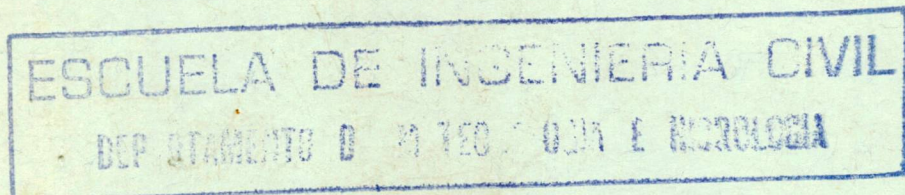


12689

tes: 2054.

MELANIO DE JESUS QUINTERO P.



# POLUCION POR PESTICIDAS DE FUENTES DE AGUA EN LA HOYA DEL EMBALSE "LA MARIPOSA"

Trabajo especial presentado ante  
la ilustre Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título  
de Ingeniero Civil

CARACAS/1969

ESCUELA DE INGENIERIA CIVIL  
DEPARTAMENTO DE METEOROLOGIA E HIDROLOGIA

TESIS  
QP  
69

MELANIO DE JESUS QUINTERO P.

POLUCION POR PESTICIDAS DE FUENTES DE AGUA  
EN LA HOYA DEL EMBALSE "LA MARIPOSA"

Trabajo especial presentado ante  
la ilustre Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título  
de Ingeniero Civil

CARACAS/1969

**DEDICATORIA**

a mis padres  
a mi esposa e hija  
a mis hermanos  
a mi suegra

## **AGRADECIMIENTO**

A la Profesora Guía de este trabajo,  
Ing<sup>o</sup> GRISELDA FERRARA de GINER, a la  
Profesora GENOVEVA de GENATIOS.

Al Personal Docente del Departamento  
de Ingeniería Sanitaria.

Al Técnico Químico, LUIS CORTES.

Al Sr. OMAR VITALES.

## CONTENIDO

---

pág.

### CAPITULO I-

PRESENTACION ..... 1

### CAPITULO II-

RESUMEN ..... 2

### CAPITULO III-

INTRODUCCION ..... 5

### CAPITULO IV-

RESEÑA BIBLIOGRAFICA ..... 8

Actuación de los Pesticidas en el Medio Ambiente 8

Clasificación Toxicológica y Química de los Pesticidas ..... 9

Métodos Aplicados ..... 12

### CAPITULO V-

EL SISTEMA CROMATOGRAFICO CON DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA ..... 14

Análisis Cualitativo ..... 22

Análisis Cuantitativo ..... 24

### CAPITULO VI-

ANALISIS Y ENSAYOS ..... 26

Curvas de Calibración ..... 27

Extracción de Muestras ..... 38

Determinación de los Posibles Pesticidas ..... 39

Anexos .....	42
<u>CAPITULO VII-</u>	
CONCLUSIONES .....	47
<u>CAPITULO VIII-</u>	
RECOMENDACIONES .....	49
<u>CAPITULO IX-</u>	
BIBLIOGRAFIA .....	50

**CAPITULO I**

**PRESENTACION**

## I- PRESENTACION

---

El presente trabajo "POLUCION POR PESTICIDAS EN FUENTES DE AGUA EN LA HOYA DEL EMBALSE LA MARIPOSA", tiene como finalidad el estudio e investigación de este interesantísimo problema, ya que en Venezuela, hasta ahora, no se han abocado a investigar las graves consecuencias que pueden ocasionar la presencia de los insecticidas en las aguas de consumo, irrigación y otros usos en general.

El alcance de este trabajo, ha sido limitado, por ser un tema muy amplio, novedoso y sumamente complejo y por requerir de una serie de elementos técnicos para poder llevar a cabo una eficiente investigación en el campo de la Ingeniería Sanitaria.

Este trabajo ha sido acompañado de dibujos, tablas, gráficos y numerosas referencias para su mejor comprensión. En la bibliografía que señalo, existen algunas obras muy importantes, las cuales no me fue posible consultarlas por no existir en el país, pero considero muy necesario mencionarlas a los interesados en continuar esta investigación.

**CAPITULO II**

**RESUMEN**

## II- RESUMEN

---

El presente trabajo denominado "POLUCION POR PESTICIDAS EN FUENTES DE AGUA EN EL EMBALSE LA MARIPOSA", consistió en determinar:

- a.- Los posibles pesticidas existentes en el Embalse de La Mariposa.
- b.- Los niveles de concentración en que se encuentran.

Para realizar esta investigación, se tomaron muestras de agua de los ríos y quebradas Tuy, Figueroa y Los Indios, afluentes del Embalse, presentándose así la posibilidad de encontrar variedad de pesticidas.

Se utilizaron como muestras estandar, los pesticidas clorados: aldrin, dieldrin, endrin, lindano, heptacloro y D.D.T.

El método utilizado fue el de cromatografía de gas con detector de captura electrónica, que es específico para este tipo de análisis; se usó como instrumento, un cromatógrafo de gas Perkin-Elmer 881 y un Registrador Speedomax G.

El trabajo no fue lo suficientemente completo debido a una serie de fallas, tales como:

- 1.- El cromatógrafo tiene fallas que aún no han sido solucionadas satisfactoriamente.

- 2.- El aparato cuenta con un solo tipo de columna que hace insuficiente la detección de todos los pesti  
cidas.
- 3.- Carencia de instrumentación específica auxiliar para la identificación de insecticidas.

A través de la investigación, se llegó a determinar la presencia de un compuesto, presumiblemente un pesticida que lamentablemente no se pudo identificar con ninguna de las muestras estandar utilizadas en este trabajo.

No habiendo sido posible la identificación del pesti  
cida encontrado, no se puede establecer el nivel de contami  
nación en el sitio investigado.

**CAPITULO III**

**INTRODUCCION**

### III- INTRODUCCION

---

El uso indiscriminado de ciertos pesticidas, especialmente el D.D.T., que en una época fue un arma maravillosa para la eliminación de insectos, está siendo considerado ahora por la ciencia peligroso para el hombre y la naturaleza en general. En los Estados Unidos, son muchos los estados que están limitando e incluso prohibiendo su uso, como lo hicieron Suecia y Noruega. Jerry W. Fielder, Director de Agricultura del Estado de California, dice que el D.D.T. es "un peligro para el medio natural del ser humano".

Son muchos los casos de intoxicaciones por pesticidas; dos de ellos son las tragedias ocurridas recientemente en Tijuana (México) y en Bogotá (Colombia), donde ciento de personas murieron por comer alimentos contaminados con parathion. En el país se presentaron casos en el año 1961, en la población Cuá en el Estado Miranda, siendo considerados como un problema de Salud Pública. Esto coincide también con la época en que fue promulgada la Ley de Reforma Agraria y con un aumento sensible en el consumo nacional de productos químicos para usos agrícolas, como herbicidas, fungicidas, abonos e insecticidas. También se han notificado casos de matanzas de peces en gran escala, que en general están relacionadas con actividades de fumigación.

