.4.** Cromatograma de HS-SPME-GC-MS (modo SIM) de suero fortificado a 5 ng/mL.

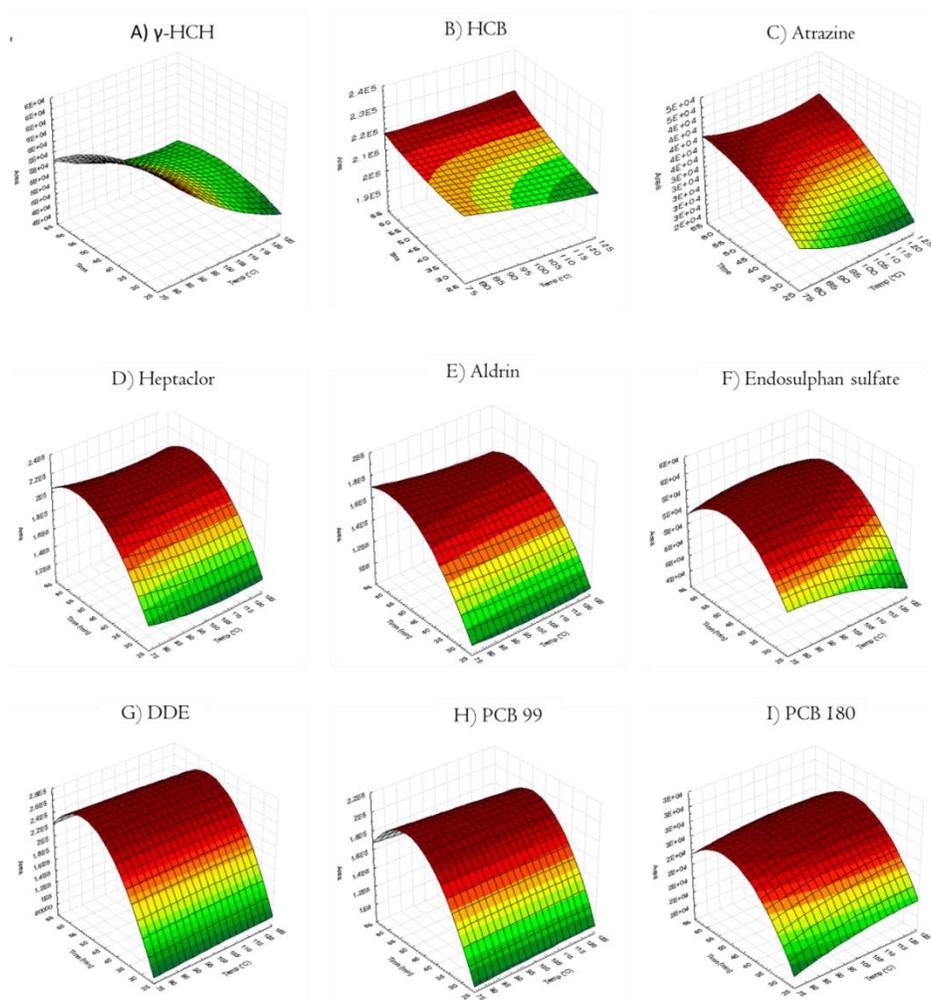


Compuestos: (1)  $\alpha$ -HCH; (1\*)  $\alpha$ -HCH C13; (2) HCB; (3) Atrazina; (4)  $\beta$ -HCH; (5)  $\gamma$ -HCH; (6)  $\delta$ -HCH; (7) PCB 28; (8) Heptaclor; (9) PCB 52; (10) Aldrin; (11) Heptaclor epóxido; (12) PCB 101; (13)  $\alpha$ -Endosulfán; (14) PCB 99; (15) DDE; (15\*) DDE C13; (16) PCB 118; (17)  $\beta$ -Endosulfán; (18) DDD; (19) PCB 153; (20) PCB 105; (21) PCB 141 C 13\*; (22) Sulfato de Endosulfán; (23) DDT; (24) PCB 138; (25) PCB 187; (26) PCB 183; (27) PCB 128; (28) PCB 156; (29) PCB 180 y (30) PCB 170.

La curva de calibración fue lineal en el intervalo de trabajo (2.5-100 ng/mL), los coeficientes de correlación ( $r$ ) fueron superiores a 0.99. El LOD y el LOC fueron determinados mediante una curva lineal a bajas concentraciones, sumándole el límite de confianza al 95 % [29, 30]. Los valores fueron obtenidos por el método de la pendiente, que consiste en medir la variación en las zonas más bajas de la curva (donde existe mayor incertidumbre) para determinar que los valores de la respuesta obtenida son diferentes de la respuesta del blanco. Esto es calculado con el valor del intercepto ( $Y_B$ ) más la desviación que estima los errores aleatorios en dirección de la intersección ( $S_{y/x}$ ) correspondiendo a

$Y_B + 3 S_{y/x}$  para el LOD y  $Y_B + 10 S_{y/x}$  para LOC. Se suma el 95 % de confianza de la variación de la pendiente al valor obtenido para que el valor final contemple la mayor incertidumbre en la zona más baja de la curva y asegure la presencia y cuantificación del analito con una precisión aceptable.

**Figura 2.1.3.** Superficie de estimada del diseño de optimización en función a la Temperatura y Tiempo.



Los resultados fueron obtenidos a tres condiciones de temperatura (80,100 y 120°C) y cuatro tiempos diferentes (30, 40, 50 y 60 min) a una concentración de 100 ng/mL. Cada figura representa la optimización de los compuestos distintivos de cada grupo de analitos. A) Isómeros HCH:  $\alpha$ ,- $\beta$ ,- $\gamma$ ,- $\delta$ -HCH, B) HCB; C) Atrazine, D) Heptaclor, Heptaclor epoxide, E) Aldrin, F) Sulfato de Endosulfán, y Endosulfán - $\alpha$ ,- $\beta$ , G) DDE, DDT, DDD, H) PCB 99, 28, 52, 101,118, I) 180, 138, 153, 105, 128, 170, 183, 187, 156.

El intervalo de los LOD para los compuestos fue de 0.07-5.41 ng/mL, estos resultados son similares para los OCPs reportados por Beltrán [16] (0.1-6 ng/mL) utilizando GC-MS-EI. En otro trabajo reportado los intervalos de LOD fueron de 1.0-51.7 pg/mL [17], la diferencia entre estos valores se deben al tipo de detector utilizado. Para el caso de los OCPs y PCBs el Detector de Captura de Electrones (ECD) presenta mayor sensibilidad, no obstante el detector de masas presenta mayor selectividad ya que solo cuantifica los iones de los compuestos (modo SIM) (**Tabla 2.1.1**). Asimismo, esto asegura cuantificar solo el analito y elimina gran parte de la interferencia de matriz.

**Tabla 2.1.3.** Repetibilidad y reproducibilidad de método desarrollado (HS-SPME-GC-MS) en suero fortificado.

Compounds	Repetibilidad (%RDS)					Reproducibilidad (%RDS)				
	5	10	25	50	100	5	10	25	50	100
Isómeros HCH	3-10	1-7	1-4	6-9	1-4	3-14	3-9	1-15	1-5	2-3
HCB	2	0.8	1	9	4	5	6	15	7	1
Atrazina	-	6.2	4.8	8	4	-	4	1	4	3
Heptaclor's	1.6-2.4	1-1.6	1.6-5.3	7-8	2	4-16	3-7	8-12	5-6	2-16
Aldrin	4.11	2.1	4	8	0.5	10	8	8	2	2
Endosulfán's	0.5-11	2	6-7	2-4	1-2	6	11	13	11.7	4
DDTs	1-5	1-6	6-7	1-4	1.9-2	10-14	12	9	2-15	0.3-1
PCBs	3-6	0.5-1	0.7-3	5-7	0.1-4	6-12	3-11	2-17	3-18	0.3-16
<b>%RDS Aceptable [21]</b>	<b>17.7</b>	<b>16</b>	<b>13.9</b>	<b>12.5</b>	<b>10.1</b>	<b>26.6</b>	<b>21</b>	<b>18.5</b>	<b>16.7</b>	<b>15</b>

Concentración: ng/mL; Isómeros  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -HCH; HCB: Hexaclorobenceno;  $\Sigma$ -Heptaclor: heptaclor, heptaclor epóxido;  $\Sigma$ -endosulfán:  $\alpha$ -,  $\beta$ -, endosulfán sulfato; DDTs: DDD, DDE, DDT; PCBs: 28, 52, 99, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 156, 170, 183, 180 and 187

El porcentaje de recobro se obtuvo evaluando 10 puntos fortificados diferentes a la curva de calibración de una concentración baja (25 ng/mL) y alta (75 ng/mL). A una baja concentración el punto más bajo de recobro fue de 67.8 % para el  $\beta$ -HCH y 120.2 para el PCB 52, en la concentración alta el punto más bajo fue de 80.2 % para sulfato de endosulfán y 119.9 para el PCB 128, todos los compuestos entran el intervalo aceptable por la guía de validación utilizada (70 -120 % para concentraciones entre 10 ng/mL  $\leq$  100 ng/mL).

La precisión fue medida como repetibilidad y reproducibilidad y fueron evaluados como % RSD de cada uno de los puntos de la curva de calibración, todos los compuestos son inferiores al % RSD aceptable [31], esto demuestra que el método es confiable en diferentes jornadas de trabajo.

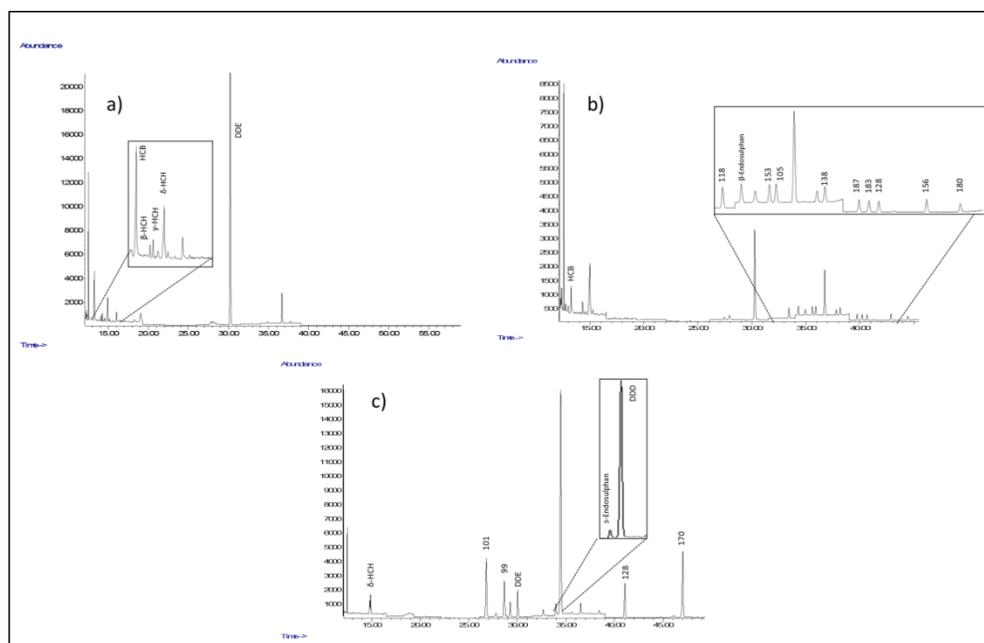
Una vez demostrada la eficiencia de la metodología desarrollada, el análisis multiresidual (HS-SPME-GC-MS) fue aplicado a muestras de suero de niños que viven en sitios contaminados las medianas, percentil 25 (P25) y 75 (P75) se presentan en la **Tabla 2.1.4**. En la **Figura 2.1.5** se muestran ejemplos de los cromatogramas obtenidos de procedimiento analítico en el suero de los niños. En el escenario indígena correspondiente a Santa María Picula se detectaron los siguientes COPs en orden decreciente de concentración DDE>  $\beta$ -endosulfán> HCB>  $\gamma$ -HCH en un 82.8, 30, 51.4 y 37.1 % de la población infantil muestreada, respectivamente. En Mexquitic la principal contribución de contaminantes de acuerdo a la concentración fueron PCB 101>99> HCB>105>118>138>187 en un 36.8, 47.3, 100, 52.6, 52.6, 42.1, 26.3 % de la población infantil muestreada, los demás PCB fueron encontrados en menos del 20%, se considera que para el caso del HCB y los PCBs la fuente puede ser el confinamiento de residuos peligrosos y una fábrica de asfalto cercana a la comunidad. En el caso de Coatzacoalcos, los contaminantes cuantificados en orden decreciente fueron PCB 99>  $\delta$ -HCH>101>  $\beta$ -endosulfán>sulfato de endosulfán>HCB>DDE>105>118, en un 42.8, 40.4, 11.9, 95.2, 95.2, 95.2, 11.9, 95.2 y 95 % de la población infantil muestreada, para los PCBs y HCB se considera que la fuente principal es la zona petroquímica y el alimento contaminado, en esta zona unos de sus principales alimentos es el pescado, con respecto a los insecticidas se considera que son las zonas agrícolas cercanas al sitio de estudio [22].

La exposición a los COPs varía significativamente en todos los sitios (**Tabla 2.1.4**) [7, 32, 33]. Aunque todos los estudios fueron realizados niños que nacieron en los sitios evaluados, se observan diferentes patrones de exposición, esto es explicado por los diferentes tipos de cultura y ambiente [UNEP, 2002]. Para el caso del compuesto de HCB existe una tendencia mayor en cuanto a concentración y prevalencia de exposición en niños que habitan en escenarios industriales; con respecto a niños de países como España, Rumania y Alemania, la concentración en suero de la población infantil de Coatzacoalcos y Mexquitic supera en 2.4, 4.6 y 16.0 y 2.1, 4.0 y 14.0 veces respectivamente. La exposición a PCBs solo se

encontró en estos escenarios, aunque no existe una diferencia significativa en cuanto a los niveles encontrados, observamos que en Mexquitic presenta mayor cantidad de congéneres de PCBs e inclusive algunos tipo dioxina (105, 118, 156, 170, 180).

En el escenario indígena se encontraron compuestos en altas concentraciones de DDE como presencia residual al DDT el cual se usó de manera extensiva como insecticida en campañas contra el paludismo [23]; con respecto a países como España y Alemania las concentraciones en escenarios indígenas en México supera en 11.5 y 20.8 veces respectivamente. El  $\beta$ -endosulfán y  $\gamma$ -HCH por su uso en la agricultura y contra ectoparásitos respectivamente. Es posible suponer que para el HCB la fuente sea la quema de basura principalmente de materiales basados en plásticos [34].

**Figura 2.1.5.** Cromatogramas (modo SIM) de muestras de suero de niños expuestos a COPs en sitios contaminados en México.



(a) Santa María Picula, S.L.P. (b) Mexquitic de Carmona, S.L.P. y (c) Coatzacoalcos Veracruz.

Finalmente nuestro trabajo demuestra que en países en vías de desarrollo como México el manejo de sustancias tóxicas sigue siendo inadecuado, de esta manera, los humanos y el ecosistema en general se encuentran expuestos. Está establecido que los niños presentan potencialmente mayor riesgo que los adultos [36]. En estos frecuentes escenarios de riesgo

en México [35-37] los niños representan una de las poblaciones más susceptibles y el tema de efectos en salud inducido por exposición mezclas de contaminantes representa un tema de salud pública en este tipo de sitios. Por lo tanto, en futuros estudios es importante entender el potencial de interacciones de los componentes con biomarcadores de efecto y establecer un programa de biomonitorio para vigilar las concentraciones de los COPs en estos sitios, así como establecer medidas de intervención necesarias para disminuir la exposición y los efectos.

**Tabla 2.1.4.** Evaluación de exposición a Insecticidas organoclorados y PCBs en suero de niños de este estudio comparado con otros países.

Compound	SMP, (n=35)	S.L.P. (n=19)	Mex. (n=19)	S.L.P. (n=42)	COA, (n=42)	Ver.	USA[37]	España[47]	Rumania[46]	Alemania[38]
HCB	2.53 (2.5-2.64)	2.81 (2.61-3.4)	3.21 (3.17-3.29)	0.63-14.0	1.32 (0.52-2.61)	0.2				
γ-HCH	1.83 (1.53-2.18)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ-HCH	-	-	35.6 (19.9-77.5)	-	-	-	-	-	-	-
DDD	-	-	0.2 (0.2-0.2)	-	-	-	-	-	-	-
DDE	29.2 (17.4-52.2)	-	3.1 (2.0-7.2)	7.24-124	2.53 (1.25-5.11)	4.49-74.65	1.4			
β-Endosulfán	4.0 (2.8-6.1)	-	5.4 (4.6-7.5)	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfán sulfato	-	-	4.95 (4.40-9.42)	-	-	-	-	-	-	-
PCB 101	-	28.6 (8.3-56.6)	8.8 (4.4-54.9)	-	-	-	-	-	-	0.1
PCB 99	-	11.4 (5.6-33.8)	89.0 (58.3-105.3)	-	-	-	-	-	-	-
PCB 118	-	2.5 (2.1-3.1)	2.5 (2.3-13.1)	0.22-0.62	0.17 (0.11-0.30)	0.14-0.49	-			
PCB 153	-	1.20 (0.7-2.43)	-	0.94-4.14	0.71 (0.45-1.01)	1.13-3.16	0.4			
PCB 105	-	2.8 (2.5-3.3)	3.1 (3.0-3.2)	nd-0.08	-	nd-0.11	-			
PCB 138	-	1.2 (1.2-1.2)	-	0.76-2.59	0.55 (0.32-0.77)	0.60-1.46	0.3			
PCB 187	-	0.8 (0.8-2.0)	-	-	-	-	-			
PCB 183	-	1.44 (0.8-2.47)	-	-	-	-	-			
PCB 128	-	0.78 (0.03-1.49)	-	-	-	-	-			
PCB 156	-	1.30 (0.8-3.66)	-	nd-0.36	-	0.12-0.38	-			
PCB 180	-	1.30 (0.8-2.55)	-	0.78-3.33	0.54 (0.37-0.77)	0.92-2.75	0.3			
PCB 170	-	1.10 (0.5-3.71)	-	-	-	-	-			

Los valores representan la mediana (P25 y P75), las unidad son expresada en ng/mL; SMP: Santa María Picula, S.L.P.; :Mex: Mexquitic, S.L.P. y COA: Coatzacoalcos, Ver.

### **2.1.5. Conclusiones**

La preparación de la muestra sigue siendo el paso más crítico por el consumo de tiempo, generación de residuos y manipulación de muestra. La SPME representa una alternativa conveniente en comparación con los métodos de extracción convencionales (LLE y SPE).

Se ha desarrollado un método analítico para la determinación COPs (OCP y PCBs) en suero humano mediante HS-SPME con GC-MS.

Existe una evidente ventaja del método comparado con otras técnicas, la disminución o eliminación del solvente, manipulación de muestra, disminución de efecto matriz, integración de los pasos de extracción, preconcentración e introducción de muestra, todo esto se ve reflejado en los costos de análisis.

La simplicidad y sensibilidad de esta técnica permite la aplicación en programas de biomonitorio para la evaluación a mezclas de COPs en niños y en población en general, particularmente en sitios contaminados, como es el caso de México y América latina por el uso extensivo de estos compuestos.

### 2.1.6. Referencias

- [1] B. Eskenazi, J. Chevrier, L. G. Rosas, H. A. Anderson, M. S. Bornman, H. Bouwman, A. Chen, B. A. Cohn, C. De Jager, D. S. Henshel, F. Leipzig, J. S. Leipzig, E. C. Lorenz, S. M. Snedeker, and D. Stapleton, "The Pine River statement: human health consequences of DDT use," *Environ Health Perspect*, vol. 117, no. 9, pp. 1359-67, Sep, 2009.
- [2] R Goodhead, and C.R. Tyler, *Organic pollutants an ecotoxicological perspective*, Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis,, 2009.
- [3] D. Mullerova, and J. Kopecky, "White adipose tissue: storage and effector site for environmental pollutants," *Physiol Res*, vol. 56, no. 4, pp. 375-81, 2007.
- [4] E. Wikstrom, S. Ryan, A. Touati, and B. K. Gullett, "In situ formed soot deposit as a carbon source for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans," *Environ Sci Technol*, vol. 38, no. 7, pp. 2097-101, Apr 1, 2004.
- [5] F. Diaz-Barriga, "[Hazardous residues in Mexico. Evaluation of health risks]," *Salud Publica Mex*, vol. 38, no. 4, pp. 280-91, Jul-Aug, 1996.
- [6] P. Ayotte, E. Dewailly, J. J. Ryan, S. Bruneau, and G. Lebel, "PCBs and dioxin-like compounds in plasma of adult Inuit living in Nunavik (Arctic Quebec)," *Chemosphere*, vol. 34, no. 5-7, pp. 1459-68, Mar-Apr, 1997.
- [7] R. I. Martinez-Salinas, I. N. Perez-Maldonado, L. E. Batres-Esquivel, R. Flores-Ramirez, and F. Diaz-Barriga, "Assessment of DDT, DDE, and 1-hydroxypyrene levels in blood and urine samples in children from Chiapas Mexico," *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 19, no. 7, pp. 2658-66, Aug, 2011.
- [8] C. D. Sandau, A. Sjodin, M. D. Davis, J. R. Barr, V. L. Maggio, A. L. Waterman, K. E. Preston, J. L. Preau, Jr., D. B. Barr, L. L. Needham, and D. G. Patterson, Jr., "Comprehensive solid-phase extraction method for persistent organic pollutants. Validation and application to the analysis of persistent chlorinated pesticides," *Anal Chem*, vol. 75, no. 1, pp. 71-7, Jan 1, 2003.
- [9] S. M. Waliszewski, M. Caba, M. Herrero-Mercado, H. Saldariaga-Norena, E. Meza, R. Zepeda, C. Martinez-Valenzuela, R. Infanzon, and F. Hernandez-Chalate, "Monitoring of organochlorine pesticide residue levels in adipose tissue of Veracruz, Mexico inhabitants," *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 87, no. 5, pp. 539-44, Nov, 2011.
- [10] H. L. Lord, and J. Pawliszyn, "Method optimization for the analysis of amphetamines in urine by solid-phase microextraction," *Anal Chem*, vol. 69, no. 19, pp. 3899-906, Oct 1, 1997.
- [11] Paulo Herbert, Simone Morais, Paula Paíga, Arminda Alves, and Lúcia Santos, "Analysis of PCBs in soils and sediments by microwave-assisted extraction, headspace-SPME and high resolution gas chromatography with ion-trap tandem mass spectrometry," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 86, no. 6, pp. 391-400, 2006/05/15, 2006.
- [12] F. Hernández, E. Pitarch, J. Beltran, and F. J. López, "Headspace solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and tandem mass spectrometry for the determination of organochlorine and organophosphorus

- pesticides in whole human blood," *Journal of Chromatography B*, vol. 769, no. 1, pp. 65-77, 2002.
- [13] Takahiko Kusakabe, Takeshi Saito, and Sanae Takeichi, "Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry analysis of p,p'-DDE in biological samples," *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, vol. 761, no. 1, pp. 93-98, 2001.
- [14] G. Wejnerowska, A. Karczarek, and J. Gaca, "Determination of fluoride in toothpaste using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection," *J Chromatogr A*, vol. 1150, no. 1-2, pp. 173-7, May 25, 2007.
- [15] J. Beltran, E. Pitarch, S. Egea, F. J. López, and F. Hernández, "Gas chromatographic determination of selected pesticides in human serum by head-space solid-phase microextraction," *Chromatographia*, vol. 54, no. 11-12, pp. 757-763, 2001/12/01, 2001.
- [16] F. J. López, E. Pitarch, S. Egea, J. Beltran, and F. Hernández, "Gas chromatographic determination of organochlorine and organophosphorus pesticides in human fluids using solid phase microextraction," *Analytica Chimica Acta*, vol. 433, no. 2, pp. 217-226, 2001.
- [17] R. Lopez, F. Goni, A. Etxandia, and E. Millan, "Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human serum using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-electron capture detection," *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, vol. 846, no. 1-2, pp. 298-305, Feb 1, 2007.
- [18] J. Pawliszyn, *Handbook of Solid Phase Microextraction*, First edition ed., London: Elsevier, 2013.
- [19] M.J. Anderson, R.N. Gorley, and K.R. Clarke, *PERMANOVA for PRIMER: guide to software and statistical methods*. PRIMER–E Ltd., United Kingdom: Plymouth, 2008.
- [20] K.R. Clarke, and R.N. Gorley, *PRIMER v6: User Manual/Tutorial*. PRIMER-E: Plymouth, 2006.
- [21] Aoac/Fao/laea/lupac., "Guidelines for Single-Laboratory Validation of Analytical Methods for Trace-Level Concentrations of Organic Chemicals," *Principles and Practices of Method Validation*, A. Fajgelj and A. Ambrus, eds., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.
- [22] D. J. Gonzalez-Mille, C. A. Ilizaliturri-Hernandez, G. Espinosa-Reyes, R. Costilla-Salazar, F. Diaz-Barriga, I. Ize-Lema, and J. Mejia-Saavedra, "Exposure to persistent organic pollutants (POPs) and DNA damage as an indicator of environmental stress in fish of different feeding habits of Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico," *Ecotoxicology*, vol. 19, no. 7, pp. 1238-48, Oct, 2010.
- [23] Jesús Mejía-Saavedra, Sergio Sánchez-Armas, Gustavo E. Santos-Medrano, Roberto González-Amaro, Israel Razo-Soto, Roberto Rico-Martínez, and Fernando Díaz-Barriga, "Effect of coexposure to DDT and manganese on freshwater invertebrates: Pore water from contaminated rivers and laboratory

- studies," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 8, pp. 2037-2044, 2005.
- [24] J. Curylo, W. Wardencki, and J. Namiesnik, "Green aspects of sample preparation - a need for solvent reduction," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 16, no. 1, pp. 5-16, 2007.
- [25] R. Flores-Ramirez, L. E. Batres-Esquivel, F. Diaz-Barriga Martinez, I. Lopez-Acosta, and M. D. Ortiz-Perez, "Development and validation of an analytical method to determine Fipronil and its degradation products in soil samples," *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 89, no. 4, pp. 744-50, Oct, 2012.
- [26] H. Lord, and J. Pawliszyn, "Evolution of solid-phase microextraction technology," *Journal of Chromatography A*, vol. 885, no. 1, pp. 153-193, 2000.
- [27] Sonia Magdic, and Janusz B. Pawliszyn, "Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraction," *Journal of Chromatography A*, vol. 723, no. 1, pp. 111-122, 1996.
- [28] A. Bouaid, L. Ramos, M. J. Gonzalez, P. Fernández, and C. Cámara, "Solid-phase microextraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in soil samples by gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 939, no. 1-2, pp. 13-21, 2001.
- [29] Andre Hubaux, and Gilbert Vos, "Decision and detection limits for calibration curves," *Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 8, pp. 849-855, 1970/07/01, 1970.
- [30] J.N. Miller, and J.C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Fourth Ed ed., p.^pp. 120, Harlow: Pearson Education Ltd, 2000.
- [31] William Horwitz, "Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs," *Analytical Chemistry*, vol. 54, no. 1, pp. 67A-76A, 1982/01/01, 1982.
- [32] A. R. Najam, M. P. Korver, C. C. Williams, V. W. Burse, and L. L. Needham, "Analysis of a mixture of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in human serum by column fractionation and dual-column capillary gas chromatography with electron capture detection," *J AOAC Int*, vol. 82, no. 1, pp. 177-85, Jan-Feb, 1999.
- [33] Christine Schulz, Jürgen Angerer, Ulrich Ewers, Ursel Heudorf, and Michael Wilhelm, "Revised and new reference values for environmental pollutants in urine or blood of children in Germany derived from the German Environmental Survey on Children 2003-2006 (GerES IV)," *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 212, no. 6, pp. 637-647, 2009.
- [34] Guang-Zhu Jin, Se-Jin Lee, Jung-Ho Kang, Yoon-Seok Chang, and Yoon-Young Chang, "Suppressing effect of goethite on PCDD/F and HCB emissions from plastic materials incineration," *Chemosphere*, vol. 70, no. 9, pp. 1568-1576, 2008.
- [35] Iván N. Pérez-Maldonado, Antonio Trejo, Clemens Ruedert, Reyna Del Carmen Jovel, Mónica Patricia Méndez, Mirtha Ferrari, Emilio Saballos-Sobalvarro, Carlos Alexander, Leticia Yáñez-Estrada, Dania Lopez, Samuel Henao, Emilio R. Pinto, and Fernando Díaz-Barriga, "Assessment of DDT levels in selected environmental media and biological samples from Mexico and Central America," *Chemosphere*, vol. 78, no. 10, pp. 1244-1249, 2010.
- [36] Antonio Trejo-Acevedo, Fernando Díaz-Barriga, Leticia Carrizales, Gabriela Domínguez, Rogelio Costilla, Irina Ize-Lema, Mario Yarto-Ramírez, Arturo Gavilán-

- García, J. Jesús Mejía-Saavedra, and Iván N. Pérez-Maldonado, "Exposure assessment of persistent organic pollutants and metals in Mexican children," *Chemosphere*, vol. 74, no. 7, pp. 974-980, 2009.
- [37] A Trejo-Acevedo, N. Rivero-Pérez, R. Flores-Ramírez, F Díaz-Barriga, A. C. Ochoa, and I.N. Pérez-Maldonado, "Assessment of persistent organic pollutants levels in blood samples from Quintana Roo, Mexico," *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 216, no. 3, pp. 284-289, 2013.

## **2.2. DESARROLLO DE UNA TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE COPS EN MUESTRAS DE TEJIDO BIOLÓGICO.**

Las metodologías desarrolladas para la cuantificación de COPS en tejido involucran grandes cantidades de residuos generados, equipos sofisticados y un consumo excesivo de tiempo. Dichas características se reflejan el alto costo económico y ambiental. En el presente trabajo de investigación desarrollamos una metodología por cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-MS) mediante una extracción con la sonda de ultrasonido focalizada (FU), obteniendo un intervalo de porcentajes de recobro entre 80 a 115%. La cantidad de solvente utilizado fue de 30 mL comparado contra la extracción por Soxhlet (300 mL), disminuye el uso en 90 %. El método fue validado en matriz fortificada, presentó linealidad en un intervalo de LOC a 100 ng/mL, los resultados obtenidos del LOD y LOC para cada compuesto se encuentran en el intervalo desde 1.7-4.8 y 3.5-7.5 ng/mL respectivamente. El método fue aplicado en muestras de hígado de sapo gigante en los sitios de estudios identificados en el presente trabajo.

### **2.2.1. Resumen**

El objetivo de este estudio fue desarrollar una técnica analítica rápida, con poco uso de solventes y de bajo costo para evaluar Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) en tejido hepático de sapo gigante (*Rhinella marina*), para utilizarlo como un biomonitor de la contaminación de los tóxico. Se utilizó un cromatografo de gases (GC) equipado con un detector de masas (MS) con ionización por impacto electrónico (EI). La extracción se realizó mediante la sonda de ultrasonidos focalizada con una mezcla de solventes, el procedimiento fue irradiar con ultrasonidos la muestra de hígado seco durante 1 min a 60 % de potencia. Posteriormente se realizó una hidrólisis ácida y limpieza con florisil en tándem. El método fue validado en matriz fortificada, presentó linealidad en un intervalo de LOC a 100 ng/mL, los resultados obtenidos del LOD y LOC para cada compuesto se encuentran en el intervalo desde 1.7-4.8 y 3.5-7.5 ng/mL respectivamente. Los porcentajes de recobro se encuentran en un intervalo entre 80 a 115%. El método fue aplicado en muestras de hígado de sapo gigante en sapos de un área palúdica en México.

### 2.2.2. Introducción

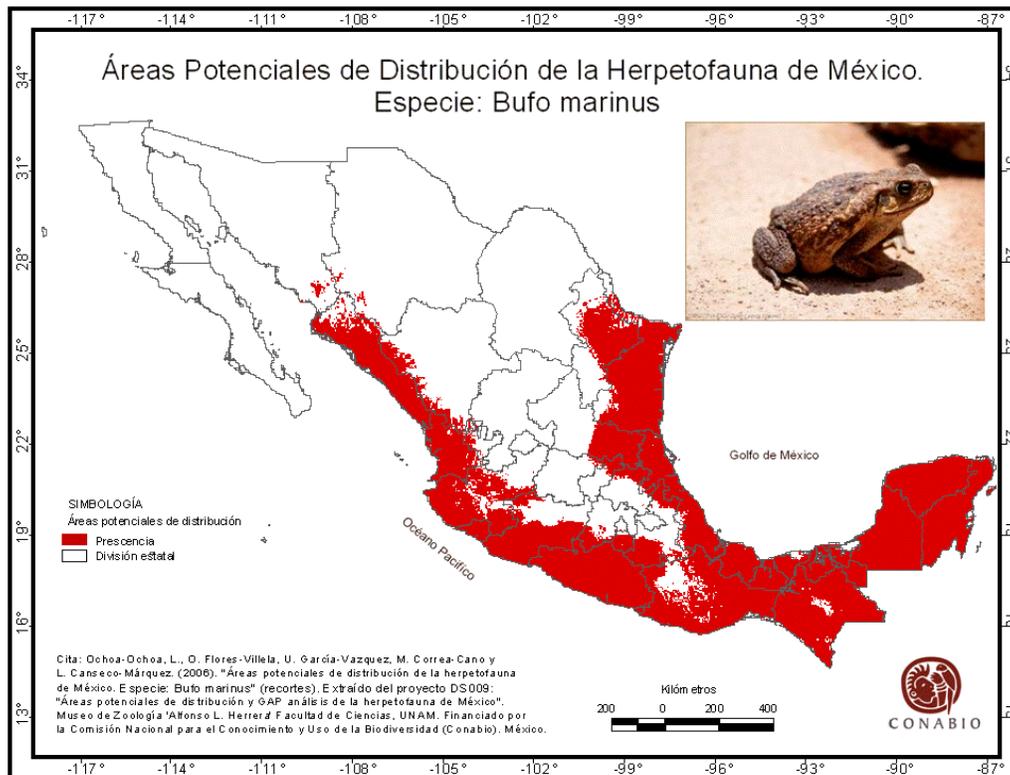
Los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) son químicos sintéticos y de origen natural resistentes a la degradación. Debido a esta propiedad, una vez que son liberados, pueden presentar persistencia en el ambiente por años e incluso décadas. Estos químicos son transportados por las diferentes matrices ambientales. Son semivolátiles y pueden transportarse a largas distancias en la atmosfera. El resultado de esta característica, es la gran su distribución a través del globo, incluyendo regiones donde nunca han sido utilizados [1]. Los COPs presentan alta liposolubilidad, tienden a acumularse en tejido graso y biomagnificarse a través de la cadena trófica. Estos contaminantes ha sido asociado a riesgos de la salud humana y ecológica, debido a esta razón han sido prohibidos o restringidos por varios países.

El biomonitoreo en vida silvestre puede ser usado para detectar la contaminación así como evaluar la salud del ecosistema utilizando especies como modelos en la evaluación asociada al riesgo de exposición real. Las especies de vida silvestre residen directamente en sitios contaminados y son expuestos a una compleja mezclas de contaminantes por múltiples rutas de exposición [2]. Los anfibios han sido propuestos ampliamente como biomonitores de condiciones ambientales debido a las características asociadas con su metabolismo, ciclo de vida y ecología, por otro lado, son presentan mayor vulnerabilidad a extinguirse que otros grupos de vertebrados [3]. Los contaminantes ambientales son frecuentemente sugeridos como factor o cofactor potencial en la declinación de anfibios [4].

El sapo gigante (*Rhinella marina* antes *Bufo marinus*) es una especie nativa y ampliamente distribuida geográficamente (Zug y Zug, 1979) (**Figura 2.2.1**). Es un omnívoro oportunista, esto indica que el sapo integra diferentes rutas de exposición debido a que la ingiere una gran variedad de comida. El sapo gigante es uno de los anfibios más grandes en México (longitud corporal de adulto entre 10 a 17 cm), con una expectativa de vida silvestre de 10 a 15 años. El alto índice somático lipídico (2 al 10 % comparado con menos del 0.1 % en muchas especies de anuridos después del periodo del desove) y el elevado índice hepatosomático conjunto con su biología reproductiva es una especie propensa a la bioacumulación de contaminantes orgánicos y sus efectos toxicológicos. En varios estudios, el sapo gigante ha sido utilizado como biomonitor en un sistema acuático en la evaluación

de pesticidas organoclorados [5], aire contaminado [6], disruptores endocrinos [7] y plomo [8].

**Figura 2.2.1.** Áreas Potenciales de distribución de la herpetofauna de México. *Rhinella marina* antes *Bufo marinus*.



Los procedimientos analíticos para determinar los COPs convencionales y emergentes en muestras ambientales (agua, suelo, sedimento y biota) típicamente envuelven un número de pasos igualmente importantes de muestreo, preparación de muestra, separación y detección de los analitos de interés, identificación, cuantificación y tratamiento de datos. La separación y cuantificación son pasos que regularmente se realizan con cromatografía de gases (GC) con detectores como captura de electrones (ECD) o masas (MS). Estas técnicas instrumentales cromatográficas pueden proporcionar alta resolución de mezclas complejas en casi cada matriz, y alcanzar los límites de detección por debajo de los nanogramos. No obstante, la importancia de estas técnicas de detección en el proceso analítico completo

puede ser desperdiciada si se emplea un procedimiento de preparación de muestra inadecuado. Esto es de especial interés en el análisis de muestras ambientales donde la complejidad de la matriz (ejemplo, biota), las bajas concentraciones de los analitos de interés tiene que ser identificado y cuantificado en presencia de muchos otros compuestos estrechamente relacionados, hacen que el tratamiento de la muestra sea obligatorio.

La preparación de muestra suele ser un procedimiento de múltiples pasos realizados fuera de línea. Este hecho hace que sea tedioso y consume mucho tiempo, propensos a la pérdida de analitos y a la contaminación. Por consiguiente, la preparación de muestras sigue siendo un punto crítico y la etapa de determinación del tiempo en todo el proceso de análisis, lo que representa alrededor de dos tercios del tiempo total de análisis. Asimismo, es la principal fuente de errores y discrepancias entre los laboratorios. Por lo tanto, la calidad de este paso es un factor clave en el éxito final del análisis y la elección juiciosa de un procedimiento de preparación de muestra apropiada influye en gran medida la fiabilidad y la precisión de un análisis del medio ambiente dado.

Las nuevas tendencias en el desarrollo de métodos analíticos se enfocan principalmente en: i) ser reproducibles, tener exactitud y disminuir los límites de detección, mediante estándares internos u otras herramientas analíticas; ii) optimizar el procedimiento analítico reduciendo costos, tiempo, generación de residuos y cantidad de muestra requerida [9].

En esta investigación, se evaluó la extracción por ultrasonidos focalizada como método de extracción simple, rápido y confiable para el análisis de COPs en tejido hepático del sapo gigante. Asimismo, demostrar la utilidad en la evaluación de la exposición de COPs en biomonitores de la salud del ecosistema.

### **2.2.3. Materiales y métodos**

Se utilizó una mezcla de estándares patrón de PCBs (28, 52, 99, 101, 118, 138, 153, 180) e individuales (105, 128, 170, 183, 187, 156) con pureza del 95 % a una concentración de 100 µg/mL en hexano, y como estándar interno el PCB 141 (C13) en una concentración de 40 µg/mL en nonano. Para los plaguicidas COPs (OCPs) utilizamos una mezcla (-α,-β,-γ,-ε-HCH, 4,4' DDD;DDE;DDT; Aldrín; Heptaclor; Heptaclor epoxido; -α,-β and sulfato de endosulfán), e individuales (HCB; Atrazina) con pureza del 99% en una concentración de 100 µg/mL en hexano-tolueno y 1000 µg/mL para HCB, como estándar interno se utilizó α-

HCH (C<sub>13</sub>) y DDE (C<sub>13</sub>) en una concentración de 100 µg/mL en nonano, todos los estándares fueron adquiridos de Chemservice®

A partir de los estándares patrones preparamos una solución de 1000 ng/mL para PCBs, OCPs y los tres estándares internos en hexano. Las soluciones fueron almacenadas a -70 °C.

#### **2.2.3.1. Preparación de la muestra**

Se obtiene el tejido húmedo, se adicionan sulfato de sodio anhidro previamente activado, este procedimiento se realiza en un mortero donde se macera hasta sequedad, posteriormente se pesa 1 g de peso de tejido seco para realizar la extracción.

#### **2.2.3.2. Procedimiento de extracción**

A un gramo de hígado seco, se le adiciona 10 ml isopropanol y 1 ml éter etílico, y un volumen de estándar interno PCB 141(C<sub>13</sub>),  $\alpha$  HCH (C<sub>13</sub>) para una concentración de 20 µg/L. La extracción se realiza mediante el Procesador Ultrasónico GEX130 (115 V 50/60 Hz, Ultrasonic Processor) equipado con una punta de titanio de 6 mm, se sónica durante 1 min a 60 % de potencia. La fase orgánica se separa y se realiza una re-extracción con dos volúmenes de 10 mL de una mezcla hexano:éter etílico (9:1). La fase orgánica se evapora a 10 mL con hexano, se toman 100 µL y se determinan lípidos mediante gravimetría, lo cual se verifica haciendo varias pesadas hasta llevar a peso constante.

El extracto se evapora hasta 3 mL, se adiciona 3 mL de ácido sulfúrico concentrado para hidrolizar los lípidos, y agitamos gentilmente, se centrifuga para separar la fase orgánica. Este procedimiento se realiza por duplicado. El volumen resultante de estas dos extracciones se evapora a 0.5 mL bajo corriente suave de nitrógeno a 37 °C.

#### **2.2.3.3. Limpieza de la muestra**

Se hace un tándem de dos columnas de florisil de 1 gr de fase sólida. La primera columna se adiciona silica activada y la segunda columna se adiciona sulfato de sodio anhidro previamente activado. Las columnas en tándem se activan con 2 volúmenes de 6 ml de hexano. Se acondiciona la columna con 2 volúmenes de 6 ml de mezcla hexano:diclorometano (75:25) Se pasa la muestra con 3 enjuagues con hexano. La primera elución se hace con la mezcla de hexano:diclorometano. La segunda elución se hacen con 6 ml de mezcla hexano:acetona (85:15). Se juntan la eluciones y se evaporan con corriente

suave de nitrógeno haciendo cambio de solvente para eliminar el diclorometano se termina con un volumen final de 100  $\mu$ L con isooctano.

#### **2.2.3.4. Análisis cromatográfico**

Se trabajó con un cromatógrafo de gases 6890 (Agilent) equipado con inyector automático 7683 (Agilent), acoplado a un detector de masas 5975 (Agilent). Se utilizó una columna capilar HP 5-ms (Agilent) de 60 m de longitud x 0.25 mm de diámetro x 0.25  $\mu$ m de espesor de película. El gas de arrastre fue Helio con un flujo de 1 mL/min, la temperatura del inyector fue de 210°C, el modo de inyección es splitless pulsado con un volumen de 1  $\mu$ L. El programa de la temperatura del horno inició en 100 °C durante 1 min, posteriormente se incrementó la temperatura en las siguientes velocidades: 15°C/min a 240 °C, 5 °C/min a 255 °C durante 2 min, 2 °C/min a 260 °C durante 2 min, 2 °C/min a 270 °C durante 2 min y 5 °C/min a 300 °C durante 10 min.

Las condiciones del MS se establecieron para la temperatura de la fuente y el cuádruplo en 230 y 150 °C. Los parámetros del tune fueron: emisión: 34.6; energy: 69.9; repeller: 26.6 y EMVolts: 1341. Para identificación de los compuestos se utilizó el modo SCAN (50 - 500 m/z) y se seleccionaron los iones de identificación y cuantificación para el modo SIM (**Tabla 2.2.1**). La adquisición y procesamiento de los resultados se realizó mediante el software Chemstation (Agilent).

#### **2.2.3.5. Validación de la técnica analítica**

El control de calidad interno y la validación del método se realizaron con base a la guía de Validación para Métodos Analíticos en la Determinación de Compuestos Orgánicos en Niveles Trazas AOAC/FAO/IAEA/IUPAC (2000), evaluando los siguientes parámetros: límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOC), linealidad (r), sensibilidad (m), porcentaje de recobro y precisión (repetibilidad y reproducibilidad).

El límite de detección (LOD) y cuantificación (LOC), se calcularon con los resultados obtenidos del triplicado de la curva de calibración de cada uno de los compuestos a determinar en un intervalo de concentración de 2.5 a 15 ng/mL. La linealidad expresada por el coeficiente de correlación (r) y la sensibilidad determinada por la pendiente de la curva del intervalo de trabajo (LOC-100 ng/mL), se obtuvieron del promedio de once curvas trabajadas durante cinco días. El porcentaje de recobro del método para cada analito, se

obtuvo evaluando 10 puntos fortificados diferentes a la curva de calibración de una concentración baja (15 ng/mL) y alta (75 ng/mL).

La precisión de la metodología se obtuvo como repetibilidad y reproducibilidad, evaluando la curva de calibración el mismo día por triplicado y en cinco días diferentes por duplicado, respectivamente.

#### **2.2.4. Resultados y discusión**

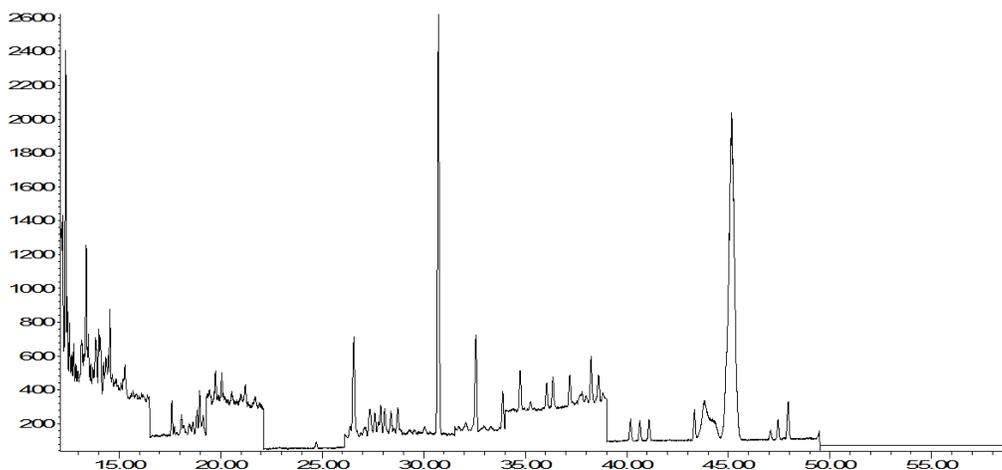
El tratamiento de la muestra es el paso más importante y de mayor consumo de tiempo en el procedimiento analítico global para el análisis de COPs en tejido de especies. Debido a las peculiaridades de la muestra, (especialmente la presencia de grasa y aunado a la concentración de los analitos en trazas o ultratrazas) la selección apropiada de técnicas de extracción, purificación y preconcentración de los analitos, conjuntamente con la optimización de los parámetros operacionales de las técnicas, son los aspectos más importantes a cuidar.

Varias técnicas de extracción han sido implementadas para el análisis de COPs. El método Soxhlet es el más ampliamente utilizado, no obstante, esta técnica de extracción es sumamente tediosa, con gran consumo de solvente, tiempo y generación de residuos, lo que representa un alto costo ambiental y económico. Por otro lado, otras técnicas como la extracción asistida por microondas (MAE) es una mejor alternativa que la técnica tradicional con un bajo consumo de tiempo (20-30 min por lote como máximo de 12 muestras), usa pequeñas cantidades de solvente (30 mL en MAE contra 300 mL en soxhlet). Sin embargo, MAE presenta varios inconvenientes. Se incluye, que el extracto debe ser filtrado después de la extracción, necesita solventes polares, la limpieza de extracto debe ser exhaustiva (debido a su gran rendimiento, extrae alto porcentaje de analitos y también interferencias de matriz) y el equipo es moderadamente costoso.

En este trabajo utilizamos la extracción por sonda de ultrasonidos focalizada como un método novedoso, rápido, con altos porcentajes de recobro y bajo consumo de solvente. Existen varios trabajos donde se ha utilizado esta técnica para la determinación de PAHs, fipronil, en matrices ambientales [9, 10]. En la revisión literaria, no se encontraron referencias acerca del potencial de la técnica para extracción simultánea de pesticidas y

productos industriales COPs, así como compuestos catalogados como futuros COPs como atrazina en tejido hepático de *Rhinella marina*.

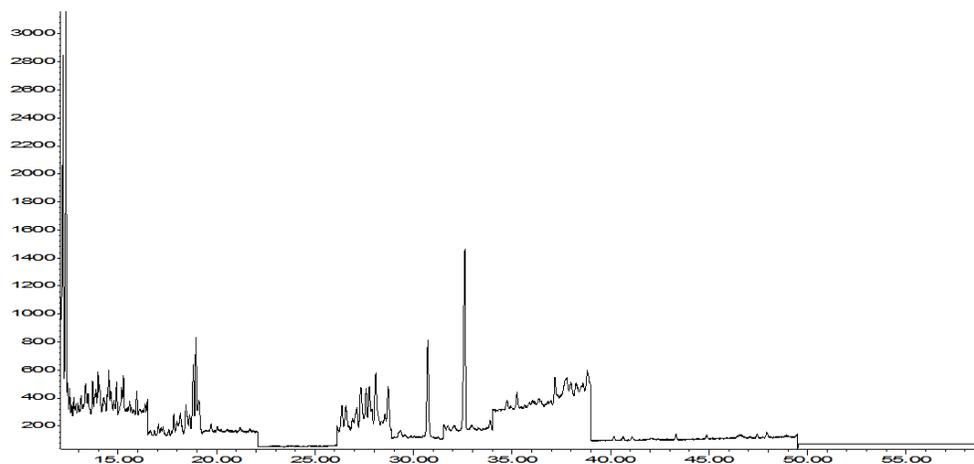
**Figura 2.2.2.** Cromatograma obtenido en muestra blanco de hígado de sapo fortificado a una concentración de 15 ng/mL.



Existe un incremento en el número de aplicaciones de la energía ultrasónica en los diferentes campos de la ciencia. El sonido, incluyendo el ultrasonido, es transmitido a través de medios físicos por ondas que se comprimen y expanden en un espacio de un medio por donde pasa. Cuando la presión negativa causada por una onda ultrasónica pasa a través de un líquido, la distancia entre las moléculas del líquido excede la distancia mínima molecular requerida para permanecer el líquido intacto, por consiguiente el líquido se rompe y se crean huecos. Estos huecos son llamados burbujas de cavitación [11].

El colapso de la burbujas son consideradas la principal fuente de efectos químicos y mecánicos de la energía ultrasónica, Cada colapso puede ser considerados como un microreactor en donde se crea instantáneamente una zona donde la temperatura alcanza algunos cientos de grados y presiones tan altas de hasta mil atmósferas [12].

**Figura 2.2.3.** Cromatograma del sapo gigante proveniente de la huasteca potosina



En la **Tabla 2.2.1** se presenta los resultados obtenidos del LOD y LOC para cada compuesto, el intervalo va desde 1.7-4.8 y 3.5-7.5 ng/mL respectivamente, la linealidad expresada como coeficiente de correlación ( $r$ ) fue mayor a 0.99 en todos los compuestos en un rango lineal de LOC- 100 ng/mL. En la **Figura 2.2.2** se muestra un cromatograma obtenido en una muestra fortificada de hígado de sapo, con una concentración de 15 ng/mL. El porcentaje de recobro obtenido se incluye en la **Tabla 2.2.1**. Como puede observarse, los resultados obtenidos obtuvieron una buena recuperación para todos los compuestos. El intervalo de los porcentajes se encuentra entre 80 y 115% en la concentración baja y alta. El LOD y el LOC se calcularon para cada compuesto mediante un triplicado de las curvas de calibración en un intervalo de concentración más bajo (2.5 a 15 ng/mL). El valor se obtuvo por el método de la pendiente, el cual consiste en medir la variación en la zona más baja de la curva (donde existe más incertidumbre) para determinar el valor de la respuesta que es diferenciable del blanco. Este dato se calcula con el valor de la ordenada ( $y_B$ ) más la desviación que estima los errores aleatorios en la dirección de la ordenada ( $S_{y/x}$ ), correspondiendo a  $y_B+3 S_{y/x}$  para el LOD,  $y_B+10 S_{y/x}$  para el LOC. Al valor obtenido se le suma el límite de confianza al 95% de la variación de la pendiente en la zona de interpolación, de esta manera el valor final contempla la mayor incertidumbre en la zona baja de la curva y asegura la presencia y cuantificación con precisión aceptable del analito [13, 14].

**Tabla 2.2.1.** Validación del método analítico para la extracción de COPs en tejido mediante extracción por ultrasonidos focalizada y GC-MS.

Compuesto	Ion	tr (min)	LOD (ng/mL)	LOC (ng/mL)	r	m	Baja	Alta
$\alpha$ -HCH	183, 181	12.65	3.5	6.8	0.99	0.53 $\pm$ 0.29	95	97
HCB	284, 286	13.04	3.4	5.1	0.99	0.54 $\pm$ 0.15	92	98
Atrazina	200, 215	13.43	4.8	7.5	0.99	0.52 $\pm$ 0.01	85	91
$\beta$ -HCH	183, 181	13.97	3.1	5.8	0.99	0.32 $\pm$ 0.01	93	95
$\gamma$ -HCH	183, 181	14.19	3.0	6.8	0.99	0.86 $\pm$ 0.15	100	105
$\delta$ -HCH	183, 181	15.56	3.3	5.7	0.99	1.0 $\pm$ 0.25	104	103
PCB 28	256, 258	17.41	2.1	4.8	0.99	1.7 $\pm$ 0.69	110	107
Heptaclor	272, 256	18.43	3.3	5.2	0.99	0.78 $\pm$ 0.20	97	95
PCB 52	292, 290	19.85	3.1	5.4	0.99	1.18 $\pm$ 0.22	104	107
Aldrín	263, 261	21	3.5	4.8	0.99	0.65 $\pm$ 0.16	87	93
Heptaclor epóxido	353, 355	24.48	2.4	4.5	0.99	0.74 $\pm$ 0.18	101	98
PCB 101	326, 324	27.64	3.0	5.6	0.98	1.39 $\pm$ 0.58	109	115
$\alpha$ -Endosulfán	241, 239	27.85	1.8	5.2	0.99	0.48 $\pm$ 0.10	87	81
PCB 99	326, 324	28.15	3.2	5.1	0.99	1.56 $\pm$ 0.05	100	103
DDE	246, 248	30.54	1.5	4.6	0.99	1.77 $\pm$ 0.23	98	105
$\beta$ -Endosulfán	326, 324	33.17	2.6	4.1	0.99	1.63 $\pm$ 0.24	82	87
PCB 118	241, 239	33.88	1.5	3.5	0.99	1.34 $\pm$ 0.13	103	106
DDD	235, 237	34.53	1.8	4.3	0.99	1.70 $\pm$ 0.17	101	105
PCB 153	360, 362	35.82	2.6	4.6	0.99	1.07 $\pm$ 0.15	114	115
PCB 105	326, 324	36.14	1.7	3.5	0.99	1.14 $\pm$ 0.13	101	108
Sulfato Endosulfán	272, 282	37.4	1.9	4.2	0.99	0.82 $\pm$ 0.18	79	84
DDT	235, 237	38.02	2.2	4.7	0.99	0.88 $\pm$ 0.23	106	114
PCB 138	360, 362	38.39	3.1	5.4	0.98	1.38 $\pm$ 0.02	98	105
PCB 187	394, 396	39.95	2.4	4.4	0.99	1.92 $\pm$ 0.18	103	99
PCB 183	394, 396	40.41	3.2	5.0	0.99	1.39 $\pm$ 0.16	104	105
PCB 128	360, 362	40.88	2.3	4.2	0.99	1.71 $\pm$ 0.13	116	112
PCB 156	360, 362	43.08	3.0	5.5	0.99	1.55 $\pm$ 0.27	110	101
PCB 180	394, 396	44.67	3.1	5.2	0.98	1.86 $\pm$ 0.08	113	105
PCB 170	394, 396	47.21	3.3	5.2	0.99	1.81 $\pm$ 0.23	101	109

LOD: Límite de Detección; LOC: Límite de Cuantificación; r: coeficiente de correlación; m: sensibilidad expresada como pendiente de la curva  $\pm$  Intervalo de confianza al 95%. Porcentaje de recobro a Baja concentración: 15 ng/mL y Alta concentración (75 ng/mL).