Recientemente la Comisión de Agricultura y Política Agraria de la Cámara de Diputados, recibió a la Comisión de Técnicos de los Ministerios de Sanidad y Asistencia Social y Agricultura y Cría, quienes estudian y redactan un nuevo reglamento a través del cual se orientará el uso y empleo de los insecticidas clorados. Surgió el criterio, según el cual ambos despachos deberán estudiar la posibilidad de prohibir determinados productos como el D.D.T., empleados en la agricultura venezolana.

La producción de D.D.T. se inició a partir de 1940, a través de simples modificaciones de moléculas orgánicas de pesticidas con propiedades tóxicas específicas. Así muchas enfermedades transmitidas por insectos, han sido virtualmente eliminadas por completo, mediante el uso de tales sustancias químicas, como el D.D.T., hexaclorobenceno y otros hidrocarburos clorados.

Estudios recientes están siendo dirigidos continuamente, para determinar los pesticidas más efectivos y los métodos de aplicación más eficaces para el control de mosquitos, otros insectos y roedores.

En los últimos diez años, el uso de insecticidas ha tenido un amplio auge en virtud de los beneficios de su utilización especialmente el grupo órgano-sintético, que debe recibir mejor atención en relación a la posible polución de

aguas, ahora y en el futuro. También se han establecido límites de tolerancia de pesticidas en frutas, vegetales, leche, etc, pero en el caso específico del agua no habían sido medidos debido probablemente, a que procedimientos e instrumentos analíticos no eran lo suficientemente precisos para detectarlos y cuantificarlos. Hoy en día, sin embargo, el desarrollo de la cromatografía de gas con detector de captura electrónica ha dado a la investigación un poderoso instrumento para este tipo de trabajo, haciendo posible determinaciones de pesticidas cualitativa y cantitativamente hasta en un rango de 1 a 5 ng/ul (ppm).

Numerosos investigadores han demostrado que muchas aguas, especialmente aquellas que traen aportes de la agrícultura (tierras, suelos, etc), contienen varios pesticidas en microgramos o nanogramos por litro, debido principalmente a la entrada de éstos, por percolación y escorrentía de tierras agrícolas, arrastres atmosféricos provenientes también de dichas aplicaciones, descargas de líquidos residuales industriales que contienen insecticidas y similares, especialmente los derivados de hidrocarburos clorados que son muy efectivos como pesticidas pero con el inconveniente de que su poder residual se mantiene por muchos años. Para tratar de disminuir este problema se utilizan los fosforados orgánicos, que son venenos de contacto con propiedades si

milares a los gases que actúan sobre el sistema nervioso central y con la característica de que son rápidamente degradables de tal forma que sus residuos casi desaparecen por completo después de tres o cuatro semanas de su aplicación.

Desde el punto de vista de la Ingeniería Sanitaria, causa fundamental de esta investigación, conviene dirigir la atención en primer término hacia la posible polución de las aguas, la toxicidad para los seres humanos como consecuencia del ciclo de contaminación por pesticidas, así como también otros peligros ambientales que pudieran ser atribuibles al D.D.T. o derivados de similar composición química, debido a que la mayoría de los cursos (ríos y quebradas), proveen agua que casi siempre está contaminada con insecticidas en concentraciones que pueden ser aceptables o inaceptables para una gran variedad de usos tales como fuentes de abastecimiento municipal, comercial, agrícola e industrial, así como también para actividades recreacionales. Estas concentraciones de pesticidas especialmente en el agua, no son cantidades conocidas pero es materia que necesita un profundo y continuo estudio.

**CAPITULO IV**

**RESEÑA BIBLIOGRAFICA**

#### IV- RESEÑA BIBLIOGRAFICA

---

La campaña para el control de insectos en Venezuela, mediante el uso de pesticidas, empezó con el empleo del D.D.T., en el año 1946. Más tarde, en 1949, se comenzó a utilizar el Hexacloruro de Benceno (B.H.C.). Para el año 1950, se inició el uso del Clordano pero en cantidades poco apreciables en áreas restringidas. La primera experiencia de campo realizada en Venezuela con Dieldrin data de 1950.

La aplicación en el país de los pesticidas fosforados orgánicos, comienza a partir de 1955 y fueron utilizados en agricultura, ganadería y salud pública. Hasta el presente se han registrado más de un centenar de tales compuestos y de éstos aproximadamente, unos sesenta, son utilizados en el país. Para 1960, se calcula que se utilizaron en Venezuela casi 200 toneladas de insecticidas con fines agropecuarios y unas 100 toneladas con fines sanitarios.

Para los años 1966, 67 y 68 (ver Tablas Nº 2 y 3).

Los usos a que se destinan los pesticidas son:

- a.- Protección de cultivos y animales domésticos.
- b.- Lucha contra la malaria, enfermedad de chagas, y otras enfermedades transmitidas por insectos.

Pesticidas.

Son compuestos químicos orgánicos o inorgánicos, naturales o sintéticos, ya sea en estado puro, mezcla o combinación, destinados a combatir organismos capaces de causar perjuicios a los animales y plantas útiles.

I- Clasificación.

Según el Artº 5, Capítulo Primero del Reglamento General de Pesticidas en Venezuela, éstos se clasifican de acuerdo con su dosis letal, media oral aguda (DL-50)\*, Así:

- a.- Extremadamente tóxicos, de uno a cien miligramos de veneno por Kilogramo de peso corporal.
- b.- Altamente tóxicos, de ciento uno a doscientos cincuenta miligramos de veneno por Kilogramo de peso corporal.
- c.- Moderadamente tóxicos, de doscientos cincuenta y uno a mil cuatrocientos miligramos de veneno por Kilogramo de peso corporal.
- d.- Ligeramente tóxicos, mayores de un mil cuatrocientos miligramos de veneno por Kilogramo de peso corporal.

II- De acuerdo a su Composición Química.

- 1.- Pesticidas de Hidrocarburos clorados.
- 2.- Pesticidas Fosforados orgánicos.

3.- Pesticidas a base de carbanatos.

4.- Pesticidas de sales de metales pesados.

1.- Pesticidas de Hidrocarburos Clorados: Contienen cloro, hidrógeno y carbono, algunos contienen además, otros elementos como azufre y oxígeno, etc. Estos compuestos varían en su estructura y actividad química. Los de uso más común en el país se pueden ver en la Tabla N° 2.

En la citada tabla puede observarse el considerable aumento en su importación del D.D.T., endrin, dieldrin.

2.- Pesticidas Fosforados Orgánicos: Grupo de insecticidas, derivados del ácido fosfórico, caracterizados por tener una estructura química y una acción fisiológica similar entre sí. Los recientes accidentes debido al creciente uso de estos pesticidas, su distribución y empleo indiscriminado, al lado de su toxicidad considerable, hacen tener siempre presente su peligrosidad por la excesiva absorción de estos compuestos. Tienen un poder residual corto porque se hidrolizan fácilmente en compuestos inócuos. La dosis letal media (LD-50)\* es específica para cada uno de ellos. Los más importantes pesticidas fosforados orgánicos son el parathión y el malathion.

El total de pesticidas fosforados orgánicos importados en Venezuela para los años 1966, 1967 y 1968, se pueden observar en la Tabla N° 3.

TABLA N. 1

PODER RESIDUAL, TOLERANCIA Y TOXICOLOGIA DE ALGUNOS PESTICIDAS CLORADOS.

NOMBRE COMUN	TOXICOLOGIA	TOLERANCIA P.P.M	PODER RESIDUAL MESES.
ENDRIN	EXTREMADAM. TOXICO	0.10	6
DIELDRIN	" "	0.25	6
ALDRIN	" "	0.25	6
HEPTACLORO	ADJAMENTE "	0.00	6
D.D.T	" "	7.00	12
LINDANO.	" "	10.00	3

TABLA N. 2

CANTIDAD DE PESTICIDAS IMPORTADA EN VENEZUELA PARA LOS AÑOS 1966, 1967 Y 1968.

NOMBRE COMUN	AÑOS		
	1966	1967	1968
D.D.T	317.680 Kg	634.754 Kg	743.002 Kg
B.H.C	217.280 "	68.400 "	64.800 "
DIELDRIN	35.500 "	18.000 "	108.000 "
ENDRIN	10.500 "	77.968 "	81.700 "
HEPTACLORO	1.088 "	14 "	1.116 "
LINDANO	1.327 "	1.850 "	500 "
ALDRIN	—	25.600 "	—
TOTAL GENERAL	624.412 Kgs.	1.007.346 Kgs.	1.176.902 "

TABLA N.3

Años	Cantidad Kg ó lt
1966	697.373
1967	996.526
1968	774.158

3.- Pesticidas a Base de Carbamatos: Son aquellos que contienen sales del ácido carbámico, se absorben por todas las vías, en ellos el poder tóxico es mínimo y su poder residual es muy corto.

4.- Pesticidas a Base de Metales Pesados: Tienen en su composición sales de mercurio, plomo, bismuto y antimonio. Son usados como fungicidas y herbicidas.

Para fines prácticos del siguiente trabajo, se ha dado mayor importancia a los hidrocarburos clorados, por considerarlos de mayor peligrosidad en las posibles contaminaciones del agua, debido a su gran poder residual\*\*.

\*Dosis Letal Media: Es la cantidad de pesticida necesario para matar por lo menos el 50% de un grupo de animales de ensayo. Se simboliza como (DL-50) y se expresa en miligramos de veneno por Kilogramo de peso corporal.

\*\*Poder Residual: Es el tiempo durante el cual un pesticida conserva su acción tóxica.

Métodos Aplicados.

En el año 1957, el Servicio de Salud Pública de los Estados Unidos, inició los estudios sobre la polución de las fuentes de agua con pesticidas, desde entonces, se han establecido una serie de estaciones que operan en común acuerdo y cuyas muestras son tomadas sobre una base regular con características físicas, químicas y biológicas de la calidad del agua. Utilizaron en un comienzo, el método de adsorción de carbón, que presentó a través de los análisis, una serie de fallas, especialmente en la extracción de la muestra hecha con cloroformo, debido a que la eficiencia de recuperación es baja y además necesita de varias semanas para preparar una muestra y analizarla. En definitiva este método resultó ser muy laborioso. Después usaron el método espectrofotométrico Infra-Rojo. En el año 1961, la identificación y medida de los insecticidas en fracciones aromáticas fue refinada, tanto cualitativa como cuantitativamente, empleando la cromatografía de gas con detector de captura electrónica. En 1962, se incorporó a los análisis, la cromatografía de gas con detector microcoulométrico. Estos dos últimos métodos han hecho posible la obtención de excelentes niveles de sensibilidad y alta grado de identificación específica.

El procedimiento recomendado para el análisis de insecticidas clorados en el agua, tiene como base el espectrofotométrico infra-rojo. Este método tiene la desventaja de que

necesita gran cantidad de muestra, mientras que el detector de captura electrónica utiliza muy poca y además es específico para este tipo de estudio.

En esta investigación sobre la posible polución por pesticidas en fuentes de agua del Embalse La Mariposa, se empleó el método cromatográfico con detector de captura electrónica, por las razones anteriormente expuestas y porque el Laboratorio de Química Sanitaria, posee un cromatógrafo Perkin-Elmer 881. Debido a la gran importancia del método de cromatografía de gas en este trabajo se le dedica el siguiente Capítulo V.

**CAPITULO V**

**EL SISTEMA CROMATOGRAFICO CON  
DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA**

V- EL SISTEMA CROMATOGRAFICO CON  
DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA

---

Desde que se usó por primera vez el insecticida clorado, D.D.T., hubo la necesidad de un método preciso y sensible para medir residuos de pesticidas. Este tipo de análisis ha sido muy difícil, debido a la baja concentración de los insecticidas y muchos materiales extraídos de los tejidos biológicos, junto con el pesticida que interfiere notablemente. El cromatógrafo de gas con detector de captura electrónica ha probado ser un instrumento ideal para este tipo de análisis, ya que es un extremo sensible a los compuestos clorados, haciendo posible análisis en un rango de ppb. Sin embargo, no es sensible a la mayoría de los otros materiales orgánicos o volátiles que se encuentran presentes en los extractos de plantas.

En cromatografía de gas se incluyen parámetros tales como corriente constante, célula de voltaje, afinidad electrónica, lineabilidad, campo dinámico, etc.

La cromatografía de gas es una técnica para separar sustancias volátiles, mediante el paso de una corriente de gas sobre una fase estacionaria.

Si la fase estacionaria es un líquido, se habla de cromatografía gas líquido (CGL), siendo la forma más versátil y

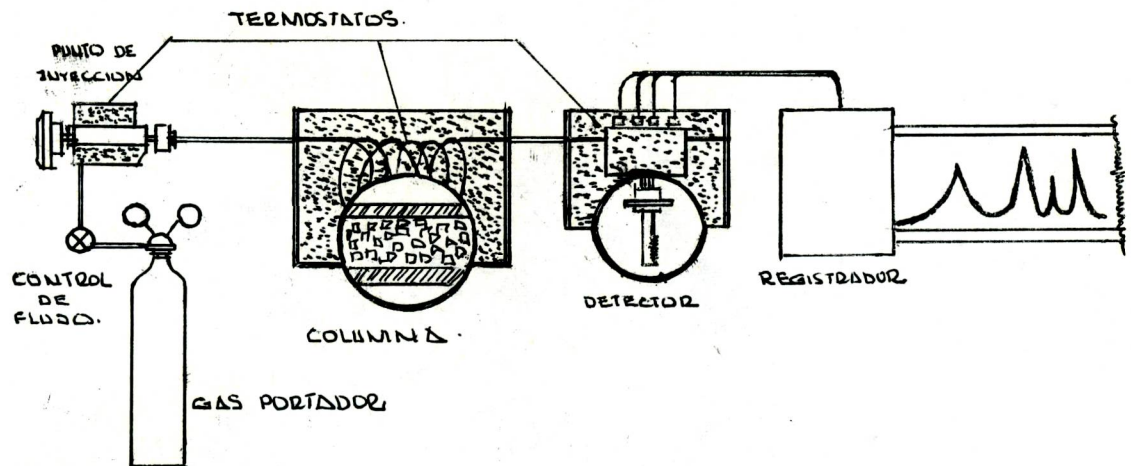
selectiva de la cromatografía de gas.