La precisión del método fue evaluada como repetibilidad (**Tabla 2.2.2**), mediante tres curvas independientes en un día y la reproducibilidad con dos curvas independientes por cuatro días más (**Tabla 2.2.3**), con un total de 11 lecturas independientes de cada punto de la curva. Se evaluaron los coeficientes de variación obteniendo valores dentro de los criterios de aceptación. Esto demuestra que los resultados por esta metodología son confiables en diferentes jornadas de trabajo [15, 16].

**Tabla 2.2.2.** Repetibilidad del método de extracción por sonda de ultrasonidos focalizada en tejido.

Compuestos	Concentración ng/mL				
	7.5	10	25	50	100
<b>Isómeros HCH</b>	8.0-13.0	8.0-12.0	5.0-10.0	8.0-12.0	8.0-11.0
<b>HCB</b>	15.0	11.0	9.0	5.0	10.0
<b>Atrazina</b>	11.0	10.0	8.0	9.0	8.0
<b><math>\Sigma</math>-Heptaclor</b>	10.0-13.0	3.0-5.0	7.0-8.0	6.0-8.0	9.0-10.0
<b>Aldrín</b>	10.0	5.0	8.0	4.0	7.0
<b><math>\Sigma</math>-Endosulfan</b>	12.0-15.0	3.0-9.0	5.0-8.0	4.0-7.0	7.0-9.0
<b><math>\Sigma</math>-DDTs</b>	4.0-8.0	2.0-4.0	3.0-4.0	2.0-5.0	7.0-8.0
<b><math>\Sigma</math>-PCBs</b>	8.0-13.0	4.0-7.0	3.0-5.0	4.0-9.0	3.0-8.0
<b>C.V Aceptable</b>	16.6	16	13.93	12.55	10.19

Se presentan los C.V. en % de RSD. Concentración: ng/mL; Isómeros  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -HCH; HCB: Hexaclorobenzeno;  $\Sigma$ -Heptaclor: heptaclor, heptachlor epoxido;  $\Sigma$ -endosulfan:  $\alpha$ -,  $\beta$ -, endosulfan sulfato; DDTs: DDD, DDE, DDT; PCBs: 28, 52, 99, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 156, 170, 183, 180 and 187

Para demostrar la utilidad del método, se cuantificó COPs en tejido hepático de sapo gigante provenientes de una zona indígena de la huasteca potosina, que es caracterizada por ser una zona palúdica. En la **Figura 2.2.3** se muestra un cromatograma del análisis de un espécimen analizado.

Para el caso de la  $\Sigma$ -DDTs se identificaron en el 100 % de las muestras los metabolitos DDE y DDD y solo en 18 % el DDT; en la  $\Sigma$ -HCH se logró observar un patrón de exposición de  $\alpha$ -HCH >  $\beta$ -HCH >  $\delta$ -HCH >  $\gamma$ -HCH. Acorde a la literatura, los patrones de distribución en invertebrados (mamíferos, aves y peces) los patrones para el HCH son  $\beta$ -HCH >  $\alpha$ -HCH >  $\gamma$ -HCH; este patrón se encuentra determinado por la persistencia, ruta de exposición, metabolismo de la especie y nivel trófico [17]. Los datos del biomonitoreo sugieren exposición a la formulación de grado técnico ( $\alpha$ -HCH, 60-70%,  $\beta$ -HCH, 5-12%,  $\delta$ -HCH 6-10 % y  $\gamma$ -HCH 10-15%) [17, 18].

**Tabla 2.2.3.** Reproducibilidad del método de extracción por sonda de ultrasonidos focalizada en tejido

Compuestos	Concentración ng/mL				
	7.5	10	25	50	100
<b>Isómeros HCH</b>	7.0-10.0	6.0-15.0	5.0-12.0	6.0-10.0	7.0-9.0
<b>HCB</b>	11	16	7	9	13
<b>Atrazina</b>	13	13	11	12	10
<b>Σ-Heptaclor</b>	14.0-18.0	7.0-10.0	9.0-14.0	8.0-13.0	9.0-12.0
<b>Aldrín</b>	15	11	9	10	11
<b>Σ-Endosulfán</b>	17.0-19.0	8.0-12.0	8.0-11.0	9.0-12.0	11.0-3.0
<b>Σ-DDTs</b>	12.0-15.0	5.0-9.0	7.0-10.0	9.0-12.0	9.0-14.0
<b>Σ-PCBs</b>	11.0-15.0	9.0-13.0	10.0-13.0	8.0-14.0	9.0-12.0
<b>C.V Aceptable</b>	25	24	20.8	18.8	16.9

Se presentan los C.V. en % de RSD. Concentración: ng/mL; Isómeros  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -HCH; HCB: Hexachlorobencene;  $\Sigma$ -Heptaclor: heptachlor, heptachlor epoxide;  $\Sigma$ -endosulfan:  $\alpha$ -,  $\beta$ -, endosulfan sulfate; DDTs: DDD, DDE, DDT; PCBs: 28, 52, 99, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 156, 170, 183, 180 and 187

En la **Tabla 2.2.4** se registraron las sumatorias de los COPs. El patrón que se puede observar en orden descendente de concentración en tejido seco y corregido por gramo de lípido fue  $\Sigma$ -DDTs >  $\Sigma$ -HCH > atrazina > HCB.

**Tabla 2.2.4.** Concentración de COPs en tejido hepático de sapo gigante (*Rhinella marina*) de la comunidad de Cuatlamayan.

Compuestos	Media aritmética $\pm$			
	DE	Mediana	P25	P 75
$\Sigma$ -HCH	238.5 $\pm$ 308.6	122.4	111.4	275.2
HCB	14.0 $\pm$ 25.3	8.2	5.7	15.4
Atrazina	13.4 $\pm$ 32.9	5.1	2.1	15.2
$\Sigma$ -DDTs	193.7 $\pm$ 285.4	47	< LOD	348
$\Sigma$ -COPs	863.2 $\pm$ 448.8	765.2	564.2	1212

Se presentan las  $\Sigma$ -HCH:  $\beta$ -,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ ; HCB; Atrazina;  $\Sigma$ -DDTs: DDE, DDD, DDT;  $\Sigma$ -COPs. P25: percentil 25; P75: percentil 75. Las concentraciones se encuentran expresadas en ng/g de lípido.

### 2.2.5. Conclusiones

La principal ventaja de la Extracción por Ultrasonidos Focalizada en comparación de las técnicas tradicionales de extracción (Soxleth y Microondas), en la preparación de muestras para determinar COPs en tejido de especies, es la reducción del tiempo de preparación (1 min). Además, presenta otras ventajas como el bajo consumo de solventes, por lo cual disminuye los desechos y los errores posibles en el análisis de trazas causada por la volatilización o contaminación de la muestra, a la vez el bajo precio del equipo de

ultrasonido y la simplicidad de su uso. Estas ventajas conllevan la disminución de errores en el tratamiento de las muestras. El uso de FU para la extracción ha mostrado ser una atractiva alternativa analítica en comparación de métodos como SPE, LLE, BU donde se utilizan volúmenes mayores de solventes.

## 2.2.6. Referencias

- [1] Buccini J., "Persistent Organic Pollutants" In: *Handbook of Environmental Chemistry*, Fiedler H., ed., Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2003.
- [2] J. Bernanke, and H. R. Kohler, "The impact of environmental chemicals on wildlife vertebrates," *Rev Environ Contam Toxicol*, vol. 198, pp. 1-47, 2009.
- [3] D. W. Sparling, G. Linder, and C. A. Bishop, *Ecotoxicology of amphibians and reptiles*, Second ed., p. 944: Pensacola, 2010.
- [4] G. R. Zug, and P. B. Zug, "The marine toad, *Bufo marinus*: a natural history resume of native populations" In: *Smithsonian Institution Press*, D.C: Smithsonian Contribution to Zoology No Washington, 284, ed., p. 58, 1979.
- [5] D. Linzey, J. Burroughs, L. Hudson, M. Marini, J. Robertson, and J. Bacon, "Role of environmental pollutants on immune functions, parasitic infections and limb malformations in marine toads and whistling frogs from Bermuda," *J Int Environ Health Res*, vol. 13, pp. 125-148, 2003.
- [6] M. Dohm, W. Mautz, R. Doratt, and J. Stevens, "Ozone exposure affects feeding and locomotor behavior of adult *Bufo marinus*," *Environ Toxicol Chem*, vol. 27, pp. 1209-1216, 2008.
- [7] K. McCoy, L. Bprtnick, C. Campbell, H. Hamlin, L. Guillette, and C. St Mary, "Agriculture Alters Gonadal form and function in the Toad *Bufo marinus*," *Environ Health Perspect* vol. 126, pp. 1526-1532, 2008.
- [8] C. A. Ilizaliturri-Hernandez, D. J. Gonzalez-Mille, J. Mejia-Saavedra, G. Espinosa-Reyes, A. Torres-Dosal, and I. Perez-Maldonado, "Blood lead levels, delta-ALAD inhibition, and hemoglobin content in blood of giant toad (*Rhinella marina*) to assess lead exposure in three areas surrounding an industrial complex in Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico," *Environ Monit Assess*, vol. 185, no. 2, pp. 1685-98, Feb, 2013.
- [9] R. Flores-Ramirez, L. E. Batres-Esquivel, F. Diaz-Barriga Martinez, I. Lopez-Acosta, and M. D. Ortiz-Perez, "Development and validation of an analytical method to determine Fipronil and its degradation products in soil samples," *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 89, no. 4, pp. 744-50, Oct, 2012.
- [10] J. Sanz-Landaluze, M. Bocanegra-Salazar, D. Ortiz-Perez, and C. Camara, "Miniaturised method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf samples," *J Chromatogr A*, vol. 1217, no. 22, pp. 3567-74, May 28, 2010.
- [11] T. J. Mason, "Large scale sonochemical processing: aspiration and actuality," *Ultrason Sonochem*, vol. 7, no. 4, pp. 145-9, Oct, 2000.

- [12] J. L. Capelo, M. M. Galesio, G. M. Felisberto, C. Vaz, and J. C. Pessoa, "Micro-focused ultrasonic solid-liquid extraction (muFUSLE) combined with HPLC and fluorescence detection for PAHs determination in sediments: optimization and linking with the analytical minimalism concept," *Talanta*, vol. 66, no. 5, pp. 1272-80, Jun 15, 2005.
- [13] Andre Hubaux, and Gilbert Vos, "Decision and detection limits for calibration curves," *Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 8, pp. 849-855, 1970/07/01, 1970.
- [14] J.N. Miller, and J.C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Fourth Ed ed., p.^pp. 120, Harlow: Pearson Education Ltd, 2000.
- [15] William Horwitz, "Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs," *Analytical Chemistry*, vol. 54, no. 1, pp. 67A-76A, 1982/01/01, 1982.
- [16] AOAC/FAO/IAEA/IUPAC, "Guidelines for Single-Laboratory Validation of Analytical Methods for Trace-Level Concentrations of Organic Chemicals" In: *Principles and Practices of Method Validation*, A. Fajgelj and A. Ambrus, eds., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.
- [17] K. L. Willett, E. M. Ulrich, and R. A. Hites, "Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers," *Environmental Science & Technology*, vol. 32, pp. 2197-2207, 1998.
- [18] U. H. Yim, S. H. Hong, W. J. Shim, and J. R Oh, "Levels of persistent organochlorine contaminants in fish from Korea and their potential health risk.," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 48, pp. 358-366, 2005.

## **CAPÍTULO III.**

### **3. EVALUACIÓN DE EXPOSICIÓN A COPs EN RECEPTORES HUMANOS Y ECOLÓGICOS.**

#### **3.1. Biomonitorio de COPs en suero humano de niños que habitan sitios potencialmente contaminados**

##### **3.1.1. Resumen**

En los países en vías de desarrollo la exposición a COPs en sitios potencialmente contaminados es un tema de salud pública. Los niños se encuentran expuestos a altos niveles de contaminantes y es una de las poblaciones más susceptibles a producir efectos en salud. El objetivo de este trabajo fue realizar un biomonitorio a POP en áreas de alto riesgo. Fueron evaluados 246 niños de edades entre 6 y 12 años, se evaluaron 9 comunidades en México. Se encontró exposición principalmente a los isómeros del HCH ( $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ ), Endosulfán ( $\alpha$ ,  $\beta$  y sulfato), DDT, DDE, DDD y HCB. En cuanto a los PCBs, se encontraron exposición a 28, 99, 101, 105, 118, 128, 138, y 187. La evidencia encontrada en este estudio podría ser utilizada como un factor desencadenante para políticas públicas sobre exposición ambiental a COPs.

##### **3.1.2. Introducción**

Los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) son un grupo de sustancias químicas que son generadas de manera natural o debido a actividades humanas y se encuentran entre los compuestos más peligrosos a la salud. Presentan características físicas y químicas particulares que les permite permanecer químicamente estables en el ambiente durante largos periodos de tiempo, pueden transportarse a largas distancias por las diferentes matrices ambientales (suelo, agua, sedimento y aire) e incluso encontrarse en lugares donde no han sido utilizados tales como en regiones del ártico. Debido a su alta liposolubilidad pueden almacenarse en los tejidos grasos especialmente en las especies de la parte superior en la cadena alimentaria [1-5].

La elevada exposición a COPs en un largo plazo ha sido asociada con los riesgos a la salud de enfermedades crónicas [6-8]. Sus posibles efectos perjudiciales incluyen neurotoxicidad [9-10], disrupción endócrina, desordenes reproductivos [11-13], efectos cardiovasculares [14], carcinogénicos [15-16], entre otros.

El amplio uso de estos compuestos ha planteado serios problemas para la salud, la exposición a estos químicos peligrosos ha tomado una gran preocupación al público en general. A este respecto, en 2001 se estableció el Convenio de Estocolmo administrado por el Programa de la Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) y entró en vigor en 2004 con la participación de 171 países, este tratado es un mecanismo para lograr la contribución internacional para la reducción, eliminación o liberación de los COPs con el objeto de lograr la protección a la salud humana y del ambiente. La lista inició con 12 familias de compuestos denominadas la “docena sucia” y al 2011 aumento a 22 COPs [1].

Las sustancias tóxicas contempladas como COPs, son principalmente insecticidas, químicos industriales y subproductos indeseables. En este contexto, las fuentes y el uso son diversas.

En los países en vías de desarrollo la exposición a estos químicos en los sitios potencialmente contaminados es un tema de salud pública considerando la magnitud de uso [17]. Por ejemplo, en México durante el período de 1957-1999 se utilizó más de 69000 ton de DDT para el control del vector de la malaria [18]. Asimismo, tomando en cuenta los escasos datos en población vulnerable, existe una urgente necesidad de evaluar la exposición a COPs en estos sitios.

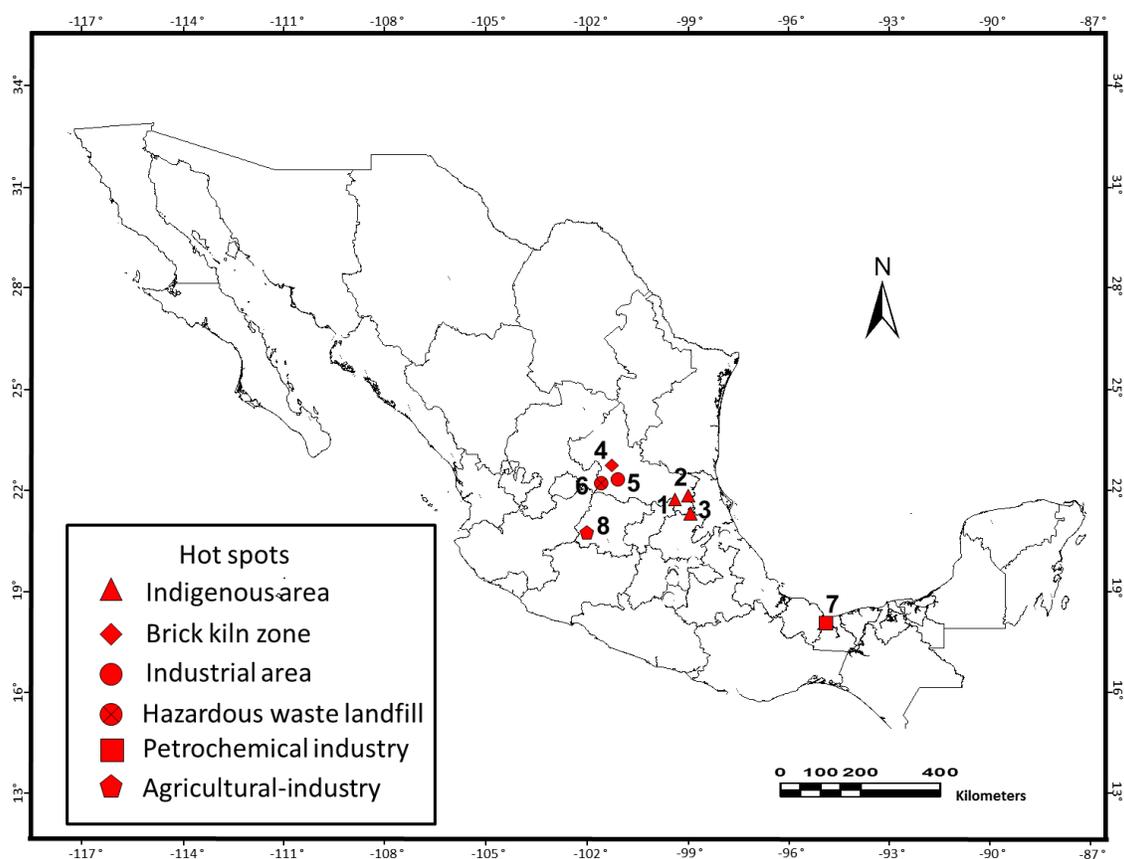
Ante este escenario, nuestro grupo de investigación inició esfuerzos para definir las características de un hot spot contaminado con COPs y establecer la real magnitud de la exposición humana a estos compuestos en México [17,19]. Los resultados indicaron varias áreas contaminadas asociadas a actividades como la minería, agricultura, industria principal, industria a pequeña escala, zonas petroquímicas, depósitos de residuos sólidos no controlados, favelas urbanas y zonas indígenas. Tomando esto en consideración, en este tipo de áreas los niños representan la población más susceptible que los adultos, debido a su inmadurez física, cognitiva y fisiológica [20]. Por otra parte, las características físicas, actividades infantiles y curiosidad natural aumentan el riesgo de la exposición a peligros ambientales.

El objetivo principal de este estudio fue realizar un biomonitoreo para determinar los niveles de exposición a COPs en niños que viven en ocho sitios potencialmente contaminados de México

### 3.1.3.. Materiales y métodos

#### 3.1.3.1. Población y diseño de estudio

La selección de los sitios potencialmente contaminados se realizó con conocimiento previo de actividad en cada área. Fueron incluidas zonas industriales, depósito de residuos peligrosos, micro-industria ladrillera, zonas indígenas y agrícolas. Se realizó de manera aleatoria un muestreo de ocho comunidades en México (**Figura 3.1.1**).



**Figura 3.1.1:** Tipos de sitios potencialmente contaminados: *área indígena*: 1-Cuatlamayán, S.L.P.; 2-Tocoy, S.L.P.; 3-Santa María Picula, S.L.P.; *zona ladrillera*: 4-Tercera Chica, S.L.P.; *área industrial*: 5-Industrial San Luis, S.L.P.; *depósito de residuos peligrosos*: 6-Rincon de San Jose, S.L.P.; *área petroquímica*: 7-Mundo Nuevo, Coatzacoalcos, Ver.; *área industrial agrícola*: 8-Alpuyeca, Mor.

Tres comunidades indígenas (Cuatlamayán, Toco y Santa María Picula), un sitio con depósitos de residuos peligrosos (San José del Rincón), un zona ladrillera (Tercera Chica), una zona industrial (Industrial San Luis), un sitio petroquímico (Coatzacoalcos) y una zona con material contaminado con PCBs (Alpuyeca), fueron seleccionados. Los tres sitios indígenas se encuentran en la zona conocida como Huasteca potosina, en el estado de San Luis Potosí, esta área presenta índices de marginación elevados, además de ser considerada como zona palúdica. La zona con depósito de residuos peligrosos es considerada como el primer confinamiento de residuos peligrosos en México. La zona ladrillera conocida como Tercera Chica es ubicada en la ciudad de San Luis Potosí, y cuenta con más de 200 ladrilleras en operación. Por otro lado, en esta misma región se encuentra la zona industrial de San Luis Potosí quien alberga más de 400 empresas de distinta actividad. En el sitio petroquímico s localizado en Mundo Nuevo, en el municipio de Coatzacoalcos del estado de Veracruz, esta zona es considerada como el principal sitio con actividad petroquímica del país, adicionalmente es considerada como zona malárica. Alpuyeca, es considerado como un sitio con actividad industrial y agrícola, este sitio cuenta con un terreno con material contaminado con PCBs.

Durante el periodo 2010-2011 fueron evaluados 246 niños entre 6 y 12 años de edad. Los criterios de inclusión que se tomaron en cuenta para la participación del niño en el estudio fueron: i) consentimiento informado, voluntario y firmado por los padres de cada niño para realizar la toma de muestra, ii) tiempo de residencia mínimo de 2 años, y iii) edad entre 4 y 9 años. El trabajo contó con la aprobación del comité de bioética de la Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Personal capacitado aplicó un cuestionario registrando características socioeconómicas, edad, sexo, peso, altura, hábitos de dieta, período de lactancia materna, quema de biomasa, exposición a tabaco, entre otros.

El peso y la talla de cada niño fue obtenido y comparado con el peso para la edad y la talla para la edad según las puntuaciones Z basadas en los patrones de crecimiento infantil propuestos por la Organización Mundial de la Salud (WHO).

Se clasificó el nivel socioeconómico mediante las variables consideradas por la Asociación Mexicana de Agencias de Investigación y Opinión Pública (AMAI).

### 3.1.3.2. Muestreo de sangre y análisis químico

Los participantes realizaron un ayuno de 12 h antes de la extracción de sangre. Las muestras de sangre fueron obtenidas por punción venosa de la vena antecubital con tubos Vacutainer al vacío, sin anticoagulante. Posteriormente se centrifugó a 3500 rpm durante 15 min, separamos el suero y se almacenó a 4°C hasta su análisis.

### 3.1.3.3. Determinación de Plaguicidas Organoclorados y Bifenilos Policlorados.

Se utilizó una mezcla de estándares patrón de PCBs (28, 52, 99, 101, 118, 138, 153, 180) e individuales (105, 128, 170, 183, 187, 156) con pureza del 95 % a una concentración de 100 µg/mL en hexano, y como estándar interno el PCB 141 (C13) marcado isotópicamente en una concentración de 40 µg/mL en nonano. Para los plaguicidas COPs (OCPs) utilizamos estándares en mezcla ( $-\alpha,-\beta,-\gamma,-\xi$ -HCH, 4,4' DDD;DDE;DDT; Aldrín; Heptaclor; Heptaclor epoxido;  $-\alpha,-\beta$  and sulfato de endosulfan), e individuales (HCB; Atrazina) con pureza del 99% en una concentración de 100 µg/mL en hexano-tolueno y 1000 µg/mL para HCB, como estándar interno se utilizó  $\alpha$ -HCH (C13) y DDE (C13) marcados isotópicamente en una concentración de 100 µg/mL en nonano, todos los estándares fueron adquiridos de Chemservice®.

Las muestras y las curvas de calibración fueron analizadas en un cromatografo de gases (GC) 6890 (Agilent®) equipado con inyector split/splitless acoplado con un detector de espectrometría de masas (MS) 5975 (Agilent) con ionización por impacto electrónico (EI). El puerto de inyección fue operado en modo splitless con un liner de 0.75 mm sin lana de vidrio. La temperatura del puerto de inyección se mantuvo en 230 °C, se utilizó helio como gas de arrastre a una presión de 36 psi con flujo constante de 1 mL/min. Se utilizó la columna cromatográfica HP 5ms (60 m\*0.25 mm\*0.25 µm) (Agilent). La temperatura del horno se programó de la siguiente manera: 90°C (2 min), 180 °C (30 °C/min), 200 °C (1 °C/min), 265 °C (2 °C/min), 310 (30°C/min) con un tiempo de corrida de 59 min.

Todos los análisis de COPs en suero fueron evaluados acorde a Flores-Ramírez y col. [21]. A 1 mL suero se adiciona 200 µL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9M y 1 mL agua desionizada, se agita a 600 rpm a una temperatura de 80 °C, posteriormente se realiza el proceso de extracción mediante SPME con una fibra de PDMS (100µm), el tiempo de extracción es de 50 min. Los límites de detección (LOD) para los plaguicidas COPs se encuentran en intervalos de 0.22-5.41

ng/mL y para los PCBs 0.07-1.79 ng/mL. Los resultados fueron corregidos sobre gramo de lípido y calculado como se reporta previamente en otros estudios [22].

### 3.1.4. Resultados

El estudio fue realizado en el 2010-2011, y las mediciones analíticas fueron completadas a finales del 2012. En las tablas siguientes, los sitios de estudio son referidos acorde a las características particulares de actividades antropogénicas, zonas industriales, depósito de residuos peligrosos, micro-industria ladrillera, zonas indígenas y agrícolas.

#### 3.1.4.1. Características sociodemográficas y actividades de riesgo a exposición de contaminantes

Las características de la población de estudio son mostradas en la **Tabla 3.1.1**. Prácticamente el 49.3 % de los sujetos son masculinos y el 50.7 % son femeninos. Los promedios de las edades oscilan entre 5.9 y 9 años, la media del índice de masa corporal se encuentra entre 15.1 y 18.3 kg/m<sup>2</sup> de todos los participantes. La mayoría de las comunidades presentan índices de marginación de alto a muy alto de acuerdo a la secretaria desarrollo social.