Lo fundamental para una separación cromatográfica de gas, es la distribución de una muestra en dos fases. Una de ellas es la estacionaria líquida, esparcida en forma de una capa casi imperceptible sobre un sólido inerte, con una gran área de superficie; la otra fase es un gas que pasa a través de la capa estacionaria.

### Sistema Cromatográfico.

Las partes básicas de un cromatógrafo, son:

- 1.- Fuente de gas portador.
- 2.- Punto de inyección.
- 3.- Columnas.
- 4.- Detector de captura electrónica.
- 5.- Termostato para la columna, punto de inyección y detector.
- 6.- Registrador.



Gas Portador: Este gas debe ser inerte, capaz de minimizar la difusión gaseosa, puro y fácil de obtener, barato y conveniente para el uso del detector.

Se utilizó además un regulador de presión que garantiza una presión uniforme a la entrada de la columna y por lo tanto una tasa constante de flujo. Es de gran importancia la correcta selección de la velocidad líneal del gas portador, ya que influirá directamente en la eficiencia de la columna.

La tasa de flujo de gas portador se determinó con un medidor de flujo de burbujas de jabón y un cronómetro.

#### Punto de Inyección.

La muestra se introduce en forma instantánea en la columna por el punto de inyección.

La temperatura del punto de inyección, en general, debe estar lo suficientemente alta como para vaporizar la muestra rápidamente, evitando pérdida de eficiencia en las técnicas de inyección y suficientemente baja como para evitar descomposición o desarreglo térmico.

#### Columnas.

La columna consiste de un material sólido inerte que mantiene una capa muy fina de un líquido no volátil, contenido en un tubo de vidrio, en forma de espiral de 1/16" a

1/4" de diámetros exterior, de 3 a 30 pies de largo.

La columna constituye el corazón del cromatógrafo y en ella se efectúa la separación real de los componentes de la muestra, cuyo éxito o fracaso dependerá en gran parte de la selección correcta de la columna.

Los factores más importantes que se deben tener en cuenta, para obtener una resolución deseada, son los siguientes:

- 1.- El Soporte Sólido: Este provee el medio de distribución de la fase líquida, en forma uniforme, sobre una gran superficie y debe ser inerte, con gran área de superficie, de forma regular y tamaño uniforme.
- 2.- Temperatura de la Columna: Debe ser lo suficientemente alta para que el análisis se obtenga en un lapso de tiempo razonable y suficientemente baja para obtener la separación deseada con la temperatura de operación sobre el punto de fusión de la fase líquida a fin de que pueda funcionar efectivamente.
- 3.- Fase Líquida: Es importante observar que la elección de la fase líquida depende de la composición de la muestra. Para una separación normal y eficiente, ésta debe ser similar a los componentes de la mezcla y la separación en general, será de acuerdo al punto de ebullición.

### Detectores.

El detector indica la presencia y mide la cantidad de componentes en el efluente de la columna. Los detectores se clasifican de acuerdo al tipo de cromatogramas que producen y pueden ser del tipo integral, que miden el efecto producido por los componentes de aumento y del tipo diferencial que registran algunas propiedades momentaneas del efluente de gas.

### Características Deseables.

- 1.- Sensibilidad: En cualquier sistema de detección, una de las propiedades más deseables es la sensibilidad. Los detectores de alta sensibilidad, permiten la determinación de componentes de trazas directamente en pequeñas muestras de mezclas complejas.
- 2.- Tasa de Señal de Ruido: (Cantidad Mínima Detectable). El ruido está constituido por las variaciones fortuitas obtenidas de una descarga del detector.
- 3.- Tasa Dinámica: La tasa dinámica es la relación entre la concentración de la muestra y la respuesta del detector, que para fines cuantitativos debe ser una función líneal de la cantidad de muestra inyectada.
- 4.- Otros Requerimientos: El detector debe ser simple y razonadamente insensible a cambios en el flujo de gas, operables sobre trazas de amplias tempera-

turas.

No debe absorber o reaccionar con cualquiera de los componentes de la muestra.

### Detector de Captura Electrónica.

El detector de captura electrónica mide la pérdida de una señal.

El gas portador nitrógeno, fluye a través del detector y una fuente de tritio ioniza las moléculas de nitrógeno, formando electrones lentos. Estos migran al ánodo bajo un voltaje fijo y recogidos producen una corriente constante usualmente amplificada por un electrómetro.

Si luego introducimos una muestra que contiene moléculas que absorben electrones, la corriente constante será reducida y mide la cantidad y afinidad de electrones del compuesto, representado como un pico en un registrador. Generalmente en el cromatograma.

La abscisa es el tiempo y la ordenada los milivoltios.

### Características Generales:

Cantidad mínima detectable :	0,0000001 ug
Repuesta :	Sensibilidad variable
Estabilidad :	Regular
Límite de temperatura :	225°C
Gas portador :	N <sub>2</sub>

Es simple, se contamina y se limpia muy fácilmente.

Emplea una fuente de tritio de 250 mc.

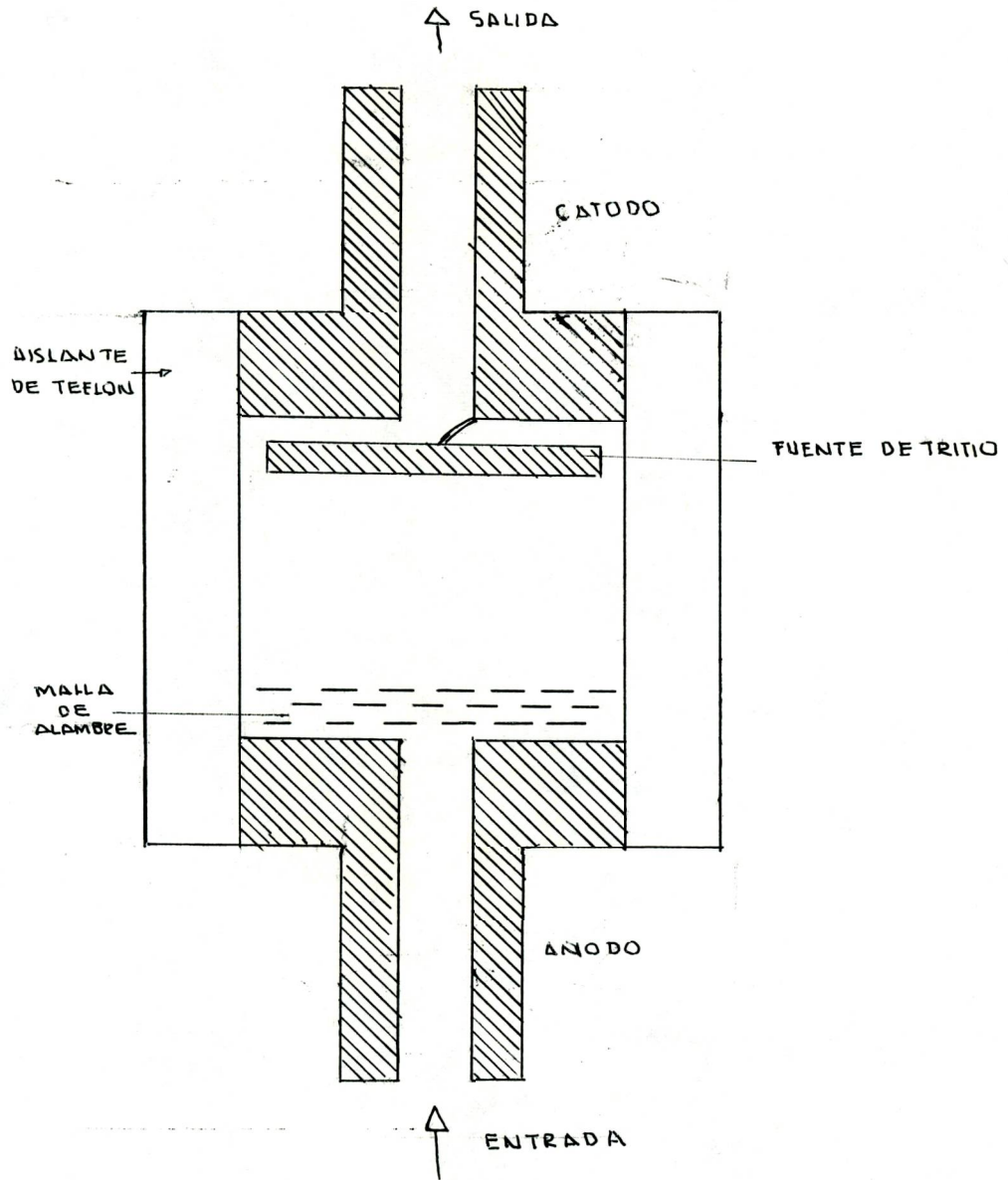
Rango de temperatura recomendable : 225°C

Diámetro exterior : 1/4"

Longitud : 3 pies

Todas estas condiciones son constantes para todas las curvas de calibración realizadas en este trabajo y también para las muestras analizadas.

ESQUEMA: DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA



Análisis Cualitativo.

El volumen de gas portador necesario para arrastrar un compuesto de la columna de cromatografía de gas, se llama volumen de retención.

El tiempo de retención o volumen de retención, característico de la muestra y de la fase líquida, puede usarse para identificar un compuesto determinado.

La identificación se basa en la comparación del tiempo de retención de un compuesto conocido con el obtenido del componente desconocido, analizado bajo idénticas condiciones.

El tiempo de retención no corregido es el tiempo medido desde el punto de inyección a la altura máxima del pico y depende de los siguientes factores:

- 1.- Dimensiones de la columna (diámetro y largo).
- 2.- Fase líquida (tipo y cantidad).
- 3.- Tipo de soporte.
- 4.- Temperatura.
- 5.- Tasa de flujo.
- 6.- Tipo de gas portador.

El tiempo relativo de retención, es aquel indicado como relativo al de un componente tomado como norma y depende solamente de la temperatura y del tipo de fase líquida; es el que se usa más comunmente para identificar picos.

Identificación por instrumentación auxiliar:

- a.- Infra-Rojo: Es un método extremadamente útil para la identificación positiva.
- b.- Espectrometría de Masas: Provee identificación positiva, excepto para isómeros y requiere el uso de un instrumento muy caro que muchos laboratorios no pueden costear.

Pruebas adicionales seguras de identidad es usar dos columnas cromatográficas conectadas en paralelo. Una de ellas debe contener una fase líquida polar y la otra debe ser no polar. Cada compuesto se identifica sobre ambas columnas y si los tiempos de retención son idénticos a los estandar, es altamente probable que la identificación tentativa sea correcta.

### Análisis Cuantitativo.

Es la técnica que permite la determinación de la cantidad de cada componente presente. Existen varios factores de importancia:

- 1.- Introducción exacta de la muestra.
- 2.- Parámetros de operación constante.
- 3.- Exactitud al medir el área de los picos.
- 4.- Factores de sensibilidad de cada compuesto.
- 5.- Linealidad de los detectores y columnas que da picos bien resueltos.

Altura y Area del Pico: El análisis cuantitativo se basa en la altura y el área del pico. Las tablas con la altura del pico, contra el tamaño de la muestra, no son tan lineales como las correspondientes a las áreas del pico.

Calibración Directa: Se prepara y se cromatografía una mezcla de los componentes a usarse. El valor de la altura y área de los picos, se registran en una tabla contra el peso de la muestra inyectada. La muestra desconocida, se inyecta y la altura y área de su pico se compara con la muestra estándar. La sensibilidad del detector debe permanecer constante en cada prueba.

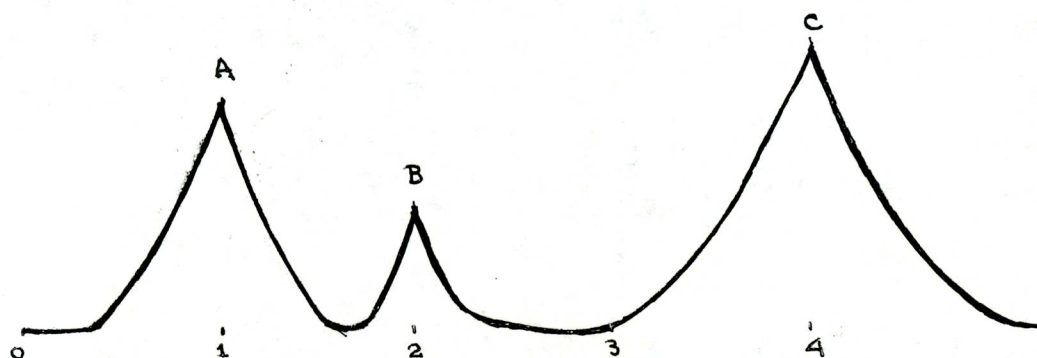
Medición de Areas: Existen varios métodos, como son:

- 1.- Integradores mecánicos y electrónicos.
- 2.- El planímetro.

### 3.- Triangulación.

En esta investigación se utilizó el método de triangulación, por carecer de los otros mencionados; las áreas de los picos se determinaron multiplicando la altura del pico por el ancho medio del mismo.

$$A = \frac{h \times b}{2}$$



Compuesto	Tiempo Absoluto de Retención	Tiempo Relativo de Retención*
A	1	0,5
B	2	1,0
C	4	2,0

\*Al pico B

**CAPITULO VI**

**ANALISIS Y ENSAYOS**

## VI- ANALISIS Y ENSAYOS

---

### Aparatos y Condiciones Operacionales.

- 1.- Cromatógrafo de gas, con detector de captura electrónica, Perkin-Elmer 881.
- 2.- Registrador Speedomax G.
- 3.- Concentrador Kuderna-Danish.
- 4.- Jeringas para cromatografía gas líquido, del tipo Hamilton de 10 ul.
- 5.- Embudos separadores de 1.000 ml de capacidad con llave o grifo de teflón.
- 6.- Columnas de vidrio de 1/4" de diámetro externo y de 3 pies de largo, tipo DC-200.