**Tabla 3.1.1.** Características descriptivas de los participantes en el estudio

Characteristics	CUA	TOC	SAM	SJR	TC	IND	COA	ALP
Children (N)	36	35	36	19	40	17	42	22
male (%)	52.7	51.4	63.8	39.9	52.5	43.4	49.7	41
female (%)	47.3	48.6	36.2	63.1	47.5	57.6	51.3	59
age (years)	7.5 ± 1.5	7.3 ± 1.6	7.6 ± 2.2	7.5 ± 2.1	5.9 ± 1.6	7.1 ± 1.3	7.1 ± 1.3	9.0 ± 2.4
height (cm)	122.8 ± 8.1	119.2 ± 8.4	125.8 ± 11.0	125 ± 13.1	114.5 ± 8.3	20.4 ± 5.6	20.4 ± 5.7	132.8 ± 13.7
weight (Kg)	25.4 ± 6.0	22.2 ± 5.0	25.6 ± 6.6	26.1 ± 7.3	20.7 ± 5.2	20.4 ± 5.3	20.4 ± 5.4	31.7 ± 11.1
BMI	16.6 ± 2.4	15.1 ± 3.0	15.8 ± 1.3	16.4 ± 2.1	16.6 ± 2.7	20.4 ± 5.3	20.4 ± 5.4	17.4 ± 3.2
Underweight (%)	19.6	31.6	25.1	10.5	12.5	41.2	23.8	9
Normal (%)	52.7	57.1	63.8	52.6	67.5	41.2	26.2	54.5
Overweight (%)	19.4	8.5	11.1	26.4	17.5	11.8	33.3	22.7
Obese (%)	8.3	2.8	0	10.5	2.5	5.8	16.7	13.8
Index margination	High	High	High	High	Very high	Medium	High	High
Do you consider that your child is healthy? (YES)	80	75	85	90	81	80	70	75
Do you consider that exists environmental pollution in the neighborhood? (YES)	35	26	30	40	97	85	82	91
<b>Risk activities</b>								
Somebody smoking	35	45	45	90	25	30	55	40
Use firewood	95	90	90	95	90	0	90	85
Use insecticides	55	60	55	50	55	40	60	65
Well water for drinking	90	95	95	80	80	60	70	60
Well water for cooking	95	90	55	85	95	80	85	80
Ceramic glazed	40	95	45	58	40	20	70	25
Garbage burning	60	90	55	100	68	20	90	90

Se reportaron algunas actividades de riesgo, entre el 25 y 55% reportan que al menos una persona fuma en interior del hogar a excepción de SJR con el 90%, la quema de leña se

practica entre el 85 y 95% a excepción la zona industrial (IND), el uso de insecticidas caseros se realiza entre el 40y 65% de la casas, el agua para beber y cocinar proveniente de pozos es entre el 60-95 y 55-95% respectivamente. El uso de cerámica vidriada es entre el 20 y 70% prevaleciendo en las comunidades indígenas. Por otro lado, la quema de basura ocurre entre 20 y 100% de la población con mayor prevalencia en las zonas indígenas, San José del Rincón, Tercera Chica, Mundo Nuevo y Alpuyeca.

En todas las comunidades, entre el 70 y 90% de los padres de los niños participantes consideran que su hijo tiene buena salud. Por otro lado, en comunidades indígenas como Cuatlamayán (CUA), Tocoay, (TOC) y Santa María Picula (SAM) y comunidades rurales como San José de Rincón (SJR), entre el 26 y 40% consideran que existe contaminación ambiental en su localidad, no obstante en la comunidad ladrillera (Tercera Chica (TC)), industrial (Industrial San Luis (IND)), petroquímica (Mundo Nuevo (COA)) e industrial-agrícola (Alpuyeca (ALP)), entre el 82 y 97% consideran la existencia de contaminación.

#### **3.1.4.2. Niveles de exposición a contaminantes**

En los sitios de estudio se encontró exposición principalmente a los isómeros del HCH ( $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ ), Endosulfán ( $\alpha$ ,  $\beta$  y sulfato), DDT, DDE, DDD y HCB. En cuanto a los PCBs, se encontraron exposición a 28, 99, 101, 105, 118, 128, 138, y 187. Cabe señalar que algunos compuestos como Atrazina se encuentran en menos del 20 % de la población en los sitios de SJR (min-max) (547-12277 ng/g de lípido), SAM (2690-13675 ng/g de lípido) y TC (3088-3597 ng/g de lípido).

La **Tabla 3.1.2**, reporta la mediana, el percentil 25 (P25) y percentil 75 (P75) de los COPs de cada sitio ajustada por gramo de lípido. Solo son reportados los compuestos en donde las muestras superan el 50 % de detección por sitio.

Se encontró exposición a los isómeros de HCH. El isómero  $\beta$ -HCH se cuantificó en el 100% de las muestras en ALP, con una mediana de 938.7 ng/g de lípido (381.7-2075 ng/g de lípido), de igual forma se reportan en el 35% de las muestras en SAM el intervalo mínimo y máximo de 267- 4808 (min-max). La exposición a  $\gamma$ -HCH (lindano) fue en los sitios SAM y TC, el grado de exposición más alto se reportó en el sitio indígena con una mediana de 134.0 ng/g de lípido (51.0-265.9 ng/g de lípido). La mediana de los sitios COA y TOC del isómero  $\delta$ -HCH, fue de 164.5 ng/g de lípido (94.8-221.6 ng/g de lípido) y 164.5

ng/g de lípido (94.8-221.6 ng/g de lípido), el 35 % de las muestras de SAM reportan un intervalo de concentración de 151.1-2720 ng/g de lípido.

**Tabla 3.1.2.** Concentración de COPs en suero de niños.

Compounds	CUA	TOC	SAM	SJR	TC	IND	COA	ALP
β-HCH	-	-	267.1-4808*	-	-	-	-	938.7 (381.7-2075)
γ-HCH	-	-	134.0 (51.0-265.9)	-	86.0 (52.1-224.2)	-	-	-
δ-HCH	-	164.5 (94.8-221.6)	151.1-2720*	-	-	-	217.2 (95.0-221.6)	-
α-Endosulfan	281.3 (138.1-428.3)	238.9 (144.4-299.2)	141.6 (95.8-291.5)	-	154.2 (106.8-295.2)	-	176.4 (135.7-299.2)	-
β-Endosulfan	59.0 (29.5-875.4)	43.7 (24.9-55.0)	30.0 (17.0-241.1)	-	31.2 (20.4-134.4)	-	46.0 (25.0-93.8)	867.1 (372.7-2072.0)
Endosulfan sulfato	159.6 (79.5-283.4)	155.0 (92.8-1052)	79.1 (53.5-162.9)	-	90.0 (61.1-208.5)	-	1134.0 (720.3-1535.0)	-
DDT	-	-	-	-	-	-	-	972 (613.8-1539)
DDE	3605 (33.4-15451.0)	31.2 (18.7-75.9)	3542.0 (459.1-11423)	-	-	-	25.1 (15.3-35.5)	-
DDD	-	-	144.1-581.2*	-	-	-	43.4 (28.6-62.7)	-
HCB	432.6 (128.9-893.0)	131.7 (96.7-498.0)	182.6 (50.0-585.3)	779.2 (334.4-1082.0)	285.5 (188.8-429.2)	-	578.8 (450.3-1024.0)	-
PCB 28	-	-	-	-	-	789.6 (231.1-1624.0)	-	-
PCB 99	-	-	-	452.3 (191.9-3247.0)	110.7 (73.5-239.5)	-	314.1 (100.4-14488.0)	-
PCB 101	-	-	-	244.9 (135.0-2994.0)	83.6 (52.0-211.4)	159.7 (92.1-1314.0)	108.6 (67.9-164.8)	322.5 (185.7-560.1)
PCB 105	-	-	-	348.0 (191.9-895.1)	-	-	631.7 (436.8-980.3)	2203 (31.9-11164.0)
PCB 118	-	-	-	341.7 (187.6-788.6)	108.3 (74.0-206.2)	-	800.8 (342.4-3152.0)	-
PCB 128	-	-	-	-	-	-	271.7 (123.3-1022.0)	-

Los valores representan la mediana, P25 y P75, las unidades son expresadas en ng/g de lípido. Cuatlamayán (CUA), Tocoy (TOC), Santa María Picula (SAM), Tercera chica (TC), Col. Industrial San Luis (IND), Rincón de San José (SJR), Mundo Nuevo (COA) y Alpuyecá (ALP). \* Mínimo y Máximo.

El α, β y sulfato de endosulfán se reportaron el 100% de las muestras de CUA, TOC, SAM, TC, COA y ALP (solo β-endosulfán). La concentración más alta para α-endosulfán fue en el sitio indígena de TOC con una mediana de 238.9 ng/g de lípido (144.4-299.2 ng/g de lípido), para el β-endosulfán la comunidad más alta fue ALP con valores de 867.1 ng/g de lípido (372.7-2072.0 ng/g de lípido) y para el sulfato de endosulfán, COA resulto con mayor exposición (1134.0 ng/g de lípido (720.3-1535.0 ng/g de lípido)).

El DDT se presentó en el 100% de los niños de ALP con valores de 972 ng/g de lípido (613.8-1539 ng/g de lípido). La exposición al metabolito DDE, fue en los sitios CUA, TOC SAM y COA, el mayor grado de exposición se presentó en CUA con valores de 3605 ng/g de lípido (33.4-15451.0 ng/g de lípido), en cuanto al DDD, se cuantificó en el 100% de las muestras en COA con valores de 43.4 ng/g de lípido (28.6-62.7 ng/g de lípido) y en el 35 %

de las muestras de SAM, el mínimo y el máximo fue de 144.1-581.2 ng/g de lípido, respectivamente.

El HCB se encontró en niños de CUA, TOC, SAM, SJR, TC y COA en más del 50 % de los muestras. La concentración más alta correspondió a SJR con una mediana de 779.2 ng/g de lípido (334.4-1082.0 ng/g de lípido).

La exposición a PCBs ocurrió en todos los sitios con actividad industrial (SJR, TC, IND, COA y ALP). El porcentaje de exposición para todos los congéneres cuantificados se encuentra entre el 85 y 100 %. El PCB 28 solo fue cuantificado en IND (789.6 ng/g de lípido (231.1-1624.0 ng/g de lípido)). El PCB 99 se reporta en SJR, TC, COA, el mayor grado de exposición se encontró en SJR con una mediana de 452.3 ng/g de lípido (191.9-3247.0 ng/g de lípido). El PCB 101, se registró en todos los sitios, la concentración más elevada fue en ALP con una mediana de 322.5 ng/g de lípido (185.7-560.1 ng/g de lípido). El PCB 105 fue cuantificado en ALP, COA y SJR. Los niveles encontrados de PCB 118 correspondieron a en orden de descendente fue COA, TC y SJR. El PCB 128 solo fue reportado en COA con una mediana de 271.7 ng/g de lípido (123.3-1022.0 ng/g de lípido) y para el PCB 138 en SJR y TC con mediana de 181.8 ng/g de lípido (132.2-403.9 ng/g de lípido). Por último el PCB 187 se registró solo en SJR con valores de 121.6 ng/g de lípido (84.9-272.5 ng/g de lípido).

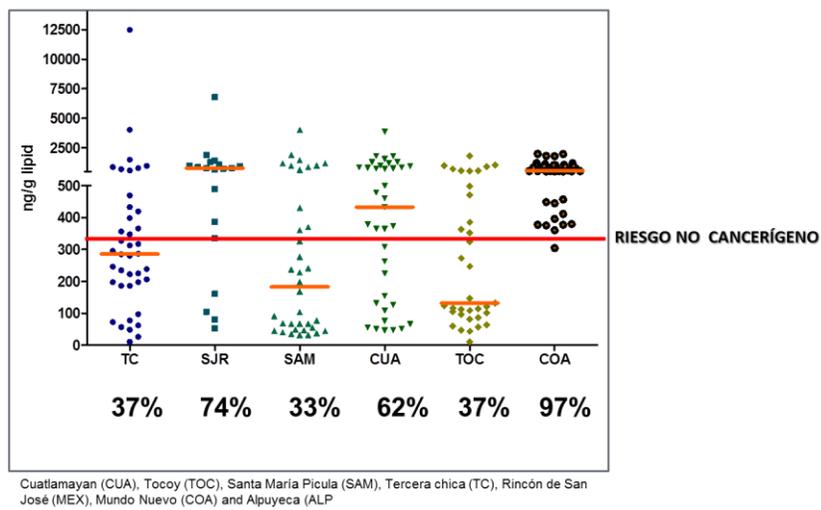
#### **3.1.4.3. Interpretación de los datos del biomonitoreo humano en el contexto de riesgo en salud utilizando biomonitoreo equivalente**

El biomonitoreo equivalente (BE), es definido como un rango de concentración de un químico o sus metabolitos en un medio biológico que es comparable con efectos en salud de un valor existente de referencia de exposición, como una dosis de referencia (RfD) o ingesta diaria tolerable (TDI). A este respecto se cuenta con valores para HCB y  $\Sigma$ -DDTs, al comprar contra estos valores de referencia observamos un patrón de exposición superior en el siguiente orden COA (97 %) > SJR (74 %) > CUA (62 %) > TOC (37 %) = TC (37 %) > SAM (33%) (**Figura. 3.1.2**). Con respecto a la sumatoria de DDT (DDT + DDE + DDD) el patrón de exposición fue: CUA (43 %) > SAM (40 %) > ALP (5 %) > COA (3 %) > TOC (0 %).

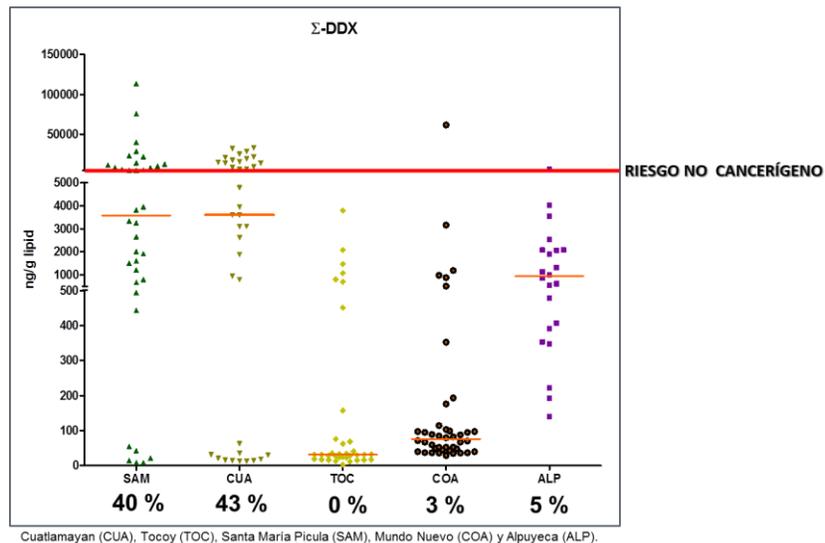
**Tabla 3.1.3.** Valores de biomonitoreo equivalente para riesgo no cancerígeno

	RfD mg/kg d	BE ng/g de lípido
$\Sigma$ DDT/DDE/DDD	0.0005 mg/kg*d	5000
HCB	8E^04 mg/kg*d	340

**Figura 3.1.2.** Porcentaje de niños con HCB superior al Riesgo No Cancerígeno



**Figura 3.1.3.** Porcentaje de niños con  $\Sigma$ -DDTs superior al Riesgo No Cancerígeno



### 3.1.5. Discusión y conclusiones

Aunque en varios países los contaminantes orgánicos persistentes han sido prohibidos, muchos COPs siguen estando presentes en el ambiente y por lo tanto los humanos y la biota en general continúan en exposición a estos compuestos.

En este estudio fue cuantificado los niveles de COPs en niños de México que viven en zonas de alto riesgo denominados sitios potencialmente contaminados. Se cuantificaron 18 compuestos con distintos patrones de exposición. Como se esperaba, la exposición a los metabolitos del DDT (DDE y DDD), fueron encontrados en las áreas maláricas. El DDT fue ampliamente utilizado en México por dos razones (agricultura y programas de control de malaria) hasta el año 2000. Sin embargo, aunque el DDT ha sido restringido, la exposición a DDT y sus metabolitos han sido reportados en numerosos estudios [23-26]. En este estudio encontramos niveles altos de exposición principalmente a DDE. No obstante, en estudios similares previamente reportados en niños de comunidades en Chiapas y Oaxaca, los resultados de nuestro estudio fueron menores, la mediana obtenida en esas comunidades fue de 12738.0 ng/g de lípido (7860.0-17059.0 ng/g de lípido) [23]. Las diferencias se deben principalmente al programa de control de malaria en México, se tiene reconocido que las zonas del sureste de México fue donde más se utilizó este plaguicida debido a la alta incidencia de malaria [27]. Por otro lado, cuando los niveles en este estudio son comparados como los niveles encontrados por el estudio NHANES IV de Estados Unidos [28] (niños de 12-19 años de edad), la diferencia es significativa mayor (mediana: 93.6 ng/g de lípido), el nivel máximo de nuestro estudio correspondiente a la comunidad de CUA y es 38.5 veces más alto en comparación. Otros estudios similares en niños de 8 y 9 años en Rusia reportan medianas de 287 ng/g de lípido (189-492 ng/g de lípido) [29]. Nuestros resultados indican altos niveles de exposición comparado con la población infantil de países desarrollados.

Se encontró exposición a los isómeros de HCH. La formulación del grado técnico del HCHC se encuentra constituido por 60-70%  $\alpha$ , 5-12%  $\beta$ , 10-18%  $\gamma$  y del 6-10%  $\delta$ . Por otro lado la velocidad de degradación en el ambiente, se ha reportado en un 97, 43, 94 y 77% de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -HCH, respectivamente [30]. Los resultados de los patrones de exposición a los isómeros de HCH fueron diferentes en los sitios, solo se encontraron tres isómeros en la comunidad de SAM ( $\delta$ -HCH >  $\gamma$ -HCH >  $\beta$ -HCH). En dos comunidades solo

fue cuantificado el isómero  $\delta$ -HCH (TOC>COA), la constante de partición octanol/agua ( $\log K_{ow}$ ), indica la capacidad de bioacumulación de un compuesto, para el caso de los isómeros del HCH el  $-\delta$  presenta el mayor  $\log K_{ow}$  (4.14) [30]. Con respecto al lindano se reportó concentraciones en las comunidades de SAM y TC, los valores fueron entre 10 a 12 veces más bajos que los encontrados en niños en otros estudios de México [31,32]. Por otra parte, al comparar los niveles encontrados en nuestro trabajo con los niveles encontrados en niños en el estudio NHANES III (12-19 años), la diferencia es significativa por los niños evaluados en nuestro estudio, debido a que los niveles de lindano que presentan se encuentran entre 14 a 22 veces más alto que los niños de Estados Unidos [33]. El isómero  $\beta$ -HCH, fue cuantificado en el sitio ALP, al comparar los resultados con niños Inuit, los niveles de nuestro estudio son 10 veces más altos [34]. El lindano se utilizó en México en la agricultura y para el control de ectoparásitos en campañas de salud pública principalmente en el tratamiento de la pediculosis y escabiasis [35]. Algunos tipos de pesticidas organoclorados siguen siendo utilizados en México, es el caso de endosulfán, aunque se encuentra en el anexo A del convenio de Estocolmo desde el 2011, en nuestro país aún sigue utilizándose ampliamente. En la literatura, solo existe un estudio realizado en áreas de Sonora de exposición a endosulfán en niños, las concentraciones promedio que reportó de endosulfán de 0.25 ng/mL sin embargo no indican que producto fue evaluado [36].

Resultan interesantes los niveles encontrados de HCB, la concentración más alta se reportó en niños de SJR y supera casi 60 veces los niveles de niños de Estados Unidos NHANES IV (12-19 años). La concentraciones reportadas en niños de Rusia (8-9 años de edad) fue de 159 ng/g de lípido (107-247 ng/g de lípido), dichas concentraciones no difieren de los escenario indígenas TOC y SAM, en tanto el escenario indígena CUA y la zona ladrillera TC se encuentra dos veces arriba. Los valores de la zona industrial petroquímica COA se encuentran tres veces más altos y el sitio SJR (más alta exposición) está casi 5 veces por arriba. El HCB proviene de una gran cantidad de fuente, en el pasado fue utilizado como plaguicidas, no obstante, dentro de las fuentes actuales encontramos que puede provenir de varios procesos manufactureros que ocupen cloro. Por otro lado, se ha reportado como un producto de combustión incompleta donde está presente el cloro [37].

Encontramos exposición a PCB en los sitios con actividad industriales concentraciones más alta se reportan en el sitios petroquímico COA, no obstante el mayor número de congéneres

fue SJR, donde se encuentra el primer confinamiento de residuos peligrosos en México. El promedio de los niveles del total de PCB en suero fue aproximadamente 600 ng/g de lípido en todas las comunidades estudiadas. Cuando se comparan los niveles de PCB en sangre encontradas en este estudio con los niveles reportados en otros estudios alrededor del mundo, podemos notar que los niños que viven en regiones de alto riesgo en México presentan niveles más elevados que niños que viven en China (40.6 ng/g de lípido) [38], Eslovaquia (352.8 ng/g de lípido) [39]. Finalmente, en el estudio realizado por Trejo y colaboradores [17], reportaron niveles de 1253 ng/g de lípido de PCB en niños que viven en zonas ladrilleras de México, donde utilizan aceite contaminado con PCBs como combustible.

En este estudio, detectamos dos congéneres PCB tipo dioxina 105, 118 y seis congéneres PCB no tipo dioxina. Los congéneres de PCB tipo dioxina, se encuentra considerados que actúan de manera similar para producir el efecto tóxico. Esto resulta de la interacción con el receptor de arilo. Las diferencias de exposición plantean la cuestión qué mezcla de Aroclor era la fuente de contaminación. Sería importante que en futuros estudios pudiéramos analizar de cerca los perfiles de congéneres en los sedimentos, peces y otras grasas de origen animal a fin de identificar las fuentes de exposición.

Nuestro estudio tiene algunas limitaciones tales como la falta de información de fuentes de medios ambientales y la dieta, así como el número de muestras analizadas. Sin embargo, nuestros datos indican la alta exposición en los niños originarios de los sitios de estudio.

Con respecto a los riesgos a la salud, es difícil asociar un efecto de salud específico con los niveles encontrados en los niños estudiados. Asimismo, es más complicado asociar efectos cuando la población se expone a una mezcla química. No obstante diferentes efectos han sido identificados para estos productos químicos y problemas de desarrollo neurológico y disrupción endócrina pueden ser de mayor interés [9-12, 40-43].

Los factores sociales y ambientales inciden simultánea y desfavorablemente sobre la salud de grupos particularmente vulnerables [17,26]. Se ha identificado mayores riesgos a la salud en comunidades con altos niveles de pobreza que adicionado a exposiciones ambientales y ocupacionales, se encuentran expuestas a otros riesgos que surgen de prácticas y conductas que llevan a cabo en el ambiente familiar, como el uso de leña y el tabaquismo [26,44].

El biomonitoreo humano es una valiosa herramienta para determinar los químicos a los cuales se encuentra expuestos la población en general, no obstante presenta limitaciones al momento de identificar rutas de exposición y el significado potencial de efectos adversos en salud. Por otro lado, se ha desarrollado nuevos enfoque de investigación que proporcione mayor utilidad al biomonitoreo mediante valores equivalente a las dosis de referencia o ingesta diaria tolerable denominados Biomonitoreo Equivalente (BE). Los BE integran los enfoques de evaluación de riesgo y los datos toxicocinéticos disponibles para estimar la concentración de un biomarcador de exposición [45-47].

Si los resultados de una evaluación de la exposición mediante biomonitoreo humano indican que los niveles medidos están por debajo del BE señala que la exposición combinada a través de todas las posibles vías de exposición posee un riesgo mínimo a la salud humana. A este respecto, las comunidades de COA, SJR y CUA se encuentran en mayor riesgo. Es importante señalar que este valor es para adultos por lo que en niños serían valores menores.

La ventaja de utilizar los BE provee una interpretación de la salud pública en el contexto de riesgo, por lo que se requieren mayores investigaciones en este tema.

Finalmente, nuestro trabajo muestra que en los países en vías de desarrollo, como México, la gestión de sustancias tóxicas sigue siendo insuficiente, arriesgando a los seres humanos y el ecosistema en general. En escenarios de riesgo comunes en México, los niños son una de las poblaciones más susceptibles, y la cuestión de los efectos en salud de la exposición a mezclas de contaminantes en sitios potencialmente contaminados es un problema de salud pública. Nuestros resultados pueden ser utilizados como línea base para futuras investigaciones, en particular con respecto a tendencias temporales de exposición a COPs en México.

### **3.1.6. Referencias**

- [1] United Nations Environment Programme. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (COPs); 2011. Available: <http://chm.COPs.int> [accessed 28 August 2013].
- [2] D. Mullerova, J. Kopecky, *Physiol Res.* 2007; 56,375-381.
- [3] E. Wikstrom, S. Ryan, A. Touati, K. Andbrian, B. Gullett, *Environ Sci Technol.* 2004; 38, 2097-2121.

- [4] Ritter L, Solomon K, Sibley P, Hall K, Keen P, Mattu G, Linton B. *J Toxicol Environ Health A*. 2002; 11;65(1):1-142.
- [5] R. Goodhead, C.R. Tyler, in: C. H. Walker (Eds.), *Organic pollutants: an ecotoxicological perspective*, CRC PRESS, 2009, pp. 265-292
- [6] Huang X, Lessner L, Carpenter DO. *Environ Res*. 2006;102(1):101-6. Epub 2006 Feb 3.
- [7] Taylor KW, Novak RF, Anderson HA, Birnbaum LS, Blystone C, Devito M, Jacobs D, Köhrle J, Lee DH, Rylander L, Rignell-Hydbom A, Tornero-Velez R, Turyk ME, Boyles AL, Thayer KA, Lind L. *Environ Health Perspect*. 2013;121(7):774-83.
- [8] Lee DH, Steffes MW, Sjödin A, Jones RS, Needham LL, Jacobs DR Jr. *PLoS One*. 2011; 26;6(1):e15977.
- [9] Gascon M, Verner MA, Guxens M, Grimalt JO, Fornes J, Ibarluzea J, Lertxundi N, Ballester F, Llop S, Haddad S, Sunyer J, Vrijheid M. *Neurotoxicology*. 2013 Jan;34:9-15.
- [10] Boersma ER, Lanting CI. *Adv Exp Med Biol*. 2000;478:271-87.
- [11] Kim S, Park J, Kim HJ, Lee JJ, Choi G, Choi S, Kim S, Kim SY, Moon HB, Kim S, Choi K. *Environ Int*. 2013;59C:442-448.
- [12] Giwercman AH, Rignell-Hydbom A, Toft G, Rylander L, Hagmar L, Lindh C, Pedersen HS, Ludwicki JK, Lesovoy V, Shvets M, Spano M, Manicardi GC, Bizzaro D, Bonefeld-Jorgensen EC, Bonde JP. *Environ Health Perspect*. 2006 Sep;114(9):1348-53.
- [13] Papadopoulou E, Vafeiadi M, Agramunt S, Mathianaki K, Karakosta P, Spanaki A, Besselink H, Kiviranta H, Rantakokko P, Katerinasarri, Koutis A, Chatzi L, Kogevinas M. *Sci Total Environ*. 2013;461-462:222-9.
- [14] Ha MH, Lee DH, Jacobs DR. *Environ Health Perspect*. 2007; 115(8):1204-9.
- [15] Wang L, Weng S, Wen S, Shi T, Sun G, Zeng Y, Qi C, Chen W. *Sci Total Environ*. 2013 Jan 15;443:104-11. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.073.
- [16] Sankpal UT, Pius H, Khan M, Shukoor MI, Maliakal P, Lee CM, Abdelrahim M, Connelly SF, Basha R. *Tumour Biol*. 2012; 33(5):1265-74.
- [17] Trejo-Acevedo A, Díaz-Barriga F, Carrizales L, Domínguez G, Costilla R, Ize-Lema I, Yarto-Ramírez M, Gavilán-García A, Jesús Mejía-Saavedra J, Pérez-Maldonado IN. *Chemosphere*. 2009;74(7):974-80.
- [18] Commission for Environmental Cooperation. Diagnostico situacional del uso del DDT y el control de la malaria. Informe regional para México y Centroamérica. Available in:

[http://www.cec.org/Storage/44/3646\\_InfRegDDTb\\_ES\\_EN.pdf](http://www.cec.org/Storage/44/3646_InfRegDDTb_ES_EN.pdf). [Accessed 28 August 2013].