### Reactivos.

- 1.- Benceno, grado pesticida (Benzene, Pesticide Analytity (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Fw 78,11).
- 2.- Sulfato de sodio anhidro.
- 3.- Nitrógeno.
- 4.- Estandar analíticos puros de los pesticidas a ser analizados (Poliscience, Corp. Evanston, USA, distributed by Phase Separations Ltd, 170, Beford Road Rack Ferry, Cheshire).

Condiciones Operacionales.

1.- Temperaturas:

Detector : 180°C.  
Columna : 170°C.  
Punto inyección : 180°C.

2.- Gas Portador:

Nitrógeno

3.- Relación de Flujo:

40 ml/min en la columna.  
50 ml/min en el tubo diluyente. Este tubo diluyente, tiene como finalidad eludir el eluado que sale de la columna antes de entrar al detector.

4.- Columna:

Fase líquida (coating) : DC-200/12/500  
Material de soporte : CHROM W.AW  
Mesch size : 80/100  
Material de la columna : Vidrio  
Coating WT % : 2,5%

Curvas de Calibración.

Las curvas de calibración para los siguientes pesticidas, como el D.D.T., endrin, dieldrin, lindano, heptacloro, aldrin, se realizaron de la siguiente forma:

- 1.- Se preparan soluciones estandar de los pesticidas clorados antes mencionados, en diferentes concentraciones, utilizando Benceno grado pesticida como solvente.

Las concentraciones fueron: 0,01; 0,1; 1,10 ppm.

- 2.- Se inyectan cada uno de estos pesticidas empezando con las concentraciones más bajas, es decir, de menor a mayor, comenzando con 2 ul de 0,01 ppm.
- 3.- Se mide la altura del pico.
- 4.- Se calculan las áreas de los picos, por el método a nuestra disposición.
- 5.- Graficar el área del pico en las ordenadas contra el peso inyectado en las abscisas, en papel log-log, para obtener un gráfico líneal.

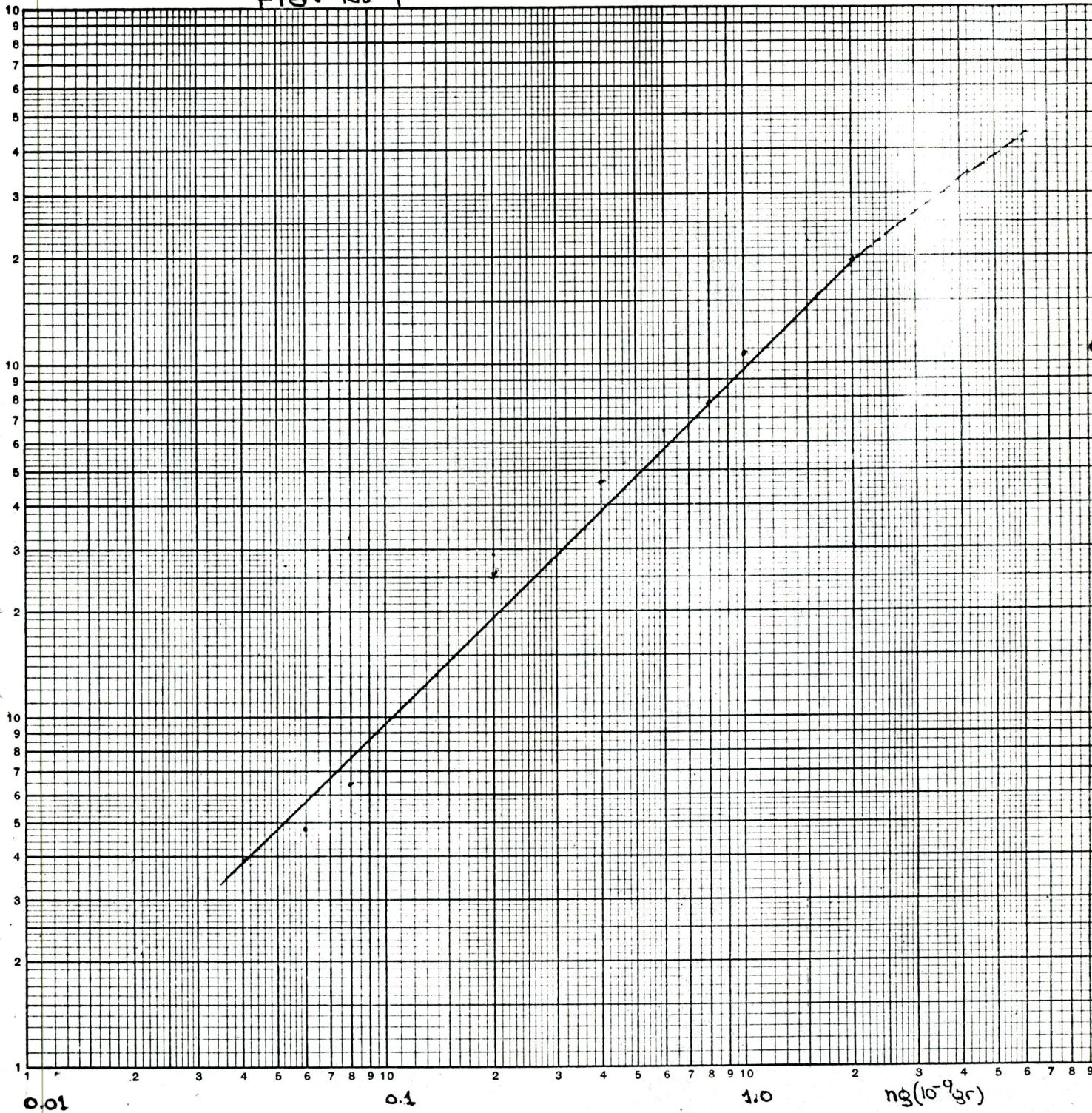
Las áreas obtenidas para el lindano, aldrin dieldrin y heptacloro, están representadas en las Tablas N° 4, 5, 6 y 7, respectivamente.

Las curvas de calibración, obtenidas para el Lindano, aldrin, dieldrin y heptacloro, están representadas en las Figuras N° 4, 5, 6 y 7, respectivamente.