[19] Costilla-Salazar R, Trejo-Acevedo A, Rocha-Amador D, Gaspar-Ramírez O, Díaz-Barriga F, Pérez-Maldonado IN. Bull Environ Contam Toxicol. 2011;86(2):212-6

[20] World Health Organization [2006]. Principles for evaluating health risks in children associated with exposure to chemicals. Environmental Health Criteria 237. International Program of Chemical Safety. World Health Available in: <http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc237.pdf>. [Accessed 28 August 2013].

Organization

[21] Flores-Ramírez R, Ortiz-Pérez MD, Batres-Esquivel L, Castillo CG, Ilizaliturri-Hernández CA, Díaz-Barriga F. Talanta. 2014;123:169-78.

[22] Bergonzi R, De Palma G, Tomasi C, Ricossa MC, Apostoli P. Int Arch Occup Environ Health. 2009;82(10):1241-7.

[23] Pérez-Maldonado IN, Trejo-Acevedo A, Pruneda-Alvarez LG, Gaspar-Ramirez O, Ruvalcaba-Aranda S, Perez-Vazquez FJ. Environ Monit Assess. 2013;185(11):9287-93.

[24] Martínez-Salinas, R. I., Pérez-Maldonado, I. N., Batres- Esquivel, L. E., Flores-Ramírez, R., & Díaz-Barriga, F. Environmental Science Pollution Research. 2012. 19, 2658–2666.

[25] Pérez-Maldonado, I. N., Trejo, A., Ruepert, C., Jovel, R., Del, C., Méndez, M. P., Ferrari, M., Saballos-Sobalvarro, E., Alexander, C., Yáñez-Estrada, L., Lopez, D., Henao, S., Pinto, E. R., & Díaz-Barriga, F. Chemosphere, 2010. 78, 1244–1249.

[26] Domínguez-Cortinas, G., Díaz-Barriga, F., Martínez-Salinas, R. I., Cossío, P., & Pérez-Maldonado, I. N. Exposure to chemical mixtures in Mexican children: high-risk scenarios. Environmental Science Pollution Research. 2013 20(1), 351–357.

[27] Trejo-Acevedo, A., Rivero-Pérez, N. E., Flores-Ramírez, R., Orta-García, S. T., Varela-Silva, J. A., & Pérez-Maldonado, I. N. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 88, 828–832.

[28] Nhanes, I. V. (2009). Fourth national report on human exposure to environmental chemicals. Atlanta: Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention.

- [29] Jane S. Burns, Paige L. Williams, Oleg Sergeev, Susan A. Korrick, Mary M. Lee, Boris Revich, Larisa Altshul, Julie T. Del Prato, Olivier Humblet, Donald G. Patterson Jr. Wayman E. Turner, Mikhail Starovoytov, Russ Hauser. 2012. *Environmental Health Perspectives* 2 (20), 303-308.
- [30] Manish Kumar, S.K. Gupta, S.K. Garg, Ashwani Kumar. 2006. *Soil Biology & Biochemistry* 38 2318–2327
- [31] Trejo-Acevedo A, Rivero-Pérez NE, Flores-Ramirez R, Orta-García ST, Pruneda-Álvarez LG, Pérez-Maldonado IN. 2012. *Bull Environ Contam Toxicol.* 88 (6):833-7
- [32] NHANES III, 2005. Four National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, GA.
- [33] Trejo-Acevedo, A., Díaz-Barriga, F., Carrizales, L., Domínguez, G., Costilla, R., Ize-Lema, I., Yarto-Ramírez, M., Gavilán-García, A., Mejía-Saavedra, J., Pérez- Maldonado, I.N., 2009. *Chemosphere* 74, 974–980.
- [34] Huguette Turgeon O'Brien, Rosanne Blanchet, Doris Gagné, Julie Lauzière, Carole Vézina, Émilie Vaissière, Pierre Ayotte, Serge Déry. 2012. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 4614–4623
- [35] Commission for Environmental Cooperation (CEC), 2006. The North American Regional Action Plan (NARAP) on Lindane and other Hexachlorocyclohexane (HCH) isomers., [http://www.cec.org/Storage/36/2797 NARAP on Lindane and Other Hexachlorocyclohexane Isomers.pdf](http://www.cec.org/Storage/36/2797_NARAP_on_Lindane_and_Other_Hexachlorocyclohexane_Isomers.pdf) (accessed 23.11.11).
- [36] Meza-Montenegro MM, Valenzuela-Quintanar A, Balderas-Cortés JJ Yañez-Estrada L, Gutiérrez-Coronado ML, Cuevas-Robles A, Jay Gandolfi A. 2013. *Arch Environ Contam Toxicol.* 64:519–527
- [37] Bailey R. 2001. *Chemosphere*, 167-182.
- [38] H. Shen, G. Ding, G. Han, X. Wang, X. Xu, J. Han, X. Lou, C. Xu, D. Cai, Y. Song, W. Lu. 2010. *Chemosphere*, 80, pp. 170–175
- [39] T. Trnovec, E. Sovcikova, G. Pavlovcinova, J. Jakubikova, T.A. Jusko, M. Hustak, D. Jureckova, L. Palkovicova, A. Kocan, B. Drobna, K. Lancz, S. Wimmerova. 2010. *Environ. Sci. Technol.*, 44, pp. 2884–2889

- [40] B. Eskenazi, J. Chevrier, L.G. Rosas, H.A. Anderson, M.S. Bornman, H. Bouwman, A. Chen, B.A. Cohn, C. de Jager, D.S. Henshel, F. Leipzig, J.S. Leipzig, E.C. Lorenz, S.M. Snedeker, D. Stapleton. 2009. *Environ. Health Perspect.*, 117, pp. 1359–1367
- [41] L. Torres-Sánchez, J. Rothenberg, L. Schanaas, M.E. Cebrián, E. Osorio, M.C. Hernández, R.M. García-Hernández, C. Rio-García, M.S. Wolff, L. López-Carrillo. 2007. *Environ. Health Perspect.*, 115, pp. 435–439
- [42] L. Torres-Sánchez, L. Schnaas, M.E. Cebrián, M. Hernández, C. del, E.O. Valencia, R.M. García-Hernández, L. López-Carrillo. 2009. *Neurotoxicology*, 30, pp. 1162–1165
- [43] D. Rocha-Amador, M. Navarro, A. Trejo-Acevedo, L. Carrizales, I. Pérez-Maldonado, F. Díaz-Barriga, J. Calderón. 2009. *Neurotoxicology*, 30, pp. 1149–1154
- [44] J.P. Arrebola, M.Cuellar, E.Claire, M.Quevedo, S.R.Antelo, E.Mutch, E.Ramirez, M.F. Fernandez, N.Olea ,L.A.Mercado.2012. *Environmental Research* 112; 40–47
- [45] S M. Hays, LL. Aylward. 2012. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 215, pp 145-148.
- [46] C R. Kirman, LL. Aylward, SM. Hays, K. Krishnan, A. Nong. 2011. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 60 pp. 172–180.
- [47] LL. Aylward, SM. Hays, M. Gagné, A. Nong, K. Krishnan. 2010. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 58 25–32.

## **3.2. Biomonitorio de compuestos orgánicos persistentes en sapo gigante (*Rhinella marina*).**

### **3.2.1. Resumen**

El propósito de esta investigación fue evaluar los Contaminantes Orgánicos Persistentes en sapo gigante (*Rhinella marina*) de diferentes escenarios de riesgos en México. Se reportaron 15 plaguicidas organoclorados y 14 congéneres de PCBs en todos los sitios estudiados. Prácticamente se reportan en todos los sitios exposición a isómeros del HCH en un intervalo desde 10.2-1810.0 ng/g de lípido El endosulfán ( $\alpha$ ,  $\beta$  y sulfato) se encuentra en los sitios industrial-petroquímico, industrial agrícola e indígena en un intervalo de 8.0-758.9 ng/g de lípido El DDT y sus metabolitos (DDE y DDD) se encuentran en casi todos los sitios a excepción de ALP en un intervalo de 11.9-2787.0 ng/g de lípido Se cuantificaron dos PCBs (28 y 52) en el sitio petroquímico y catorce en el sitio con actividad industrial-agrícola en intervalos de 31.9-14488 ng/g de lípido Este estudio provee de una línea base de exposición a COPs en diferentes sitios México.

### **3.2.2. Introducción**

Los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) son químicos sintéticos y de origen natural resistentes a la degradación. Debido a esta propiedad, una vez que son liberados, pueden presentar persistencia en el ambiente por años e incluso décadas. Estos químicos son transportados por las diferentes matrices ambientales. Son semivolátiles y pueden transportarse a largas distancias en la atmósfera. El resultado de esta característica, es la gran su distribución a través del globo, incluyendo regiones donde nunca han sido utilizados [1]. Los COPs presentan alta liposolubilidad, tienden a acumularse en tejido graso y biomagnificarse a través de la cadena trófica. Estos contaminantes ha sido asociado a riesgos de la salud humana y ecológica, debido a esta razón han sido prohibidos o restringidos por varios países.

El biomonitorio en vida silvestre puede ser usado para detectar la contaminación así como evaluar la salud del ecosistema utilizando especies como modelos en la evaluación asociada al riesgo de exposición real. Las especies de vida silvestre residen directamente en sitios contaminados y son expuestos a una compleja mezclas de contaminantes por múltiples rutas de exposición [2]. Los anfibios han sido propuestos ampliamente como biomonitores de condiciones ambientales debido a las características asociadas con su metabolismo, ciclo

de vida y ecología, por otro lado, son presentan mayor vulnerabilidad a extinguirse que otros grupos de vertebrados [3]. Los contaminantes ambientales son frecuentemente sugeridos como factor o cofactor potencial en la declinación de anfibios [4].

El sapo gigante (*Rhinella marina* antes *Bufo marinus*) es una especie nativa y ampliamente distribuida geográficamente [5]. Es un omnívoro oportunista, esto indica que el sapo integra diferentes rutas de exposición debido a que la ingiere una gran variedad de comida. El sapo gigante es uno de los anfibios más grandes en México (longitud corporal de adulto entre 10 a 17 cm), con una expectativa de vida silvestre de 10 a 15 años. El alto índice somático lipídico (2 al 10 % comparado con menos del 0.1 % en muchas especies de anúridos después del periodo del desove) y el elevado índice hepatosomático conjunto con su biología reproductiva es una especie propensa a la bioacumulación de contaminantes orgánicos y sus efectos toxicológicos. En varios estudios, el sapo gigante ha sido utilizado como biomonitor en un sistema acuático en la evaluación de pesticidas organoclorados [6], aire contaminado [7], disruptores endocrinos [8] y plomo[9].

México ha desarrollado un programa de monitoreo a nivel nacional (PRONAME) cuyo objetivo es evaluar sustancias tóxicas persistentes (PBTs) en ecosistemas y poblaciones humanas, para generar información y pueda ser utilizado para diseñar instrumentos de políticas públicas. Las PBTs considerados para el monitoreo incluyen la lista del convenio de Estocolmo, metales pesados y PAHs. La generación de la información acerca de la distribución y biocumulación de estas sustancias, así como los efectos sobre los diferentes grupos de la biota y el humano es de importancia nacional. Existen pocos estudios que proveen la presencia de la presencia, bioacumulación y efectos de los COPs sobre la población de los anfibios en México. El objetivo de este estudio fue determinar el nivel de exposición en el bioindicador sapo gigante (*Rhinella marina*) en diferentes escenarios de alto riesgo en México.

### **3.2.3. Materiales y métodos**

#### **3.2.3.1. Áreas de estudio**

La selección de los sitios de alto riesgo, se realizó con conocimiento previo de actividad en cada área. Fueron incluidas zonas industriales, depósito de residuos peligrosos, zonas con actividad cementera y carboeléctrica, zonas indígenas y agrícolas. Se realizó de manera aleatoria un muestreo de siete comunidades en México.

Tres comunidades indígenas (Cuatlamayán, Toco y Santa Maria Picula todas ubicadas en el estado de San Luis Potosí), un sitio con actividad industrial cementera y generadora de energía (Tamuín, San Luis Potosí), una zona agrícola (Alpuyeca, Morelos) y un sitio petroquímico (Coatzacoalcos, Veracruz) fueron seleccionados. Los tres sitios indígenas se encuentran en la zona conocida como Huasteca potosina, en el estado de San Luis Potosí, esta área presenta índices de marginación elevados, además de ser considerada como zona palúdica. La zona con depósito de residuos peligrosos es considerada como el primer confinamiento de residuos peligrosos en México. En el sitio petroquímico s localizado en Mundo Nuevo, en el municipio de Coatzacoalcos del estado de Veracruz, esta zona es considerada como el principal sitio con actividad petroquímica del país, adicionalmente es considerada como zona malárica. Alpuyeca, es considerado como un sitio con actividad industrial y agrícola, este sitio cuenta con un terreno con material contaminado con PCBs.

#### **3.2.3.2. Muestreo biológico**

En cada sitio fueron capturados especímenes de sapos gigante mediante redes en trayectos nocturnos, utilizando redes durante trayectos nocturnos, cubriendo un área extensa, alrededor de 5000 m<sup>2</sup>. Inmediatamente después de la captura los sapos fueron anestesiados con benzocaína. La disección fue realizada sobre cada espécimen para extraer el tejido hepático. Todos los sapos fueron capturados entre 2010 y 2012 y colectados con Permiso de Colector Científico proporcionado por SEMARNAT (no. FAUT-0133), la manipulación en el laboratorio fue acorde con la normativa mexicana (NOM-062-ZOO-1999), para los propósitos de ética y conservación de la muestra.

#### **3.2.3.4. Análisis de la concentración de COPs en tejido**

Se utilizó una mezcla de estándares patrón de PCBs (28, 52, 99, 101, 118, 138, 153, 180) e individuales (105, 128, 170, 183, 187, 156) con pureza del 95 % a una concentración de 100 µg/mL en hexano, y como estándar interno el PCB 141 (C13) en una concentración de 40 µg/mL en nonano. Para los plaguicidas COPs (OCPs) utilizamos una mezcla (-α,-β,-γ,-ε-HCH, 4,4' DDD;DDE;DDT; Aldrín; Heptaclor; Heptaclor epoxido; -α,-β and sulfato de endosulfán), e individuales (HCB; Atrazina) con pureza del 99% en una concentración de 100 µg/mL en hexano-tolueno y 1000 µg/mL para HCB, como estándar interno se utilizó α-HCH (C13) y DDE (C13) en una concentración de 100 µg/mL en nonano, todos los estándares fueron adquiridos de Chemservice®

A partir de los estándares patrones preparamos una solución de 1000 ng/mL para PCBs, OCPs y los tres estándares internos en hexano. Las soluciones fueron almacenadas a -70 °C.

#### **3.2.3.5. Preparación de la muestra**

Se obtiene el tejido hepático integro, se adicionan sulfato de sodio anhidro previamente activado, este procedimiento se realiza en un mortero donde se macera hasta sequedad, posteriormente se pesa 1 g de peso de tejido seco para realizar la extracción.

#### **3.2.3.6. Procedimiento de extracción**

A un gramo de hígado seco, se le adiciona 10 ml isopropanol y 1 ml éter etílico, y un volumen de estándar interno pcb 141(C<sub>13</sub>), α HCH (C<sub>13</sub>) para una concentración de 20 µg/L. La extracción se realiza mediante el Procesador Ultrasónico GEX130 (115 V 50/60 Hz, Ultrasonic Processor) equipado con una punta de titanio de 6 mm, se sónica durante 1 min a 60 % de potencia. La fase orgánica se separa y se realiza una re-extracción con dos volúmenes de 10 mL de una mezcla hexano:éter etílico (9:1). La fase orgánica se evapora a 10 mL con hexano, se toman 100 µL y se determinan lípidos mediante gravimetría, lo cual se verifica haciendo varias pesadas hasta llevar a peso constante.

El extracto se evapora hasta 3 mL, se adiciona 3 mL de ácido sulfúrico concentrado para hidrolizar los lípidos, y agitamos gentilmente, se centrifuga para separar la fase orgánica. Este procedimiento se realiza por duplicado. El volumen resultante de estas dos extracciones se evapora a 0.5 mL bajo corriente suave de nitrógeno a 37 °C.

#### **3.2.3.7. Limpieza de la muestra**

Se hace un tándem de dos columnas de florisil de 1 gr de fase sólida. La primera columna se adiciona sílica activada y la segunda columna se adiciona sulfato de sodio anhidro previamente activado. Las columnas en tándem se activan con 2 volúmenes de 6 ml de hexano. Se acondiciona la columna con 2 volúmenes de 6 ml de mezcla hexano:diclorometano (75:25) Se pasa la muestra con 3 enjuagues con hexano. La primera elución se hace con la mezcla de hexano:diclorometano. La segunda elución se hacen con 6 ml de mezcla hexano:acetona (85:15). Se juntan la eluciones y se evaporan con corriente suave de nitrógeno haciendo cambio de solvente para eliminar el diclorometano se termina con un volumen final de 100 µL con isooctano.

### **3.2.3.8. Análisis cromatográfico**

Se trabajó con un cromatógrafo de gases 6890 (Agilent) equipado con inyector automático 7683 (Agilent), acoplado a un detector de masas 5975 (Agilent). Se utilizó una columna capilar HP 5-ms (Agilent) de 60 m de longitud x 0.25 mm de diámetro x 0.25  $\mu$ m de espesor de película. El gas de arrastre fue Helio con un flujo de 1 mL/min, la temperatura del inyector fue de 210°C, el modo de inyección es splitless pulsado con un volumen de 1  $\mu$ L. El programa de la temperatura del horno inició en 100 °C durante 1 min, posteriormente se incrementó la temperatura en las siguientes velocidades: 15°C/min a 240 °C, 5 °C/min a 255 °C durante 2 min, 2 °C/min a 260 °C durante 2 min, 2 °C/min a 270 °C durante 2 min y 5 °C/min a 300 °C durante 10 min.

### **3.2.3.9. Análisis estadístico**

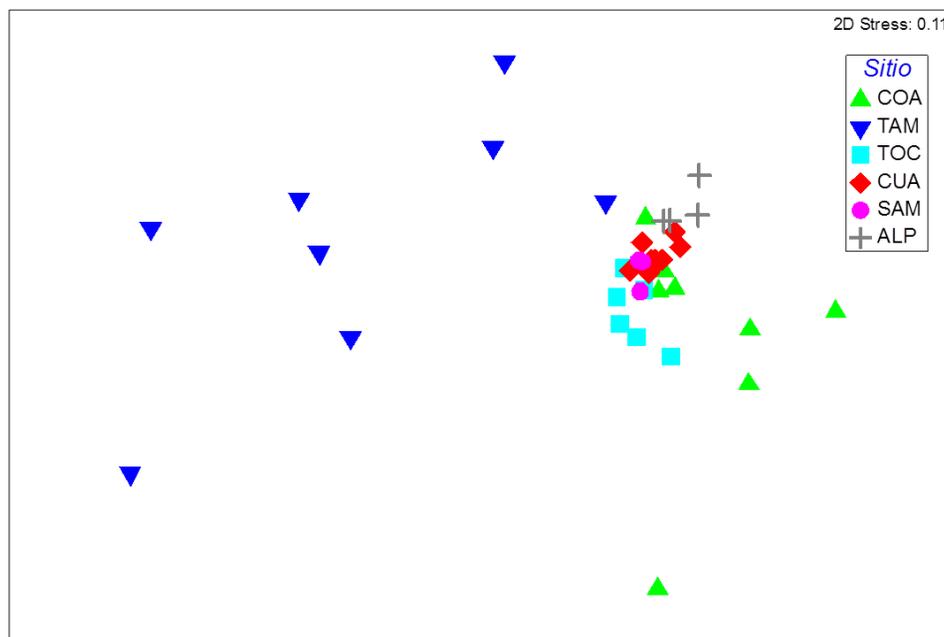
Los datos son reportados como mediana, percentil 25 (P25) y 75 (P75). Las concentraciones de los congéneres de PCBs y los pesticidas organoclorados fueron sumadas para obtener el total de estos compuestos ( $\Sigma$ -COPs). Las concentraciones en peso seco (w.w.) fueron estandarizadas por contenido de lípido (g de lípido). Un análisis de similitud (ANOSIM, Clarke 1993) se guió de comparación por pares fue utilizado para investigar las diferencias en la mezcla de los contaminantes contenidos en el tejido. Los valores de ANOSIM se encuentran representados por un valor "R" en donde mientras más cercano sea a +1 indica que existe una clara diferencia en el conjunto de patrones de exposición; por el contrario, un valor cercano a cero la distribución de los patrones son similares. Una vez identificadas las diferencias, el porcentaje de similitud (SIMPER) fue utilizado para identificar cuáles contaminantes contribuyen de manera importante en las diferencias observadas. Se construyó mapa de escalamiento multidimensional no métrico (nMDS) [10], para agrupar los patrones de las concentraciones de COPs en tejido. El análisis multivariado fue realizado con el software PRIMER V.6.1.15 (Primer-E Ltd, UK). El nivel de significancia de ANOSIM "R" fue calculado por análisis por permutaciones y fue considerado estadísticamente significativo a  $p < 0.05$ .

### **3.2.4. Resultados y discusión**

La concentración de COPs en tejido hepáticos de sapo gigante se presenta en la **Tabla 3.2.1**. Se reportan 15 plaguicidas organoclorados y 14 congéneres de PCBs. Prácticamente se reportan en todos los sitios exposición a isómeros del HCH. El endosulfán ( $\alpha$ ,  $\beta$  y

sulfato) se encuentra en los sitios COA, TAM y TOC. El DDT y sus metabolitos (DDE y DDD) se encuentran en casi todos los sitios a excepción de ALP. Se cuantificaron dos PCBs (28 y 52) en COA y en TAM se reportaron en los sitios industriales COA (PCB 28 y 52) y catorce PCBs en TAM.

**Figura 3.2.1.** nMDS de la distribución de contaminantes en sapo gigante (*Rhinella marina*) por sitio de estudio.



COA: Coatzacoalcos Veracruz; TAM: Tamuín, S.L.P.; TOC; Tocoy, S.L.P.; CUA: Cuatlamayán, S.L.P.; SAM: Santa María Picula, S.L.P.; ALP: Alpuyecá, Morelos.

En la **Figura 3.2.1** se presenta la carga corporal de los COPs en cada sitio. El diagrama muestra claramente agrupaciones de las muestras, lo cual sugiere diferencias significativas entre algunos sitios (ANOSIM global  $R=0.378$ ,  $p>0.001$ ). La **Tabla 3.2.2** muestra las comparaciones de entre pares de sitios y la contribución de los contaminantes a la diferencia analizada por SIMPER (los datos se presentan en orden de importancia en al menos el 50 % de disimilitud). Los resultados muestran que los grupos tienen entre el 50.8 al 55.4 % de grado de disimilitud. La diferencia se encuentra explicada básicamente por los PCBs, DDE, DDD, atrazina heptaclor, aldrín, heptaclor epóxido, sulfato de endosulfán,  $\alpha$ -endosulfán.

Se encontró exposición a DDT en casi todos los sitios a excepción de ALP, de igual forma se reporta exposición a DDE y DDD, el sitio con mayor nivel de exposición a DDE

correspondió a SMP con una mediana 1579 ng/g de lípido (778.0-2100.0 ng/g de lípido) y para DDD en COA (408.3 ng/g de lípido (166.9-582.3 ng/g lípido)), esto sugiere la habilidad de metabolizar el compuesto original a DDE y DDD o de una gran exposición a estos metabolitos debido a las diferencias de absorción en el intestino. Varios estudios de anfibios, especialmente los anúridos, han mostrado gran capacidad de acumular altos niveles de DDT y sus metabolitos, cabe señalar que las proporciones de DDE y DDD son generalmente más altas que el compuesto original (Jofre et al., 2008; González-Mille et al., 2013).

Fueron evaluados todos los isómeros de HCH ( $-\alpha$ ,  $-\beta$ ,  $-\gamma$ ,  $-\delta$ ). Las concentraciones más altas del isómero  $\alpha$ -HCH fueron obtenidas en las muestras de TOC con una mediana de 932.2 ng/g lípido (376.0-1797.0 ng/g lípido). Por otro lado el isómero  $\beta$ -HCH se reportó en el 100 % de las muestras de CUA con una mediana de 33.5 ng/g lípido (13.4-55.9 ng/g lípido).

El lindano (isómero  $\gamma$ -HCH), la concentración más alta fue en COA con una mediana de 19.1 ng/g lípido (11.2-26.4 ng/g lípido). Los patrones de exposición son diferentes sin embargo en zonas como CUA se logró observar un patrón de exposición de  $\alpha$ -HCH >  $\beta$ -HCH >  $\delta$ -HCH >  $\gamma$ -HCH. Acorde a la literatura, los patrones de distribución en invertebrados (mamíferos, aves y peces) los patrones para el HCH son  $\beta$ -HCH >  $\alpha$ -HCH >  $\gamma$ -HCH; este patrón se encuentra determinado por la persistencia, ruta de exposición, metabolismo de la especie y nivel trófico [11]. Los datos del biomonitoreo sugieren exposición a la formulación de grado técnico ( $\alpha$ -HCH, 60-70%,  $\beta$ -HCH, 5-12%,  $\delta$ -HCH 6-10 % y  $\gamma$ -HCH 10-15%) [11-13].

Por otro lado, se encontró exposición a HCB en COA, TAM y CUA. El HCB proviene de una gran cantidad de fuentes, en el pasado fue utilizado como plaguicidas, no obstante, dentro de las fuentes actuales encontramos que puede provenir de varios procesos manufactureros que ocupen cloro. Por otro lado, se ha reportado como un producto de combustión incompleta donde está presente el cloro. Este compuesto es más volátil al generarse en proceso de combustión incompleta. El sapo gigante ha sido utilizado como un biomonitor de contaminantes atmosféricos debido a su desarrollada capacidad de respirar por vía pulmonar y cutánea, esto podría presentar mayor grado de exposición a los contaminantes de este tipo.