LINDANO  
 TABLA No 4

mg(10 <sup>9</sup> gr)	AREAS				ATENUACION	AREA TOTAL
	A1	A2	A3	A. PROM		
0.02	4.00	4.00	4.00	4.00	50	200.00
0.04	7.15	8.40	7.50	7.64	50	382.00
0.06	8.25	8.75	11.00	9.33	50	466.50
0.08	11.55	13.75	13.13	12.75	50	637.50
0.20	25.20	26.40	25.20	25.60	100	2560
0.40	45.00	48.75	45.00	46.25	100	4625
0.60	61.50	65.80	66.00	64.40	100	6440
0.80	80.25	75.00	73.50	70.27	100	7627
1.00	21.75	21.75	21.75	21.75	500	10.875
2.00	37.50	37.50	37.50	37.50	500	18.750
4.00	63.00	65.50	66.20	64.90	500	32.155
6.00	82.00	85.00	83.50	83.50	500	41.750
8.00	102.38	92.00	97.19	97.19	500	48.595

FIG. No. 4



**KE** LOGARITHMIC 46 7402  
3 X 3 CYCLES  
MADE IN U.S.A.  
KEUFFEL & ESSER CO.

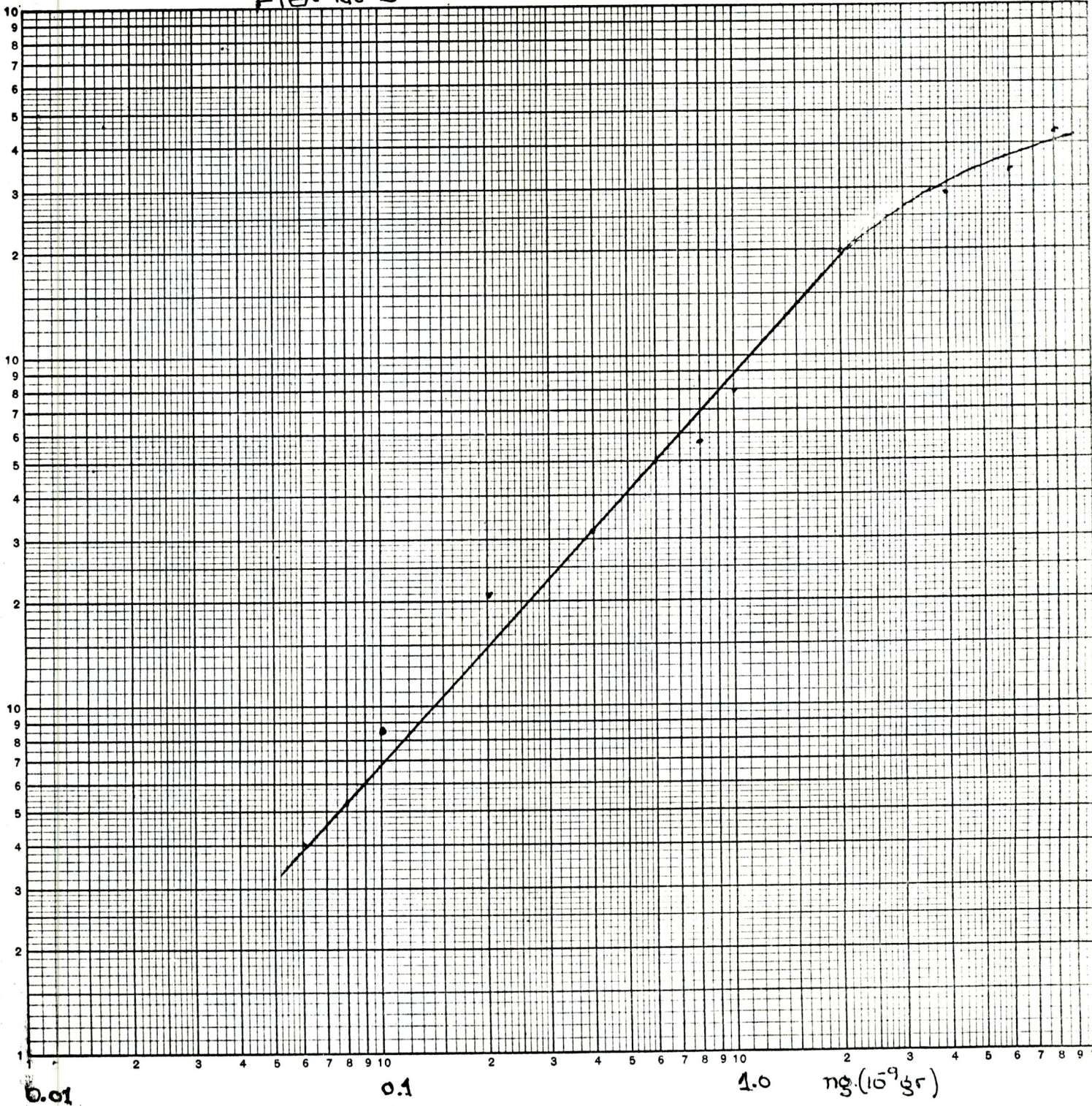
LINDANO.

ALDRIN

TABLA N. 5

ng (10 <sup>9</sup> gr)	AREAS				ATENUACION	AREA TOTAL
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A PROM.		
0.06	18.00	21.00	20.00	20.00	20	400
0.08	22.40	22.40	23.25	22.95	20	459
0.10	18.00	16.50	17.25	17.25	50	863
0.20	41.80	41.40	41.60	41.60	50	2080
0.40	63.00	63.00	63.00	63.00	50	3150
0.60	98.00	101.00	99.50	99.50	50	4975
0.80	52.50	50.75	61.25	56.43	100	5643
1.00	38.35	39.00	38.62	38.62	200	7724
2.00	91.20	88.35	89.77	89.77	200	19.954
4.00	145.00	146.00	145.50	145.50	200	29.100
6.00	67.20	71.00	64.00	67.40	500	33.700
8.00	83.75	77.50	80.70	80.70	500	40.350

FIG. No 5



K+E LOGARITHMIC 46 7402  
3 X 3 CYCLES MADE IN U.S.A.  
KEUFFEL & ESSER CO.