**Tabla 3.2.1.** Concentración de compuestos orgánicos persistentes en tejido hepático de *Rhinella marina*.

Compuesto	COA (n= 8)	TAM (n=9)	TOC (n=6)	CUA (n=11)	SAM (n=3)	ALP (n=5)
$\alpha$ -HCH	55.3 (25.8-68.4)	66.9 (29.3-228.9)	932.2 (376.0-1797.0)	77.3 (43.2-160.8)	55.2 (14.2-98.3)	388.8 (148.7-624.5)
$\beta$ -HCH	19.7 (13.2-86.8)	157.1-294.2	1810	33.5 (13.4-55.9)	117.4	453.4
$\gamma$ -HCH	19.1 (11.2-26.4)	121.2-284.8	119.5	14.7 (11.9-64.5)	55.0-111.3	253.4-317.8
$\delta$ -HCH	10.2-135.2	700.6	166.1-478.7	27.2 (14.7-94.3)	88.3	-
Heptaclor	34.5 (6.1-93.8)	-	-	-	-	-
Heptaclor epoxido	1.7-37.4	-	-	-	-	-
$\alpha$ -endosulfan	84.0-109.6	249.2	408	-	-	-
$\beta$ -endosulfan	23.9-308.4	202.6-758.9	543	-	-	-
endosulfán sulfato	31.7 (8.0-83.9)	24.0 (8.0-44.1)	33.5-57.1	-	-	-
DDE	197.2 (79.1-1090.0)	108.4 (26.1-1000.0)	984.4 (114.4-2787.0)	447.4 (199.6-643.9)	1579 (778.0-2100.0)	-
DDD	408.3 (166.9-582.3)	151.1 (56.2-626.1)	345.7 (155-611.6)	48.3 (22.7-124.3)	120.1 (68.2-362.5)	-
DDT	17.6-500.5	11.9-58.8	148.1 (20.5-809.5)	43.3	110.7	-
HCB	20.0 (11.9-26.1)	15.3 (5.8-24.8)	-	8.2 (5.7-15.4)	8	601.9
Atrazina	19.8-67.6	7.0-8.9	4.9-8.4	5.1 (2.9-15.2)	-	537
Aldrin	96.8 (25.8-162.4)	-	-	-	-	-
28	6.0-122.8	200.3 (65.2-356.8)	-	-	-	-
52	82.7	711.2	-	-	-	-
99	-	294.1 (161.1-934.2)	-	-	-	-
101	-	207.4 (87.4-1104.0)	-	-	-	-
105	-	134.2 (41.1-346.0)	-	-	-	-
118	-	78.8 (42.6-155.3)	-	-	-	-
128	-	55.6 (28.7-72.4)	-	-	-	-
138	-	23.4-122.8	-	-	-	-
153	-	32.7-97.8	-	-	-	-
156	-	157.9 (42.9-188.0)	-	-	-	-
170	-	93.9 (42.7-141.5)	-	-	-	-
180	-	32.1 (15.0-95.9)	-	-	-	-
183	-	20.4-278.4	-	-	-	-
187	-	86.1-270.9	-	-	-	-
$\Sigma$ -COPs	903.2 (590.0-2300.0)	3128.0 (1734.0-4347.0)	2508.0 (1378.0-6566.0)	765.2 (564.2-1212.0)	2026.0 (1011.0-2739.0)	813.5 (458.0-1513.0)

Cuatlamayán (CUA), Tocoy (TOC), Santa María Picula (SAM), Mundo Nuevo (COA), Las Palmas (TAM), Alpuyecá (ALP).

El análisis de endosulfán mostró exposición en sapos de COA, TAM y TOC, no obstante el metabolito sulfato de endosulfán se encontró en el 100% de las muestras de COA y la concentración más elevada fue en COA con una mediana de 31.7 ng/g lípido (8.0-83.9 ng/g lípido). Aldrin, Heptaclor y Heptaclor epóxido solo fue encontrado en COA. La atrazina es considerada como nuevo COP se encontró exposición en casi todos los sitios a excepción de SAM.

En la comunidad de TAM, detectamos siete congéneres PCB tipo dioxina 105, 118, 128, 156, 170, 180 y 183 y siete congéneres PCB no tipo dioxina. Los congéneres de PCB tipo dioxina, se encuentran considerados que actúan de manera similar para producir el efecto tóxico. Esto resulta de la interacción con el receptor de arilo. Las diferencias de exposición plantean la cuestión qué mezcla de Aroclor era la fuente de contaminación. Sería importante que en futuros estudios pudiéramos analizar de cerca los perfiles de congéneres en los sedimentos, peces y otras grasas de origen animal a fin de identificar las fuentes de exposición.

**Tabla 3.2.2.** ANOSIM para la comparación de contaminantes en tejido hepático y análisis SIMPER mostrando el grado de disimilitud.

Sitios	TAM	SAM	COA	TOC	CUA
SAM	-				
COA	0.62 (53%) 101, 170, 156, 105, 128, 180, 187.	-			
TOC	0.56 (53.8%) 101, 170, 156, 105, 128, 180, 187	-	-		
CUA	0.73 (51.8%) 101, 170, 118, 156, 105, 128, 180, 187	-	0.43 (52.3%) Heptaclor, aldrin, heptaclor epox, sulfato endo, $\alpha$ -endo	0.55 (55.4%) DDT, $\Sigma$ -COP, $\alpha$ -HCH, $\beta$ -HCH, $\delta$ -HCH, $\gamma$ -HCH	
ALP	0.46 (50.8%) 101, 170, 118, 156, 105, 128, 180, 187, 138, 183	0.50 (57.6%) DDE, DDD, Atrazina	-	0.51(57.6%) DDE, DDD, DDT, HCB, Atrazina	0.79 (52.6%) DDE, Atrazina, HCB

Cuatlamayan (CUA), Tocoy (TOC), Santa María Picula (SAM), Mundo Nuevo (COA) , Las Palmas (TAM), Alpuyec (ALP).

### 3.2.5. Conclusiones

Se reportó concentraciones de COPs en tejido hepático de sapo gigante colectados en diferentes escenarios de riesgo en México. Los patrones de exposición en este organismo reflejan la exposición ambiental en los sitios, por lo tanto *Rhinella marina* puede ser considerado como un buen biomonitor para evaluar este tipo de compuestos. Los niveles de COPs encontrados son comparable e incluso más altos (para los PCBs) que en otros estudios en anfibios. Es importante considerar que este organismo puede representar fuentes de exposición a COPs en organismos de nivel trófico más elevado como son los humanos.

### 3.2.6. Referencias

- [1] Buccini, J. (2003). The development of a global treaty on persistent organic pollutants (COPs). In H. Fiedler (Ed.), The handbook of environmental chemistry, Vol. 3, part O: persistent organic pollutants (pp. 13–30). Berlin: Springer.
- [2] Bernanke, J., & Köhler, H. R. (2009). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 198, 1–47.
- [3] Sparling, D. W., Linder, G., Bishop, C. A. (2010). Ecotoxicology of amphibians and reptiles. 2nd ed. Pensacola, FL: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). 944 pp
- [4] Collins, J. P., & Storfer, A. (2003). Diversity and Distributions, 9, 89–98.

- [5] Zug, G. R., Zug, P. B. (1979). The marine toad, *Bufo marinus*: a natural history resume of native populations. Washington, D.C: Smithsonian Contribution to Zoology No, 284, Smithsonian Institution Press, 58 pp.
- [6] Linzey, D.W., J. Burroughs, L. Hudon, M. Marini, J. Robertson, M. Nagarkatti, J.P. Bacon, and P. Nagarkatti. (2003). *International Journal of Environmental Health Research* 13:125-148.
- [7] Dohm, M. R., Mautz, W. J., Doratt, R. E., & Stevens, J. R. (2008). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 1209–1216.
- [8] McCoy, K. A., Bortnick, L. J., Campbell, C. M., Hamlin, H. J., Guillette, L. J., & St Mary, C. M. (2008). *Environmental Health Perspectives*, 116, 1526–1532.
- [9] Ilizaliturri-Hernández, CA, González-Mille DJ, Mejía-Saavedra J, Espinosa-Reyes G, Torres-Dosal A, Pérez-Maldonado I. (2013). *Environmental Monitoring Assessment*, 85, 1685–98.
- [10] Kruskal, J. B. (1964). Multidimensional scaling by optimizing goodness of fit to a nonmetric hypothesis. *Psychometrika*, 29, 1–27.
- [11] Willett, K. L., Ulrich, E. M., & Hites, R. A. (1998). *Environmental Science & Technology*, 32, 2197–2207.
- [12] Yim, U. H., Hong, S. H., Shim, W. J., & Oh, J. R. (2005). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48, 358–366
- [13] Jofré, M. B., Antón, R. I., & Caviedes-Vidal, E. (2008). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55, 471–80.

## **CAPÍTULO IV.**

### **4. IDENTIFICACIÓN DE SITIOS POTENCIALMENTE CONTAMINADOS POR COPs EN MÉXICO.**

#### **4.1. Resumen**

Con los antecedentes de las COPs en México se procedió a seleccionar parámetros para la identificación de sitios potencialmente contaminados. La lógica indica que el impacto ambiental por COPs en un área específica requiere la presencia de los compuestos en los diversos medios del ambiente a un nivel por arriba de las normas establecidas. Esta presencia incrementada por arriba de lo basal puede deberse a su uso extensivo en el área; por su llegada al sitio a través del transporte desde un sitio contaminado; o por el mal manejo de los depósitos.

En consecuencia, nuestra metodología de identificación de sitios potencialmente impactados por COPs consideró los siguientes seis factores: i) Presencia por el uso autorizado; ii) Presencia por producción; iii) Presencia por depósitos no controlados.

Se identificaron las siguientes áreas en México: maláricas; depósitos de COPs; áreas agrícolas; zonas industriales y sitios con antecedentes de contaminación.

Posteriormente se realizó niveles de priorización mediante niveles de marginación y sitios prioritarios para la conservación de la biodiversidad. Con toda esta información se elaboraron mapas mediante el software ArcGis ® 10.1 que al superponer entre sí dieron la pauta para identificar regiones de alto riesgo.

#### **4.2. Introducción**

En México, como en la mayoría de los países de América del Sur, el tema de sitios contaminados es un problema ambiental que las autoridades recientemente han comenzado a tratar. A este respecto, México actualmente presenta un ambiente normativo interesado en la gestión de sitios contaminados denominado Sistema Nacional de Sitios Contaminados (SISCO). Sin embargo, la situación de los sitios contaminados mexicanos hasta esta fecha aún no ha sido explorada, ni en relación con la cantidad y la ubicación de los sitios contaminados potenciales, ni en relación con los riesgos asociados en la salud humana y el medio ambiente

.A nivel internacional existen metodologías de gestión de sitios contaminados por ejemplo la diseñada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés). La EPA dirige el programa denominado “Superfund” en cooperación con los estados, dicho esquema ha identificado alrededor de 40000 sitios contaminados desde 1999, de los cuales alrededor de 1326 se encuentran en la Lista Nacional de Prioridad (NPL por sus siglas en inglés) ya que son reconocidos como un riesgo potencial a la salud [1, 2].

En este contexto, los esfuerzos realizados por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de México (SEMARNAT), han documentado en el 2008, un total de 333 sitios contaminados por residuos peligrosos.

### **4.3. Métodos y enfoque práctico**

La estrategia seguida en este primer estudio corresponde a la combinación del método de identificación propuesto por Díaz-Barriga (1999) [3]y los sistemas de información geográfica. Un importante aspecto de este proceso de evaluación es que considera información preliminar y establece una jerarquía para reconocer un sitio potencialmente contaminado (SPC). Tal clasificación jerarquía puede permitir a las autoridades a utilizar sus (a menudo limitados) presupuestos para futuros análisis detallados sobre la evaluación de riesgos sólo en los sitios que se encuentran más seguros de ser contaminado o representen un mayor riesgo a la población y el medio ambiente. Debido a la clasificación de las fuentes de COPs (insecticidas, productos industriales y producción no intencionada), es difícil establecer donde puedan estar presente precisamente a las múltiples fuentes. En términos generales, la metodología constó en identificar la presencia por USO, PRODUCCIÓN y ALMACENAMIENTO, la metodología consiste en los siguientes pasos:

#### **4.3.1. Presencia por el uso**

Las COPs consisten en diferentes grupos de químicos utilizados en diversas actividades, se pueden identificar tres grandes grupos de uso: salud, industria y agricultura. Es por ello se identificaron las siguientes áreas en México: zonas palúdicas; zonas industriales y zonas agrícolas.

##### **4.3.1.1. Áreas palúdicas.**

En México, el uso del DDT se extendió rápidamente a partir de la década de los 1950 por la Campaña Nacional para la Erradicación del Paludismo (CNEP), al iniciar operaciones la CNEP estableció que la superficie de las viviendas a rociar era en promedio 181 m<sup>2</sup> y que

cada rociador rendía en promedio de 8.6 casas/día, en años posteriores la superficie de la vivienda fue de 250 m<sup>2</sup> con un rendimiento de 7 a 8 casas/días/trabajador. Al principio de la campaña la intensidad de los rociados fue alta, de 1957 a 1960 el promedio anual fue de 5.7 millones, descendiendo en el periodo de 1961 a 1980 a 3.3 millones y en la década de los ochentas se redujo al mínimo con 829 mil rociados en promedio anual. La reducción de rociados resultó en un deterioro importante del programa, incrementando la transmisión, por lo que se inició una nueva estrategia llamada Plan de Acciones Intensivas Simultaneas (PAÍS), sin embargo su herramienta básica fue nuevamente el rociado domiciliario con DDT, no obstante en años posteriores se fue reduciendo cada vez por el impacto positivo del programa. De 1989 a 1991 se aplicaron en promedio 1778375 rociamientos y de 1992 a 1999 la media anual descendió al 21%. Zonas Industriales. La industria ha sido identificada como un importante punto de generación y emisiones de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Por ejemplo, la industria petroquímica genera contaminantes como Vanadio, Arsénico, Cromo [4], Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) y Bifenilos Policlorados (PCBs) [5-7]. A este respecto se recopiló de acuerdo a PNI [8] y RETC [9] los sectores industriales principalmente de tipo manufacturero que generan COPs (**Tabla 4.1**).

#### **4.3.1.2. Zonas Industriales.**

La industria ha sido identificada como un importante punto de generación y emisiones de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Por ejemplo, la industria petroquímica genera contaminantes como Vanadio, Arsénico, Cromo [4], Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) y Bifenilos Policlorados (PCBs) [5-7]. A este respecto se recopiló de acuerdo a PNI [8] y RETC [9] los sectores industriales principalmente de tipo manufacturero que generan COPs (**Tabla 4.2**).

En la **Figura 4.3** se presentan los resultados de las industrias manufactureras generadoras de COPs, para la construcción del mapa fueron necesarios la información de la de Cámara Nacional de la Industria de Transformación (CANACINTRA) [10], el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) [11] y el Directorio Estadístico Nacional de Unidades Económicas [11].

#### **4.3.2. Presencia por producción**

Es importante señalar que en México la industria ladrillera es una de las principales fuentes de contaminación atmosférica. Se han reportado 25 entidades federativas con actividad ladrillera, en algunos lugares del país, existen más de 1800 hornos ladrilleros [11]. Ambas microindustrias son familiares por lo tanto niños y adultos trabajan en la elaboración de ladrillos y piezas de alfarería durante jornadas de 10 a 24 horas por semana, por lo cual estas labores se consideran un problema ambiental, social y de salud [12].

El PNI [13] ha catalogado a esta actividad como generadora de COPs no intencionales entre ellos son las dioxinas, furanos y HCB. Por otro lado, existe el riesgo del uso de combustibles contaminados con PCBs como fue el caso de las ladrilleras de Tequisquiapan en Querétaro, donde utilizaban acetites contaminados con dichos compuestos.

#### **4.3.3. Presencia por depósitos**

Una cuestión paradójica es la relativa al manejo de los residuos peligrosos, ya que entre las fuentes que el Convenio de Estocolmo identifica como generadoras de COPs (dioxinas, furanos y HCB), se encuentran tanto la quema de basura a cielo abierto en rellenos sanitarios, y de igual forma los incineradores (incluyendo a los hornos cementeros) en los cuales se someten a combustión los residuos peligrosos utilizados como combustible alternativo, cabe señalar, que estos operan en condiciones inadecuadas de proceso y sin los controles para prevenir la formación y liberación de tales contaminantes.

En nuestro país existen varios tipos de depósitos de COPs oficialmente reconocidos: para los de PCBs se tiene registro de empresas paraestatales como PEMEX y CFE, en cuanto a insecticidas como el DDT existen depósitos por parte de la Secretaría de Salud (SSA). La metodología contempló estos sitios como potenciales generadores de sitios contaminados, la recopilación de los datos para la construcción de los mapas fue provista por el Programa Nacional de Implementación del convenio de Estocolmo [8] y el programa de la Organización Panamericana de la Salud de los depósitos de DDT en México [14].

**Tabla 4.1.** Actividades económicas generadoras de COPs

Industria manufacturera	Actividad económica	Contaminantes STPs
<b>Curtido y acabado de cuero y piel</b>	Curtido y acabado de cuero y piel	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de otros productos de cuero, piel y materiales sucedáneos	PCB, HCB, dioxinas y furanos
<b>Madera</b>	Aserrado y conservación de la madera	Plaguicidas
<b>Papel</b>	Fabricación de pulpa, papel y cartón	PCB, HCB, dioxinas y furanos
<b>Productos derivados del petróleo y carbón</b>	Fabricación de productos derivados del petróleo y del carbón	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de petroquímicos básicos del gas natural y del petróleo refinado	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de gases industriales	PCB, HCB, dioxinas y furanos
<b>Industria química</b>	Fabricación de pigmentos y colorantes sintéticos	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de otros productos químicos básicos orgánicos	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de resinas y hules sintéticos	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de fertilizantes	Plaguicidas
	Fabricación de pesticidas y otros agroquímicos, excepto fertilizantes	Plaguicidas
	Fabricación de pinturas, recubrimientos y adhesivos	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de explosivos	PCB, HCB, dioxinas y furanos
<b>Plástico y del hule</b>	Fabricación de películas, placas y papel fotosensible para fotografía	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de productos de plástico	PCB, HCB, dioxinas y furanos
<b>Fabricación de productos a base de minerales no metálicos</b>	Fabricación de productos de hule	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de cemento y productos a base de cemento en plantas integradas	PCB, HCB, dioxinas y furanos
<b>Metálicas básicas</b>	Fabricación de concreto	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Industria básica del hierro y del acero	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de productos de hierro y acero	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Industria básica del aluminio	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fundición y refinación de cobre, metales preciosos y de otros metales no ferrosos	PCB, HCB, dioxinas y furanos
<b>Fabricación de accesorios y aparatos electrónicos</b>	Moldeo por fundición de piezas metálicas	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de componentes electrónicos	PCB, HCB, dioxinas y furanos
<b>Equipo de transporte</b>	Fabricación de automóviles y camiones	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de partes para vehículos automotores	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de equipo aeroespacial	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de equipo ferroviario	PCB, HCB, dioxinas y furanos
	Fabricación de embarcaciones	PCB, HCB, dioxinas y furanos

#### 4.3.4. Parámetros de priorización

##### 4.3.4.1. Nivel de marginación.

Una metodología de identificación de sitios contaminados es importante hacer notar que además de los riesgos físicos, químicos y biológicos que existen circunscritos en un área impactada, existen riesgos sociales que aumentan la vulnerabilidad, disminuyendo la

capacidad de respuesta de los individuos ante las amenazas. A este respecto, el nivel de marginación puede definir algunos tipos de problemas sociales que se presentan en los sitios.

Las personas que viven en países en vías de desarrollo presentan un especial riesgo de exposición a COPs debido al inadecuado control de sus legislaciones, desconocimiento del manejo de sustancias, la injusticia ambiental que se presenta en estos sitios, entre otros [15].

Los factores sociales y ambientales inciden simultánea y desfavorablemente sobre la salud de grupos particularmente vulnerables [16]. Se ha identificado mayores riesgos a la salud en comunidades con altos niveles de pobreza que adicionado a exposiciones ambientales y ocupacionales, se encuentran expuestas a otros riesgos que surgen de prácticas y conductas que llevan a cabo en el ambiente familiar, como el uso de leña y el tabaquismo [17, 18].

#### **4.3.4.2. Sitios terrestres para la conservación de la biodiversidad**

La planificación de la conservación de la biodiversidad terrestre es fundamental ya que México pertenece a uno de los países llamados mega-diversos. La excepcional biodiversidad de México se expresa en la heterogeneidad de sus paisajes, ecosistemas y numerosas especies que se distribuyen en todo su territorio, albergando 12% de los organismos vivos del planeta. Sin embargo, esta biodiversidad se encuentra altamente amenazada por las altas tasas de deforestación y degradación ambiental. Aunado a esto, el tráfico ilegal de especies, la contaminación y el establecimiento de especies exóticas invasoras incrementan el riesgo de extinción de un gran número de especies. Lo anterior indica que el país enfrenta grandes retos de conservación por lo que sin duda es necesaria una planeación a múltiples escalas para representar todos los elementos de la biodiversidad

#### **4.3.5. Sistemas de información geográfica para la identificación de SPC**

Para la implementación del Sistema de Información Geográfico se requirieron bases de datos geo-referenciados que incluyeron la localización de puntos en coordenadas geográficas (nivel país) y polígonos (nivel estado o municipio), la información de localización de los sitios, información técnica y las características de los sitios. Nuestro concepto de construcción del SIG, para la implementación de los puntos de identificación de sitios potencialmente contaminados se realizó con base en estado-país. No obstante se recomienda que sea por municipio-estado-país.

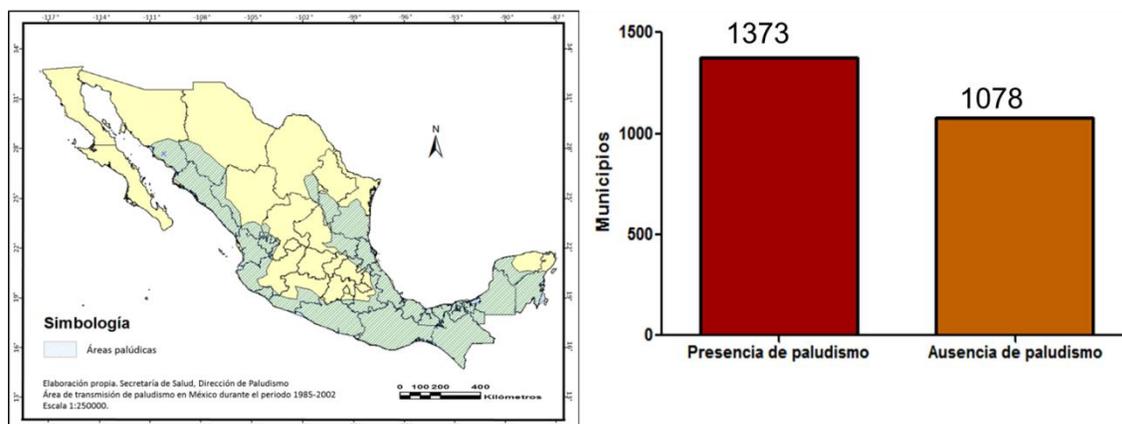
#### 4.4. Resultados y discusión.

Posterior a compilar la información concerniente a todas las actividades que podrían considerarse como fuentes potenciales de contaminación de COPs, se aplicaron sistemas de información geográfica para georreferenciarlas en un mapa y así establecer mediante parámetros de priorización áreas y población de alto riesgo.

Con respecto a las áreas palúdicas, aproximadamente el 58 % del territorio corresponde a zonas potencialmente palúdicas y el 33 % de la población habita en estas zonas [19]. Esto indica el alto riesgo de exposición a DDT o sus metabolitos en este tipo de zonas.

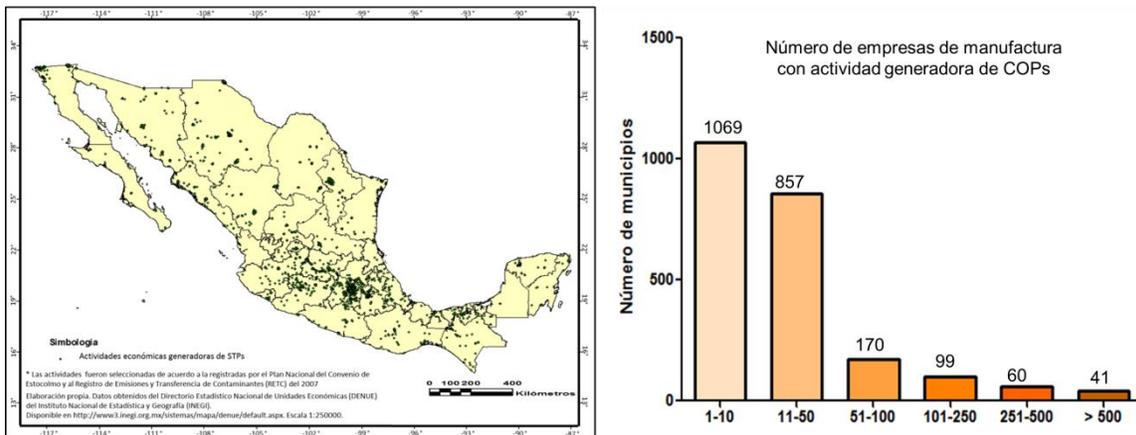
La identificación de este tipo de sitios se realizó de acuerdo a los datos de la Secretaría de Salud, Dirección de Paludismo y se trabajó tanto con la información histórica como con los datos actuales [19], los resultados se representan en la **Figura 4.1**.

**Figura 4.1.** Zonas de paludismo en México



En la **Figura 4.2** se presentan los resultados de las industrias manufactureras generadoras de COPs, para la construcción del mapa fueron necesarios la información de la de Cámara Nacional de la Industria de Transformación (CANACINTRA) [10], el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) [11] y el Directorio Estadístico Nacional de Unidades Económicas[11].

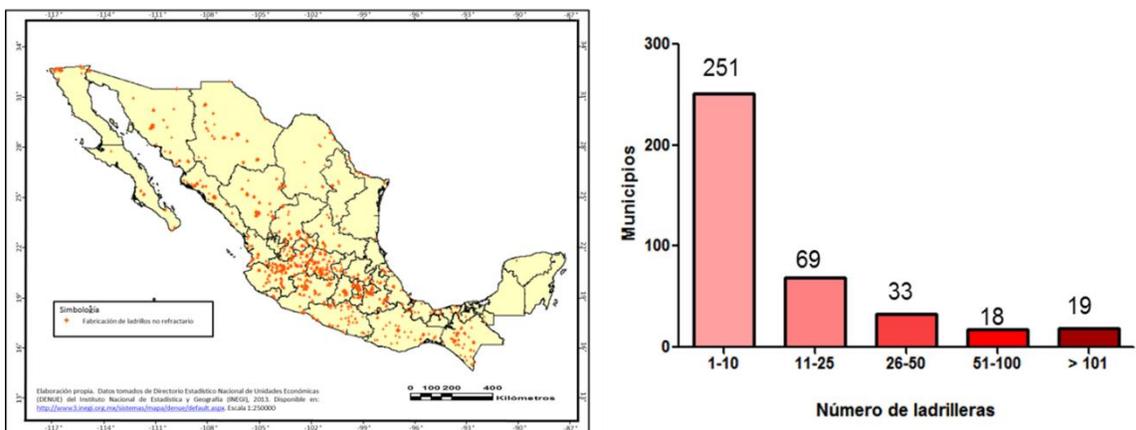
**Figura 4.2.** Zonas industriales generadoras de COPs.



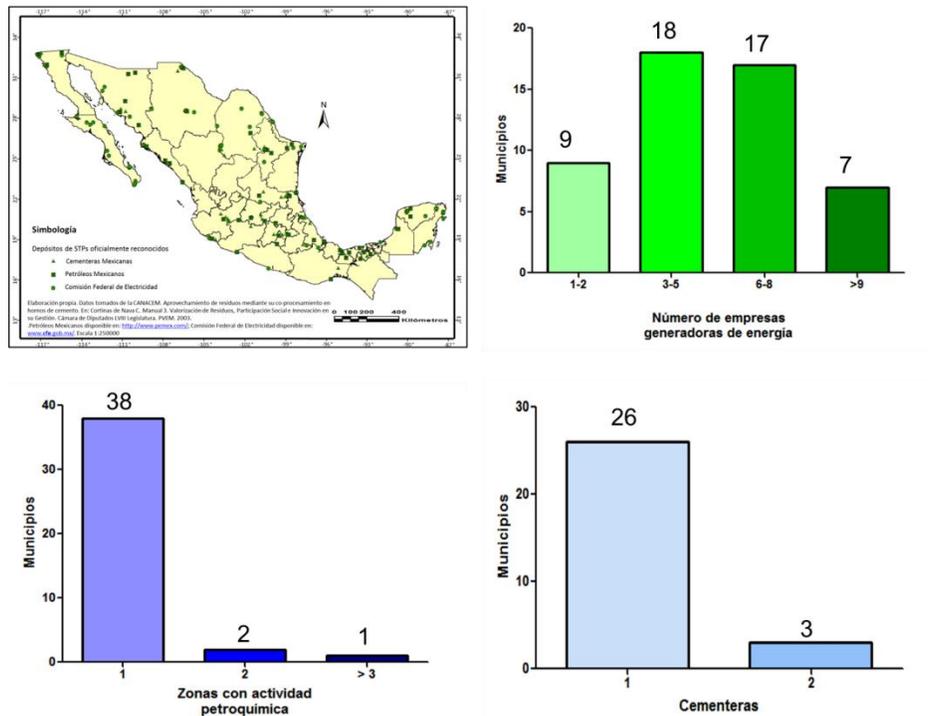
La **Figura 4.3**, muestra la ubicación de las ladrilleras en México, al momento de la investigación solo se contó con el censo general de ladrilleras por estado en 2007 realizado con base a Unidades Económicas [20].

En la **Figura 4.4** muestra la referencia de las áreas de petróleos mexicanos incluyendo PEMEX petroquímica, gas y refinación (disponible en: ([www.pemex.com/index.cfm?action=mapa](http://www.pemex.com/index.cfm?action=mapa)), [Comisión Federal de Electricidad \(termoeléctricas de disel, turbogas y carboeléctricas construidas en el período 1960-2004\)](http://www.cfe.gob.mx/) (<http://www.cfe.gob.mx/>) y hornos cementeros [21]. En cuanto a los rellenos sanitarios al momento de realizar la investigación no se encontró información disponible, excepto los señalados en el PNI [8]

**Figura 4.3.** Zonas ladrilleras de México



**Figura 4.4.** Presencia de depósitos potenciales de COPs en México



Con respecto a los parámetros de priorización se tomaron en cuenta el nivel de marginación y los sitios con prioridades de conservación de la biodiversidad. Se dividieron en 5 clases prioridad 1 a la 5, la variación fue con respecto al número de actividades potencialmente contaminantes entre 4 y 7 y de 1 a 3 con respecto al grado de marginación (muy alta, alta, muy alta-alta y medio-baja-muy baja) (Tabla 4.2).

**Tabla 4.2.** Categorías de priorización de SPC con COPs

Número de actividades potencialmente contaminantes (# APCs)	Grado de marginación	Color indicador
4-7	Muy alto	<b>Rojo</b>
4-7	Alto	<b>Naranja</b>
4-7	M/B/MB	<b>Amarillo</b>
1-3	Muy alto-Alto	<b>Verde claro</b>
1-3	M/B/MB	<b>Verde</b>

M/B/MB: medio, bajo y muy bajo

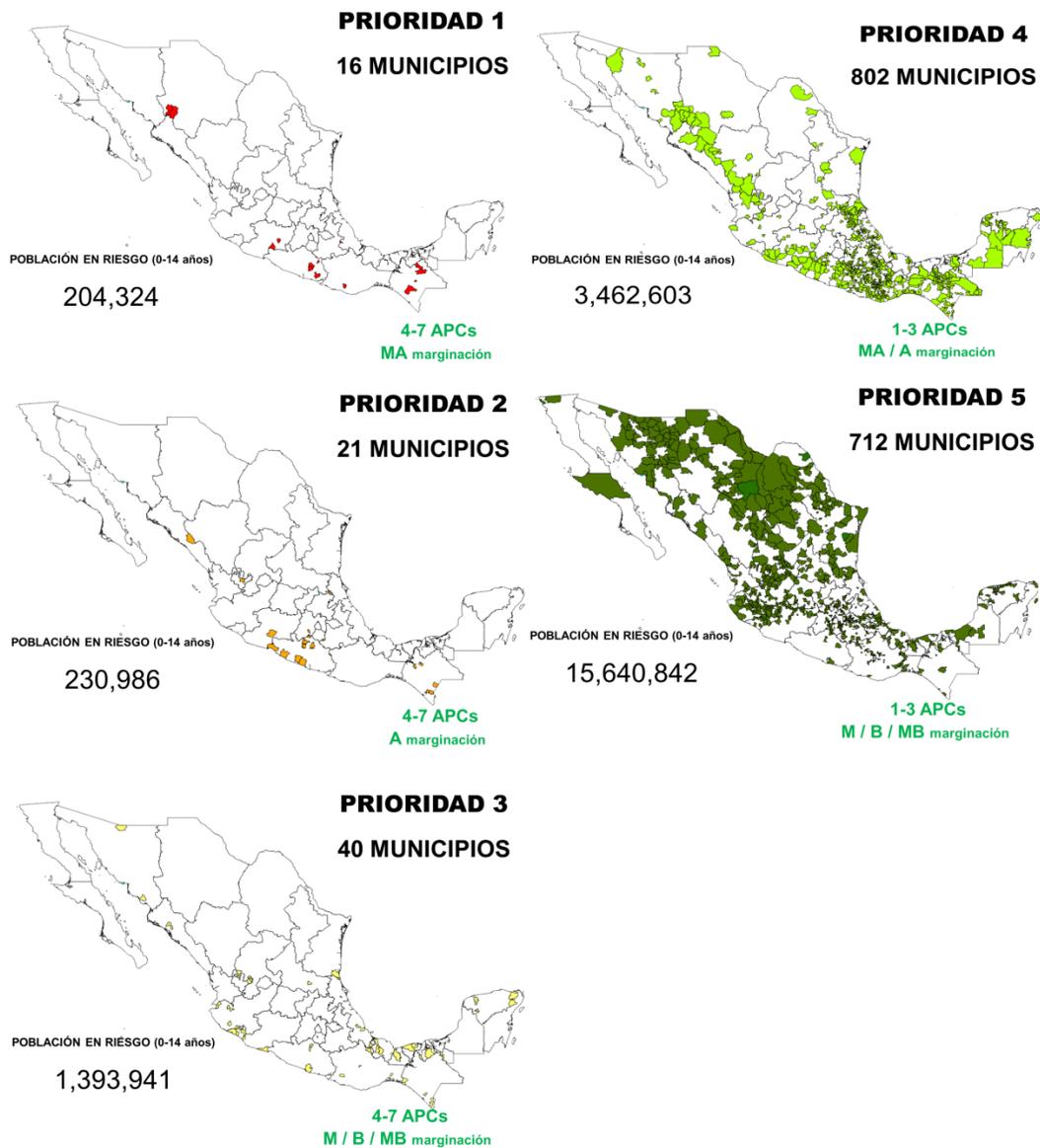
Como parte de la metodología, se realizó una estimación de la población en riesgo de exposición para cada municipio, lo que indica es el número de personas probable que hayan entrado regularmente en contacto con el contaminante en un medio ambiental pertinente.

En la **Figura 4.5** se presentan los municipios categorizados en 5 prioridades, como se observa 77 municipios se encuentran las primeras tres categorías y la población infantil en riesgo asciende aproximadamente a 2 millones, por otra parte, 1514 municipios se encuentran la categoría 4 y 5, de los cuales aproximadamente 19 millones de niños se encuentran en riesgo ante la exposición a COPs. Estimamos que más de 21 millones de niños se encuentran en riesgo, comparando con otros estudios realizados en la India, Indonesia y Filipinas, estiman alrededor de 9 millones de personas en riesgo de exposición a ocho contaminantes industriales de 373 sitios industriales, resultando en más de 800000 discapacidades por año de vida (DALYs) [Pitsaki et al., 2014; Benzama, 2008]. Esta estimación representa una carga de enfermedades del 0.22 % del total de todas las causas en estos 3 países. Si bien nuestro modelo presenta fallos por la sobreestimación de la población susceptible debido al enfoque de identificación a nivel municipal, esto representa una primera aproximación al problema de los sitios contaminados en México, por otro lado, en términos de riesgo, (probabilidad de que un efecto adverso ocurra por exposición a una amenaza), en población vulnerable debemos asumir el máximo riesgo y con la aplicación del principio precautorio.

Tomando en cuenta el enfoque limitado de este proyecto y entendiendo que en el ambiente la exposición es a mezcla de contaminantes nosotros estimamos que solo para COPs, de los 2457 municipios en México, al menos 1591 municipios presentan al menos un SPC.

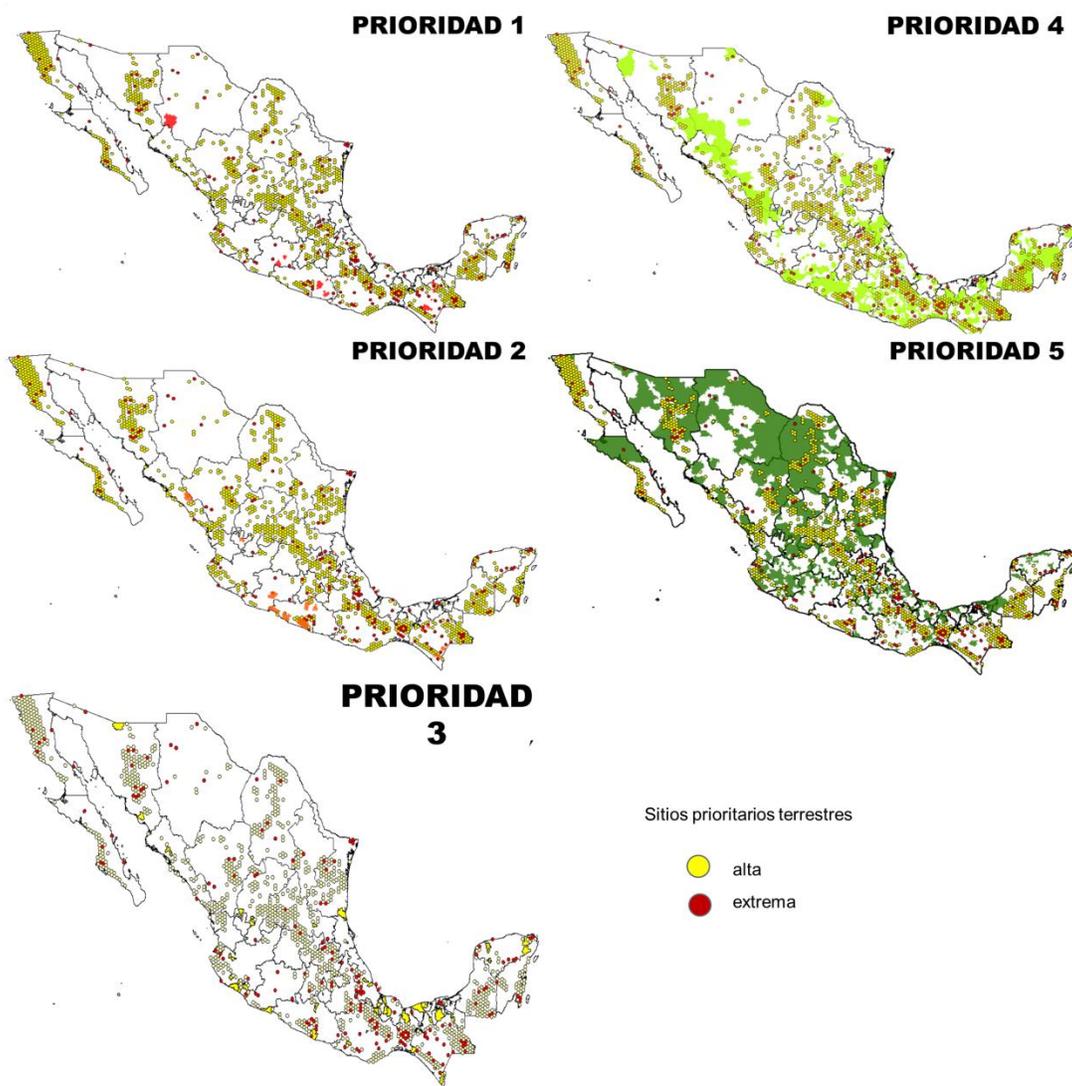
La **Figura 4.6** presenta los mapas de vulnerabilidad evaluando áreas con sitios prioritarios terrestres para la conservación de la biodiversidad, como se muestra en la figura, la identificación de SPC se encuentran cercanos a centros poblacionales con mayor cantidad de industrias y menor vulnerabilidad de la población. Esto ocurre frecuentemente ocurre en zonas donde la poblaciones densas. Esta situación es producida por el rápido crecimiento poblacional y el fallo en planes de regulación urbano como consecuencia de permitir el uso de suelo el uso cerca de áreas protegidas.

**Figura 4.5.** Sitios potencialmente contaminados con COPs en México.



La gestión de los sitios contaminados a escala regional es mucho más compleja de lo que a escala de sitio específico debido a la multiplicidad de fuentes de liberación de los factores de estrés, la multiplicidad de los hábitats en que los receptores residen y la multiplicidad de criterios de valoración.

**Figura 4.6.** Sitios potencialmente contaminados con COPs en México y sitios prioritarios para la conservación de la biodiversidad.



Es importante entender por qué es necesario un enfoque, sitio por sitio para evaluar el riesgo, que tiene en cuenta las características medioambientales individuales de los suelos y las actividades humanas. Cada sitio tiene un perfil de riesgo único, una química única y una historia única. Mientras que la contaminación no significa necesariamente un desastre, sólo la investigación sitio sobre una base de caso por caso puede ofrecer la paz de la mente

## 4.5 Referencias

- [1] Landrigan Pj, Suk Wa, and Amler Rw, "Chemical wastes, children's health, and the Superfund Basic Research Program," *Environ Health Perspect*, vol. 107, pp. 423-427, 1999.
- [2] Environmental Agency Protection, "Superfund-National Priorities List (NPL)," <http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/index.htm>, 2014
- [3] Díaz-Barriga F, "Metodología de identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados," 1999
- [4] Duce Ra, and Hoffman GI, "Atmospheric vanadium transport to the ocean. ," *Atmos. Environ.*, vol. 10, pp. 989-996, 1976.
- [5] Tsai Jh, Being-Hwa P, Ding-Zang L, and Lee Cc, "PAH characteristics and genotoxicity in the ambient air of a petrochemical industry complex. ," *Environ. Int.* , vol. 21, pp. 47-56, 1995.
- [6] Kuo Hw, Lo li, Chan Cc, Lai Js, and Jd Wang, "Volatile organic compounds in water near petrochemical factories in Taiwan.," *Chemosphere*, vol. 33, no. 913-920, 1996.
- [7] E. Cetin, M. Odabasi, and R. Seyfioglu, "Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery," *Sci Total Environ*, vol. 312, no. 1-3, pp. 103-12, Aug 1, 2003.
- [8] Plan Nacional De Implementación Del Convenio De Estocolmo, "Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo ", [www.pni-mexico.org](http://www.pni-mexico.org), 2007
- [9] Semarnat, "Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes," <http://app1.semarnat.gob.mx/retc/retc09pre/retc09/index.php>., 2009
- [10] Cámara Nacional De La Industria De La Transformación (Canacintra), "Sectores industriales," <http://www.canacintra.org.mx/sectores/>, 2013
- [11] Instituto Nacional De Estadística Y Geografía (Inegi). "Directorio Estadístico Nacional de Unidades Económicas (DENUE) " May, 2014; <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mapa/denue/default.aspx> .
- [12] Comisión Federal Para La Protección Contra Riesgos Sanitarios (Cofepris), "Primer Diagnóstico Nacional de Salud Ambiental y Ocupacional," [www.cofepris.gob.mx/bv/libros/l31.pdf](http://www.cofepris.gob.mx/bv/libros/l31.pdf)., 2002
- [13] Secretaría De Medio Ambiente Y Recursos Naturales, "Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo," [http://siscop.inecc.gob.mx/novedades/pni\\_mexico.pdf](http://siscop.inecc.gob.mx/novedades/pni_mexico.pdf), 2007
- [14] Secretaria De Salud- Secretaria De Prevención Y Promoción De La Salud, "Programa de Acción Específico 2007-2012. Paludismo," 2010
- [15] J. P. Arrebola, E. Mutch, M. Rivero, A. Choque, S. Silvestre, N. Olea, R. Ocana-Riola, and L. A. Mercado, "Contribution of sociodemographic characteristics, occupation, diet and lifestyle to DDT and DDE concentrations in serum and adipose tissue from a Bolivian cohort," *Environ Int*, vol. 38, no. 1, pp. 54-61, Jan, 2012.

- [16] G. Dominguez-Cortinas, F. Diaz-Barriga, R. I. Martinez-Salinas, P. Cossio, and I. N. Perez-Maldonado, "Exposure to chemical mixtures in Mexican children: high-risk scenarios," *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 20, no. 1, pp. 351-7, Jan, 2013.
- [17] Howard F., Cifuentes E., and González M.I., *Environmental Justice: From Global to Local.*, p.^pp. 16, 2006.
- [18] Arellano E, Camarena L, Von Glascoe C, and Daesslé W, "Health risk perception by exposure to pollutant mixtures: the case of agricultural valleys in Mexicali and San Quintín, Baja California, Mexico," *Rev. Fac. Nac. Salud Pública*, vol. 27, no. 3, pp. 291-301, 2009.
- [19] Secretaria De Salud, "Situación Actual de la Malaria y el uso de DDT en México: Centro Nacional de Salud Ambiental," 2008
- [20] Trejo-Cuevas G, "Problemática ambiental de la actividad de fabricación artesanal de ladrillos. Dirección General de Gestión de la Calidad de Aire y RETC," 2010
- [21] Cortinas-Nava C, "Aprovechamiento de residuos mediante su co-procesamiento en hornos de cemento. Manual 3. Valorización de Residuos, Participación Social e Innovación en su Gestión. ," 2003

## CAPÍTULO V.

### 5. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN INTEGRADORA.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar una herramienta para la identificación y vigilancia ambiental de sitios potencialmente contaminado con sustancias tóxicas persistentes, considerando aspectos de riesgo en salud y con aplicación en los distintos escenarios de vulnerabilidad en nuestro país. Esta metodología pretende ser flexible con la finalidad de adaptarse a las condiciones de los sitios contaminados en el país. Asimismo, es compatible con la respuesta de emergencia y actividades de intervención, por otro lado proporcionará información adecuada sobre el sitio en el proceso de evaluación.

La metodología identificó sitios potencialmente contaminados con COPs, empleando parámetros que indican la presencia incrementada por arriba de lo basal debido a su uso extensivo en el área, por su llegada través del transporte desde un sitio contaminado, o por el mal manejo de los depósitos. Por otro lado, incluyó actividades circunscritas al uso de este tipo de sustancias. Así se logró elegir áreas de alto riesgo. En dichas áreas se verificó el grado de contaminación empleando biomonitoreo humano y en fauna local. La idea de utilizar el biomonitoreo como principio de selección y no el monitoreo ambiental, se fundamentó precisamente en el hecho de la propiedad de las COPs para biomagnificarse. Dos argumentos justificaron nuestro esquema de trabajo.

i) Una **concentración ambiental baja** en realidad puede representar un riesgo en salud al momento de biomagnificarse y por lo tanto resulta más relevante el monitoreo biológico que el ambiental.

ii) Los datos obtenidos del biomonitoreo son un importante apoyo en la evaluación de la exposición en escenarios complejos poco definidos ya que determina íntegramente la exposición, independientemente de la vía (suelo, polvo, sedimentos, alimento, entre otros). Además cumpliendo con lo estipulado en el PNRSC [1] con respecto al tema de la actualización de los métodos analíticos adecuados para la determinación de sustancias y compuestos tóxicos en diferentes matrices de sitios contaminados y su validación se realizó la optimización de metodologías en matrices biológicas para la determinación de COPs que cumplen con las características de calidad y sustentabilidad analítica siendo de menor

costo, disminuyendo la generación de residuos, cantidad de muestra, reactivos y problemas de análisis.

Se identificaron las siguientes áreas en México: maláricas; depósitos de COPs; áreas agrícolas; zonas industriales; vulnerabilidad climática; niveles de marginación; comunidades indígenas; favelas urbanas y sitios con antecedentes de contaminación. La evaluación se realizó en 10 sitios de 4 estados de México (San Luis Potosí, Veracruz, Morelos y Guanajuato). No obstante, la verificación con el biomonitoreo humano se realizó en sitios San Luis Potosí, Morelos y Veracruz. Fueron seleccionados tres comunidades indígenas (Cuatlamayán, Tocoy y Santa María Picula), un sitio con depósitos de residuos peligrosos (San José del Rincón), una zona ladrillera (Tercera Chica), una zona industrial (Industrial San Luis), un sitio petroquímico (Coatzacoalcos) y una zona con material contaminado con PCBs (Alpuyeca).

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que en las zonas potencialmente contaminados por STP existe la exposición en los receptores seleccionados humanos y biota representativa.

Los patrones de exposición resultan ser interesantes ya que presentan diferencias entre los escenarios de riesgo.

En general la exposición en humanos en las zonas indígenas de Cuatlamayán, Santa María Picula y Tocoy como era de esperarse presentan patrones similares. En la comunidad de Santa María Picula, se encontró exposición a  $\gamma$ -HCH,  $\beta$ - HCH y  $\delta$ - HCH en el 100 y 16.6 % de la población, por otro lado se cuantificaron niveles de DDE, HCB y los productos de endosulfán en el 100 % de la población. Otros plaguicidas organoclorados como atrazina, DDD, aldrín, y DDT, se registraron entre el 2.7 y 22.2 % de los niños.

En Cuatlamayán, se detectaron HCB,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, sulfato de endosulfán y DDE en el 100% de la población. En Tocoy presentan el mismo grado de exposición, no obstante se logró identificar el  $\delta$ -HCH en el 100 % de la población. No se registraron niveles detectables de PCBs.

En patrón del grado de exposición en los sitios indígenas corresponde a DDE >HCB > $\Sigma$ -Endosulfán > isómeros de HCH.

El DDT fue utilizado en México con fines de maximizar la producción agrícola y principalmente para el control de enfermedades transmitidas por vectores.

Aproximadamente el 58 % del territorio corresponde a zonas potencialmente palúdicas y el 33 % de la población habita en estas zonas [2]. Esto indica el alto riesgo de exposición a DDT o sus metabolitos en este tipo de zonas. La presencia del metabolito del DDT (DDE), podría estar asociada en los sitios de estudio con las campañas de control de vectores realizadas en estas zonas indígenas.

La ruta principal de liberación del endosulfán al ambiente es su uso como plaguicida, entrando directamente a la atmósfera a través de su aplicación por aspersión. Recientemente ha sido incorporado como COP por el convenio de Estocolmo (2011), sin embargo se usará hasta que se agoten las reservas del insecticida. Existe solo una referencia similar a nuestro estudio en México realizado en Sonora, en el cual muestra la exposición a endosulfán en niños, las concentraciones promedio que reportó de endosulfán fueron de 0.25 ng/mL sin embargo no indican que producto fue evaluada [3].

El patrón general de distribución de los isómeros del HCH en SMP fue  $\beta$ -HCH  $>$   $\gamma$ -HCH  $>$   $\delta$ -HCH. De acuerdo a la literatura, los patrones general en mamíferos, aves y peces es  $\beta$ -HCH  $>$   $\alpha$ -HCH  $>$   $\gamma$ -HCH; está determinado principalmente por la persistencia del compuesto, la ruta de exposición, el metabolismo de la especie y la posición trófica [4]. Por otro lado concuerda con los datos del biomonitoreo sugieren exposición a la formulación de grado técnico ( $\alpha$ -HCH, 60-70%,  $\beta$ -HCH, 5-12%,  $\delta$ -HCH 6-10 % y  $\gamma$ -HCH 10-15%) [4, 5].

Resultan interesantes los niveles y el porcentaje alto de HCB encontrado en las comunidades de estudio. El HCB proviene de una gran cantidad de fuente, en el pasado fue utilizado como plaguicidas, no obstante, dentro de las fuentes actuales encontramos que puede provenir de varios procesos manufactureros que ocupen cloro. Al igual que las dioxinas, furanos el HCB se forman en la mayoría de los sistemas de combustión. En las comunidades indígenas estudiadas, refieren prácticas de quema de biomasa para la cocción de alimentos y quema de basura. El promedio de cloro contenido en una madera es alrededor de 110 ppm [6]. Otro tipo de biomasa como el pasto y hojas, se han reportado que contienen hasta 4685 ppm [6]. Datos experimentales sobre la emisión de HCB a partir de la quema de madera y otro tipo de biomasa señalan una producción de  $6.0 \times 10^{-11}$  kg de HCB/kg de madera.

En el caso de la zona ladrillera de Tercera chica, se encontró exposición a  $\gamma$ -HCH,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, sulfato de endosulfán y HCB en el 100 % de la población y la atrazina en el 7.5 %, asimismo cuantificamos niveles mayores al límite de detección de los congéneres de PCBs 101; 99; 118; 138; 128 entre el 100 % y del PCB 105; en el 5%.

En San José del Rincón, Mexquitic, se encuentra el primer confinamiento de residuos peligrosos en México, se encontró exposición en el 100 % de las muestras a HCB, 52% a atrazina y 5.2% a los productos de endosulfán.

En la localidad de Mundo Nuevo, se encuentra una importante zona petroquímica, se encontró exposición a  $\delta$ -HCH, Endosulfán, DDE y HCB en el 100, 95 y 95 % de la población.

La exposición a PCBs ocurrió en todos los sitios con actividad industrial (Mexquitic, Tercera Chica, Industrial San Luis, Coatzacoalcos y Alpuyecá). El porcentaje de exposición para todos los congéneres cuantificados se encuentra entre el 85 y 100 %. El PCB 28 solo fue cuantificado en Industrial San Luis (789.6 ng/g de lípido (231.1-1624.0 ng/g de lípido)). El PCB 99 se reporta en San José del Rincón, Tercera Chica, Mundo Nuevo, el mayor grado de exposición se encontró en San José del Rincón con una mediana de 452.3 ng/g de lípido (191.9-3247.0 ng/g de lípido). El PCB 101, se registró en todos los sitios, la concentración más elevada fue en Alpuyecá con una mediana de 322.5 ng/g de lípido (185.7-560.1 ng/g de lípido). El PCB 105 fue cuantificado en Alpuyecá, Mundo Nuevo y San José del Rincón. Los niveles encontrados de PCB 118 correspondieron a en orden de descendente fue Mundo Nuevo, Tercera Chica y San José del Rincón. El PCB 128 solo fue reportado en Mundo Nuevo con una mediana de 271.7 ng/g de lípido (123.3-1022.0 ng/g de lípido) y para el PCB 138 en San José del Rincón y Tercera Chica con mediana de 181.8 ng/g de lípido (132.2-403.9 ng/g de lípido). Por último el PCB 187 se registró solo en SJR con valores de 121.6 ng/g de lípido (84.9-272.5 ng/g de lípido).

Un análisis de similitud (ANOSIM, Clarke 1993) seguido de comparación por pares fue utilizado para investigar las diferencias entre las mezclas de los contaminantes contenidos en la población infantil de los sitios. Este análisis toma en cuenta todas las concentraciones detectadas de los contaminantes y muestra la diferencia entre los sitios y que tipo de contaminantes influyen. Los valores de ANOSIM se encuentran representados por un valor "R" en donde mientras más cercano sea a +1 indica que existe una clara diferencia en el

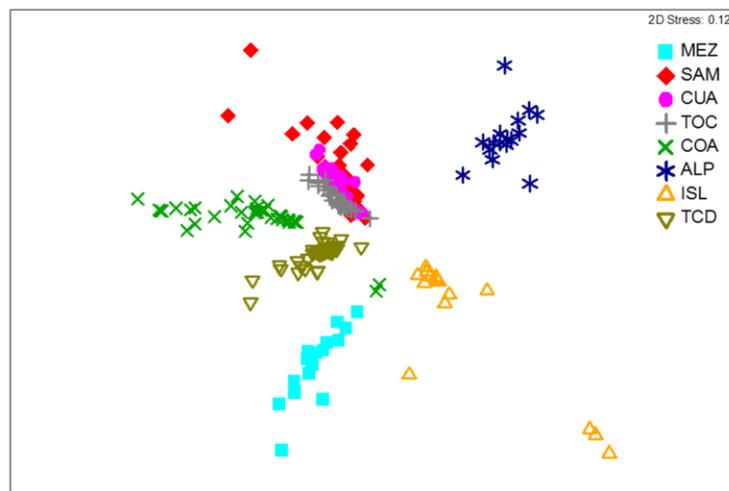
conjunto de patrones de exposición; por el contrario, un valor cercano a cero la distribución de los patrones son similares. Una vez identificadas las diferencias, el porcentaje de similitud (SIMPER) fue utilizado para identificar cuales contaminantes contribuyen de manera importante en las diferencias observadas. Se construyó un mapa de escalamiento multidimensional no métrico con base a distancias euclidianas (nMDS), para agrupar los patrones de las concentraciones de POPs en tejido. El análisis multivariado fue realizado con el software PRIMER V.6.1.15 (Primer-E Ltd, UK). El nivel de significancia de ANOSIM "R" fue calculado por análisis por permutaciones y fue considerado estadísticamente significativo a  $p < 0.05$ .

Se realizó un gráfico de escalamiento multidimensional no métrico (nMDS) para agrupar los patrones de las concentraciones de POPs en los niños (**Figura 1**). Se observa que existe una clara agrupación de las concentraciones por escenarios de riesgo. Como se observa en el gráfico, los valores de concentraciones en niños indígenas (Santa María Picula, Cuatlamayán y Tocooy) se encuentran prácticamente solapados, esto indica que existe baja diferencia entre estos sitios. En cuanto a los demás sitios podemos observar cierto grado de diferencias debido a que se encuentran delimitados en el espacio del gráfico, para calcular el grado de disimilitud se realizó la prueba ANOSIM y SIMPER para evaluar el porcentaje de esta diferencia.

En el biomonitoreo de sapos, se encontraron otros patrones de exposición, esto indica que probablemente integre otras rutas de los contaminantes.

Se encontró exposición a DDT en casi todos los sitios a excepción de ALP, de igual forma se reporta exposición a DDE y DDD, el sitio con mayor nivel de exposición a DDE correspondió a SMP con una mediana 1579 ng/g de lípido (778.0-2100.0 g de lípido) y para DDD en Mundo Nuevo (408.3 ng/ g de lípido (166.9-582.3 ng/ g de lípido)), esto sugiere la habilidad de metabolizar el compuesto original a DDE y DDD o de una gran exposición a estos metabolitos debido a las diferencias de absorción en el intestino. Varios estudios de anfibios, especialmente los anúridos, han mostrado gran capacidad de acumular altos niveles de DDT y sus metabolitos, cabe señalar que las proporciones de DDE y DDD son generalmente más altas que el compuesto original [7, 8].

**Figura 5.1.** nMDS de la distribución de la carga corporal de COPs en niños por sitio de estudio



Cuatlamayán (CUA), Toco y (TOC), Santa María Picula (SAM), Tercera chica (TC), Col. Industrial San Luis (IND), Rincón de San José (MEZ), Mundo Nuevo (COA) y Alpuyeca (ALP).

Fueron evaluados todos los isómeros de HCH ( $-\alpha$ ,  $-\beta$ ,  $-\gamma$ ,  $-\delta$ ). Las concentraciones más altas del isómero  $\alpha$ -HCH fueron obtenidas en las muestras de Toco y con una mediana de 932.2 ng/ g de lípido (376.0-1797.0 ng/ g de lípido). Por otro lado el isómero  $\beta$ -HCH se reportó en el 100 % de las muestras de CUA con una mediana de 33.5 ng/ g de lípido (13.4-55.9 ng/ g de lípido). El lindano (isómero  $\gamma$ -HCH), la concentración más alta fue en Mundo Nuevo con una mediana de 19.1 ng/ g de lípido (11.2-26.4 ng/ g de lípido).

Los patrones de exposición son diferentes sin embargo en zonas como Cuatlamayán se logró observar un patrón de exposición de  $\alpha$ -HCH >  $\beta$ -HCH >  $\delta$ -HCH >  $\gamma$ -HCH. Acorde a la literatura, los patrones de distribución en invertebrados (mamíferos, aves y peces) los patrones para el HCH son  $\beta$ -HCH >  $\alpha$ -HCH >  $\gamma$ -HCH; este patrón se encuentra determinado por la persistencia, ruta de exposición, metabolismo de la especie y nivel trófico [4]. Los datos del biomonitoreo sugieren exposición a la formulación de grado técnico ( $\alpha$ -HCH, 60-70%,  $\beta$ -HCH, 5-12%,  $\delta$ -HCH 6-10 % y  $\gamma$ -HCH 10-15%) [4, 5].

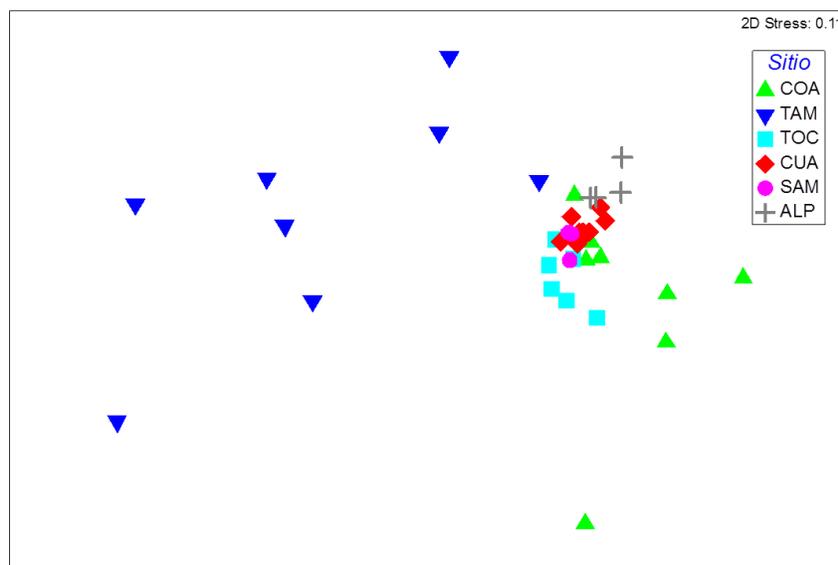
Por otro lado, se encontró exposición a HCB en Mundo Nuevo, Tamuín y Cuatlamayán. El HCB proviene de una gran cantidad de fuentes, en el pasado fue utilizado como plaguicidas, no obstante, dentro de las fuentes actuales encontramos que puede provenir de varios procesos manufactureros que ocupen cloro. Por otro lado, se ha reportado como un

producto de combustión incompleta donde está presente el cloro. Este compuesto es más volátil al generarse en proceso de combustión incompleta. El sapo gigante ha sido utilizado como un biomonitor de contaminantes atmosféricos debido a su desarrollada capacidad de respirar por vía pulmonar y cutánea, esto podría presentar mayor grado de exposición a los contaminantes de este tipo.

El análisis de endosulfán mostró exposición en sapos de Mundo Nuevo, Tamuín y Tocooy, no obstante el metabolito sulfato de endosulfán se encontró en el 100% de las muestras de Mundo Nuevo y la concentración más elevada con una mediana de 31.7 ng/ g de lípido (8.0-83.9 ng/ g de lípido). Aldrín, Heptaclor y Heptaclor epóxido solo fue encontrado en Mundo Nuevo. La atrazina es considerada como nuevo COP se encontró exposición en casi todos los sitios a excepción de Santa María Picula.

En la comunidad de Tamuín, detectamos siete congéneres PCB tipo dioxina 105, 118, 128, 156, 170, 180 y 183 y siete congéneres PCB no tipo dioxina. Los congéneres de PCB tipo dioxina, se encuentra considerados que actúan de manera similar para producir el efecto tóxico. Esto resulta de la interacción con el receptor de arilo. Las diferencias de exposición plantean la cuestión qué mezcla de Aroclor era la fuente de contaminación.

**Figura 5.2.** nMDS de la distribución de contaminantes en sapo gigante (*Rhinella marina*) por sitio de estudio



COA: Coatzacoalcos Veracruz; TAM: Tamuín, S.L.P.; TOC: Tocooy, S.L.P.; CUA: Cuatlamayán, S.L.P.; SAM: Santa María Picula, S.L.P.; ALP: Alpuyecá, Morelos.

En la **Figura 5.2** se presenta un gráfico de escalamiento multidimensional no métrico (nMDS) para agrupar los patrones de las concentraciones de POPs de los sapos. El diagrama muestra claramente agrupaciones de las muestras, lo cual sugiere diferencias significativas entre algunos sitios (ANOSIM global R=0.378, p>0.001).

La exposición a COPs mostrada en los sitios de estudio en los receptores ecológicos y humanos, sugiere que este tipo de sustancias se encuentran circulando en el medio ambiente. En la **Tabla 5.1** se presenta los compuestos detectados presentan ambos receptores, los sitios que concuerdan con la evaluación en humano y sapo gigante son, Mundo Nuevo, Toco, Cuatlamayán, Santa María Picula y Alpuyec. Los compuestos básicamente son  $\delta$ -HCH, endosulfán, DDE, DDD y HCB.

Como se explica en párrafos anteriores, es probable que estos compuestos compartan las mismas rutas de exposición para ambos receptores, no obstante, esta hipótesis se debe comprobar con un mayor número de análisis de especies de *Rhinella marina*.

**Tabla 5.1.** Compuestos detectados en humanos y en sapo gigante (*Rhinella marina*).

		Humano				
		COA	TOC	CUA	SAM	ALP
Sapo gigante ( <i>Rhinella marina</i> )	COA	$\delta$ -HCH, $\alpha$ -, $\beta$ -, sulfato de endosulfán, DDE, DDD, HCB				
	TOC		$\delta$ -HCH, $\alpha$ -, $\beta$ -, sulfato de endosulfán, DDE			
	CUA			DDE, HCB		
	SAM				$\beta$ -, $\delta$ -HCH,	
	ALP					$\beta$ -HCH

COA: Coatzacoalcos Veracruz; TAM: Tamuín, S.L.P.; TOC: Toco, S.L.P.; CUA: Cuatlamayán, S.L.P.; SAM: Santa María Picula, S.L.P.; ALP: Alpuyec, Morelos.

En la **Tabla 5.2** se presenta los compuestos detectados en humanos diferentes a los del sapo gigante, Los patrones resultan ser interesantes, en Mundo Nuevo, la diferencia se encuentra en los congéneres de PCBs, cabe mencionar que los compuestos detectados se caracterizan por ser algunos de los más persistentes en el ambiente y por absorberse en mayor proporción en los organismo.

En Toco y la diferencia en el patrón solo fue el HCB, en Cuatlamayán los compuestos de endosulfán, en Santa María Picula endosulfán y HCB y por último en Alpu yeca, los PCBs 101 y 105, DDT, y  $\beta$ -Endosulfán.

**Tabla 5.2.** Patrón de exposición detectado en humanos diferentes a los del sapo gigante (*Rhinella marina*).

	Compuestos
COA	PCB 99, 101, 105, 118, 128
TOC	HCB
CUA	$\alpha$ -, $\beta$ -, sulfato de endosulfán
SAM	$\alpha$ -, $\beta$ -, sulfato de endosulfán, HCB
ALP	$\beta$ -Endosulfan, DDT, PCB 101, 105

COA: Coatzacoalcos Veracruz; TAM: Tamuín, S.L.P.; TOC; Toco y, S.L.P.; CUA: Cuatlamayán, S.L.P.; SAM: Santa María Picula, S.L.P.; ALP: Alpu yeca, Morelos.

Los patrones encontrados en sapo gigante no detectados en humanos, son principalmente plaguicidas organoclorados, en sapo se logró cuantificar los cuatro isómeros de HCH  $\alpha$ -HCH >  $\beta$ -HCH >  $\delta$ -HCH >  $\gamma$ -HCH. Acorde a la literatura, estos patrones son similares a los encontrados en la presentación comercial del lindano ( $\beta$ -HCH >  $\alpha$ -HCH >  $\gamma$ -HCH;  $\gamma$ -HCH). Se identificó en Mundo Nuevo algunos los plaguicida heptaclor y aldrín y en sitios con actividad agrícola el herbicida atrazina (Mundo Nuevo, Toco y, Cuatlamayán y Alpu yeca).

Un punto importante es que de manera general el sapo gigante logró identificar más compuestos que los humanos, prácticamente identificó los 29 compuestos analizados distribuidos en los distintos sitios, mientras que los humanos se logró identificar 16 compuestos.

Los humanos y el sapo gigante pueden compartir algunas rutas de exposición, ambos son omnívoros, y están en contacto con rutas de exposición ambientales (aire, agua, suelo y sedimento), por otro lado las mismas áreas tanto de recreación y vivienda. Los anfibios son el eslabón entre los ecosistemas acuáticos y terrestres; a la vez que se ubican entre los eslabones intermedios de las cadenas tróficas. No obstante, se requiere de mayor investigación para comprobar esta hipótesis con un mayor número de muestras.

Los sitios contaminados por COPs es una urgente necesidad de estudio en América latina. El biomonitoreo puede ser empleado para apoyar la evaluación de la exposición en

escenarios complejos poco definidos ya que determina íntegramente la exposición, independientemente de la vía (suelo, semillas, sedimentos, leche humana, entre otros).

La metodología de identificación de riesgos desarrollada en esta investigación permite profundizar en el conocimiento de las condiciones ambientales actuales en una región, ubicando las áreas de mayor riesgo en México. Esta herramienta es una estrategia de prevención de daños a la salud y al ambiente por exposición COPs, el objetivo a mediano plazo es desarrollar la planificación de sitios potencialmente contaminados con COPs con base a los indicadores propuestos.

**Tabla 5.3.** Compuestos detectados en Sapo gigante (*Rhinella marina*) diferentes al humano.

	Compuestos
COA	$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HCH, Heptaclor, Atrazina, Aldrín, PCB 25, 52
TOC	$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HCH, Heptaclor, DDD, DDT, Atrazina
CUA	$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ -HCH, DDD, DDT, Atrazina
SAM	$\alpha$ -HCH, DDD, DDT
ALP	$\alpha$ -, $\gamma$ -HCH, Atrazina, HCB

COA:

Coatzacoalcos Veracruz; TAM: Tamuín, S.L.P.; TOC; Tocoay, S.L.P.; CUA: Cuatlamayán, S.L.P.; SAM: Santa María Picula, S.L.P.; ALP: Alpuyecá, Morelos.

México asumió el compromiso de profundizar en el conocimiento de estas sustancias a través del desarrollo de investigaciones y monitoreos, encaminados a dos aspectos centrales: la reducción y eliminación ambiental de estos compuestos; y la evaluación de los riesgos y efectos adversos en los ecosistemas y en la salud humana.

En este contexto este trabajo presentó las siguientes fortalezas: i) determinó la exposición en humanos y biota de distintos escenarios de riesgo; ii) promueve el desarrollo de capacidades analíticas para la evaluación de COPs en receptores humanos y ecológicos más eficientes, cabe señalar que estas metodologías han empezado a ser implementadas en otros países de América latina (Anexo II) y iii) incrementa la comparabilidad, confiabilidad, relevancia y disponibilidad de la información.

Este estudio ofrece una línea base sobre el estado de la contaminación por STP en diferentes zonas de México en población humana y en las poblaciones silvestres de sapo gigante. El sapo gigante (*Rhinella marina*) puede utilizarse como un buen biomonitor de

POPs por sus características ecológicas, de gran distribución, facilidad de captura, tamaño óptimo para la cuantificación, vías de exposición diversas (suelo, agua, aire, sedimento). Consideramos que se requieren más estudios en las poblaciones de anfibios y el biomonitoreo se debe realizar en otros receptores ecológicos adecuados al ecosistema donde se encuentre el sitio a evaluar. Asimismo, se debe realizar investigaciones sobre el establecimiento de los niveles tóxicos de referencia, la identificación de las posibles rutas de exposición a otros contaminantes en los sistemas acuáticos y terrestres, la evaluación de diversos efectos de relevancia ecológica (ej. genotóxicos, neurotóxicos y endocrinos), con la finalidad de identificar y cuantificar con menor incertidumbre los riesgos asociados en las población humana y en biota en general de los sitios potencialmente contaminados. Por último, establecer un programa de biomonitoreo nacional en sitios contaminados con la finalidad de evaluar los programas de acción para la eliminación de las COPs.

Finalmente, el primer paso de la lista de sitios potencialmente contaminados en México por COPs ha sido desarrollado. Las áreas sensibles históricamente y los sitios sospechosos de contaminación pueden ser identificados. Las áreas de interés pueden ser identificadas y podemos optimizar los recursos de investigación en las zonas más impactadas y con mayor grado de vulnerabilidad tanto para humanos como para los demás seres vivos.

## Referencias

- [1] Plan Nacional De Remediación De Sitios Contaminados (Pnrsc), "Plan Nacional de Remediación de Sitios Contaminados," [http://www.semarnat.gob.mx/programas/documents/programa\\_nacional\\_remediacion\\_sitios.pdf](http://www.semarnat.gob.mx/programas/documents/programa_nacional_remediacion_sitios.pdf), 2008
- [2] Secretaria De Salud, "Situación Actual de la Malaria y el uso de DDT en México: Centro Nacional de Salud Ambiental," 2008
- [3] M. M. Meza-Montenegro, A. I. Valenzuela-Quintanar, J. J. Balderas-Cortes, L. Yanez-Estrada, M. L. Gutierrez-Coronado, A. Cuevas-Robles, and A. J. Gandolfi, "Exposure assessment of organochlorine pesticides, arsenic, and lead in children from the major agricultural areas in Sonora, Mexico," *Arch Environ Contam Toxicol*, vol. 64, no. 3, pp. 519-27, Apr, 2013.
- [4] K. L. Willett, E. M. Ulrich, and R. A. Hites, "Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers," *Environmental Science & Technology*, vol. 32, pp. 2197-2207, 1998.

- [5] U. H. Yim, S. H. Hong, W. J. Shim, and J. R. Oh, "Levels of persistent organochlorine contaminants in fish from Korea and their potential health risk.," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 48, pp. 358-366, 2005.
- [6] Jm Lobert, Keene Wc, Logan Ja, and Yevich R., "Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory.," *J. Geophys. Res.* , vol. 104, pp. 8373-8390, 1999.
- [7] M. B. Jofre, R. I. Anton, and E. Caviedes-Vidal, "Organochlorine contamination in anuran amphibians of an artificial lake in the semiarid midwest of Argentina," *Arch Environ Contam Toxicol*, vol. 55, no. 3, pp. 471-80, Oct, 2008.
- [8] Donaji J. Gonzalez-Mille, Guillermo Espinosa-Reyes, Norma E. Rivero-Pérez, Antonio Trejo-Acevedo, Alma D. Nava-Montes, and César A. Ilizaliturri-Hernández, "Persistent Organochlorine Pollutants (POPs) and DNA Damage in Giant Toads (*Rhinella marina*) from an Industrial Area at Coatzacoalcos, Mexico," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 10.1007/s11270-013-1781-0, pp. 224:1781, 2013.

## Anexos

### Anexo I. Cuestionario de exposición a sustancias tóxicas

#### CUESTIONARIO

Fecha: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ Folio: \_\_\_\_\_

#### Proyecto: "Diseño de una metodología para identificar y evaluar áreas contaminadas con Sustancias Tóxicas Persistentes"

La información proporcionada por usted serán de uso exclusivo para el proyecto. Si usted considera que hay más de 2 opciones de respuesta por favor indíquela. Recuerde no hay respuesta correcta o incorrecta.

**Nombre(s) del niño(a)(s) que participó en el muestreo:** \_\_\_\_\_

**Edad(es):** \_\_\_\_\_

**Localidad, dirección y teléfono:**

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### A. Información general de los Padres de Familia.

1.- Nombre completo del Padre o Tutor. \_\_\_\_\_

2.- Edad: \_\_\_\_\_

3.- Tiempo que lleva viviendo en la localidad:

a) 0 – 5 años. b) 5 – 10 años. c) 10 – 20 años. d) Toda la vida.

Número de embarazos que ha tenido, incluyendo abortos: \_\_\_\_\_

Número de hijos que tiene: \_\_\_\_\_

Edades: \_\_\_\_\_

Sexo: \_\_\_\_\_

¿Sus hijos tienen todas las vacunas de la cartilla? \_\_\_\_\_

¿Cuántos de sus hijos fueron prematuros? \_\_\_\_\_

¿Cuánto peso sus hijos al nacer? \_\_\_\_\_

¿Cuenta con el programa Oportunidades? \_\_\_\_\_

¿Cuenta con piso firme? \_\_\_\_\_

¿Dónde se encuentra ubicado el piso firme? \_\_\_\_\_

#### B. Información de exposición a sustancias.

4.- ¿Su hijo está tomando algún medicamento actualmente? No\_\_\_ Si\_\_\_ Nombre del medicamento: \_\_\_\_\_

5.- ¿Su hijo(a) se encuentra actualmente tomando algún suplemento alimenticio? (Vitaminas, minerales, entre otros): \_\_\_\_\_

6. ¿Qué tipo de enfermedades son las más comunes en sus hijos?

\_\_\_\_\_

¿Su hijo ha tenido hepatitis?\_\_\_\_ ¿Su hijo ha tenido dengue?\_\_\_\_\_

7.- ¿Cuánto tiempo recibió leche materna su hijo(a)?

---

8.- ¿Qué tipo de alimentos de origen animal y vegetal son los que consumen su familia?

---

---

9.- ¿Usted cuenta con parcela o traspatio?\_\_\_\_\_ ¿Qué tipo de alimentos son los que cultivan?\_\_\_\_\_

10.- ¿Estos alimentos son de autoconsumo o para comercio?

---

---

11.- ¿Usted utiliza algún insecticida para combatir plagas en sus cultivos?\_\_\_\_\_  
¿Cuál?

---

12.- ¿Utiliza utensilios de barro vidriado para cocinar o almacenar alimentos?  
Si \_\_\_\_\_. No \_\_\_\_\_.

13.- ¿Qué tipo de agua utiliza en su hogar para beber?

---

14.- ¿Qué tipo de agua utiliza en su hogar para cocinar?

---

15.- ¿Dónde almacena el agua para beber?

---

¿Usted hierve el agua?\_\_\_\_\_

16.- ¿Cómo considera usted la calidad de agua que consume?

---

17.- ¿Ha tenido alguna reacción al utilizar el agua de su comunidad? (alérgica, diarrea, dermatitis, etc.)

---

18.- ¿Qué tan seguido son estas molestias?

---

19.- ¿Algún miembro de la familia fuma?

---

20.- ¿Cuántos cigarros al día acostumbra fumar?\_\_\_\_\_

21.- ¿Algún miembro de la familia consume bebidas alcohólicas?

---

22.- ¿Dónde acostumbra jugar su hijo? (solo sitios cercanos a su casa)

---

23.- ¿Qué tipo de dulces son los que acostumbra comer sus hijos?

---

24.- ¿Acostumbra a lavarse las manos antes de comer?

25.- ¿Ha visto a su hijo(a) alguna vez comer tierra o meterse las manos a la boca?

26.- ¿Ha visto a su hijo(a) alguna vez morder los lápices o alguna otra cosa?

---

27.- ¿Qué tipo de plagas de insectos hay en su casa?

28.- ¿Mencione el nombre de los insecticidas que usa para combatirlos?

---

29.- ¿Con qué frecuencia utiliza estos insecticidas?

---

30.- ¿Cómo desecha los botes de insecticida?

---

31.- ¿Cuántas veces al año fumigan en su casa?\_\_\_\_\_ ¿Sabe usted qué producto usan para fumigar su casa y alrededores?

---

32.- ¿Cómo se ha sentido después de la fumigación?

---

33.- ¿Su hijo a tenido piojos?\_\_\_\_\_ ¿Qué ha utilizado para quitarle los piojos?\_\_\_\_\_

34.- ¿Usted tiene animales de granja?\_\_\_\_\_ ¿Cuáles?\_\_\_\_\_ ¿Qué tipo de enfermedades le ha dado a sus animales?\_\_\_\_\_

¿Qué tratamiento utiliza para curar a sus animales?\_\_\_\_\_

35.- ¿Usted quema basura?\_\_\_\_\_ ¿Cuántas veces a la semana acostumbra a quemar basura?\_\_\_\_\_

---

36.- ¿Qué tipo de basura es la que quema?

---

37.- ¿Qué labores del hogar le corresponden al niño?

---

38.- ¿Qué labores del hogar le corresponden a la niña?

---

39.- ¿Cuál de las siguientes actividades del hogar acostumbra a realizar su hijo (a)?  
(Pueden existir varias opciones).

a) Barrer b) Trapear c) Lavar trastes d) Recoger basura e) Quemar basura f) Cocinar

Otra: \_\_\_\_\_

40.- ¿Cómo desecha los aparatos electrónicos que ya no utiliza? (televisiones, radio, teléfonos, pilas)

---

41.- ¿Dónde desecha las pilas y batería de coche?

42.- ¿Existen campos agrícolas dentro de la comunidad? \_\_\_\_\_ ¿A qué distancia se encuentran de su hogar? \_\_\_\_\_

43.- ¿Qué tipo de combustible utiliza para cocinar sus alimentos? (gas, leña, carbón, etc)

44.- ¿Utiliza usted algún combustible para iniciar el fuego de la estufa o fogón? (Papel, plástico, gasolina, etc.)

45.- ¿Qué tipo de Leña usa? \_\_\_\_\_

46.- ¿Cuántas veces al día usa la leña? \_\_\_\_\_

47.- ¿Aproximadamente que cantidad de leña utiliza en una semana?

48.- ¿Dónde adquiere la leña?

49.- ¿Usted tiene estufa ecológica? Sí \_\_\_\_\_ No \_\_\_\_\_

50.- ¿Usted sigue utilizando la estufa ecológica? Si \_\_\_\_\_ No \_\_\_\_\_ ¿Por qué? \_\_\_\_\_

51.- ¿Indiqué en el siguiente cuadro cómo está distribuida las habitaciones de su casa, incluyendo letrinas y cocina?



52.- ¿Su cocina cuenta con ventilación?

---

53.- ¿A qué edad usted empezó a cocinar?

---

54.- ¿Cuándo usted cocina, sus hijos acostumbran estar dentro de la cocina?

---

55.- En época de frío, ¿Acostumbra a prender leña para calentarse?\_\_\_\_\_

56.- ¿Cuáles son los principales problemas y peligros que cree que hay en su comunidad?

---

---

---

---

Nombre y Firma: \_\_\_\_\_

Investigador responsable: Dr. Fernando Díaz Barriga Martínez Facultad de Medicina, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Venustiano Carranza 2405, 78210, San Luis Potosí, SLP, México. Tel. (444) 8262354. Correo Electrónico: [fdia@uaslp.mx](mailto:fdia@uaslp.mx)  
A/B Entre 242 y más