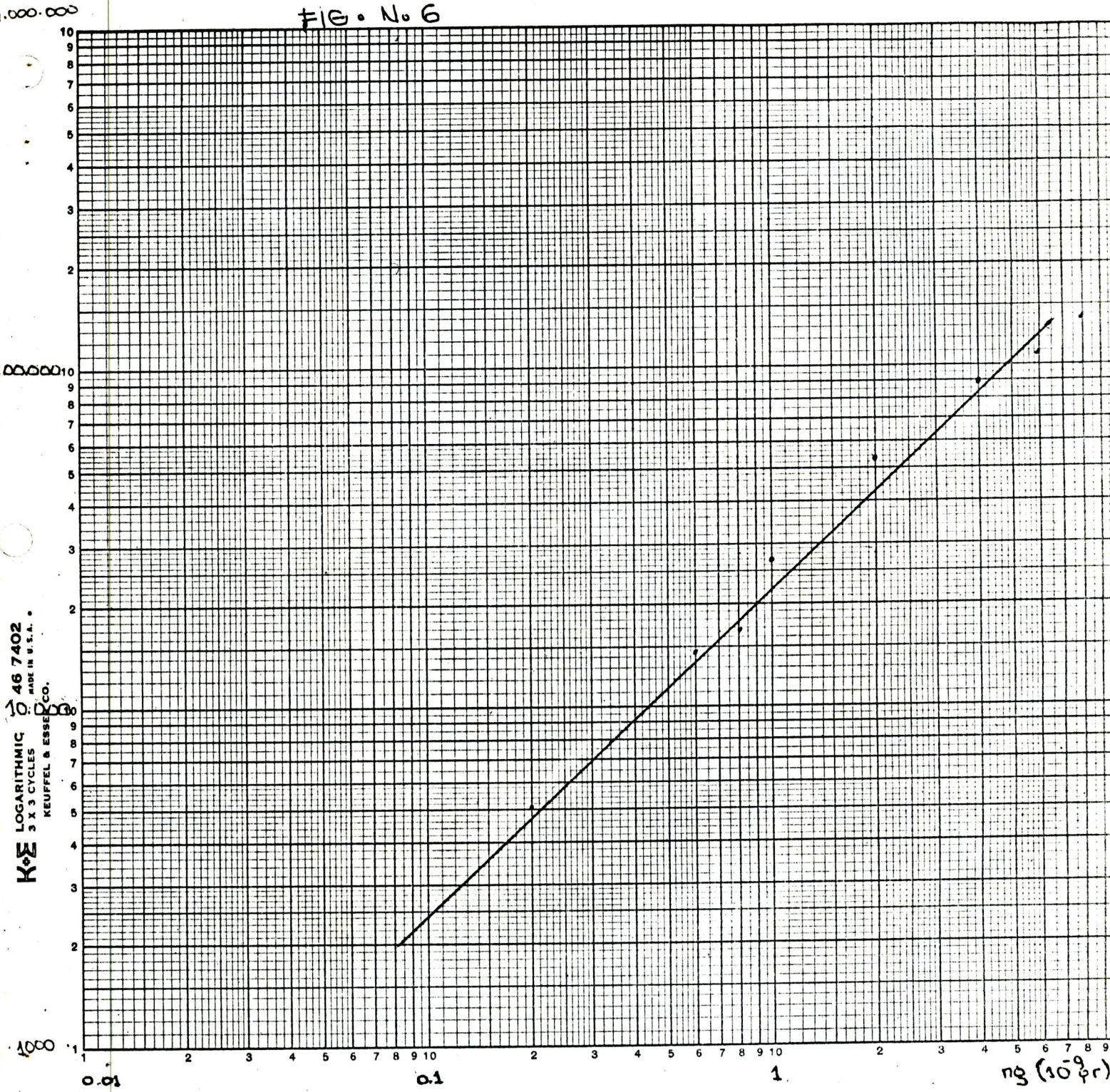
ALDRIN

DIELDRIN

TABLA II. 6

$n_3 (10^{-9} \text{gr})$	AREAS				ATENUACION	AREA TOTAL
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A. PROM.		
0.20	95.00	101.75	110.25	102.30	50	5115
0.40	21.70	143.00	180.00	180.00	50	9.000
0.60	155.0	132.00	143.50	143.50	100	14.350
0.80	162.00	171.00	186.00	167.20	100	16.720
1.00	126.00	144.00	135.00	135.00	200	27.000
2.00	240.00	292.20	266.10	266.10	200	53.220
4.00	175.00	178.50	176.70	176.70	500	88350
6.00	203.00	231.00	216.00	216.00	500	108.000
8.00	251.25	296.00	273.60	273.60	500	136.810

FIG. No. 6



KE LOGARITHMIC  
3 X 3 CYCLES  
MADE IN U.S.A.  
KEUFFEL & ESSELE CO.

1.000.000

1.000.000

1000

DIELDE IN

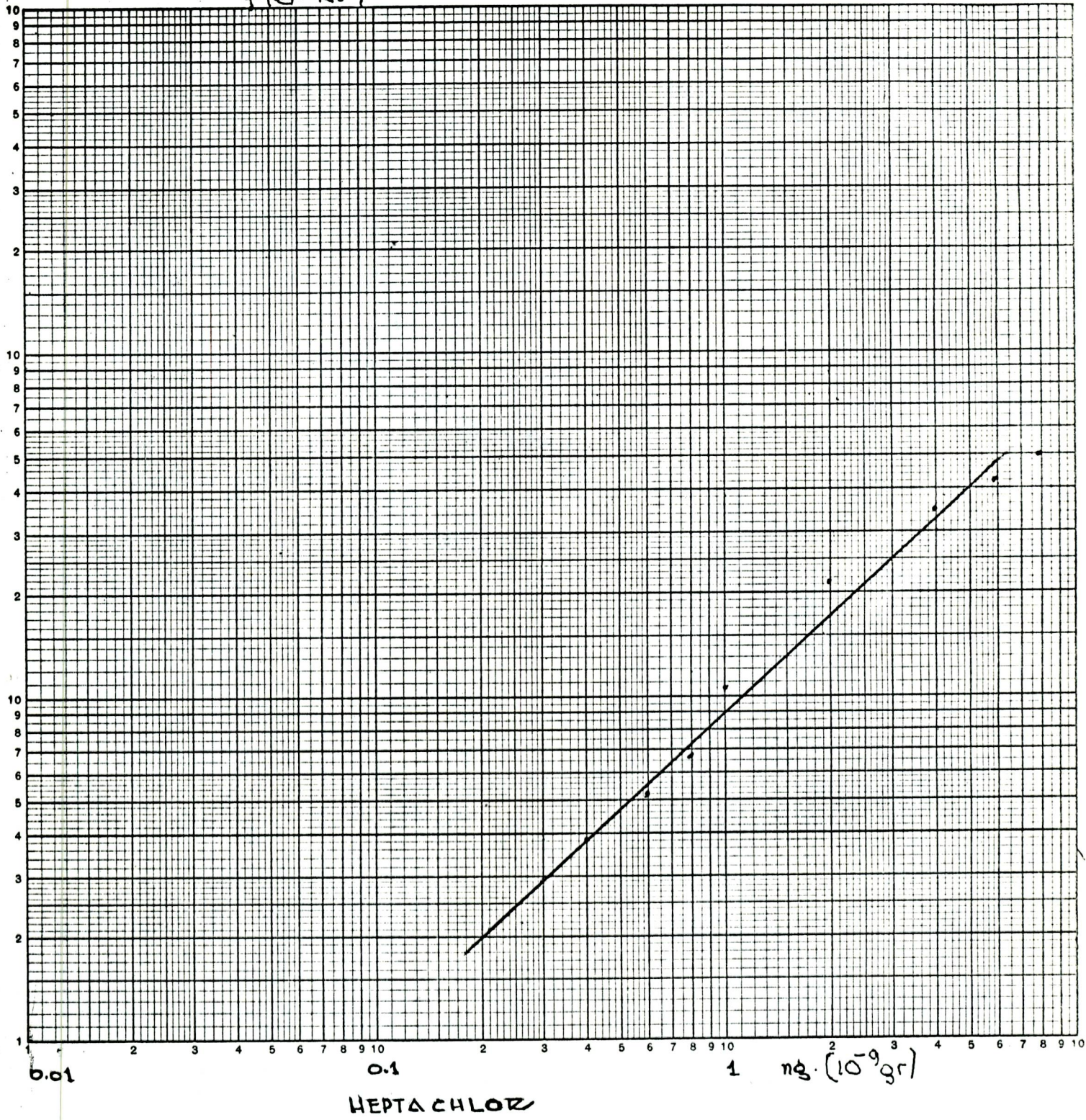
ng (10<sup>9</sup> gr)

HEPTACLORO

TABLA N.º 7

mg ( $10^9$ gr)	AREAS				ATENUACION	AREA TOTAL
	A1	A2	A3	A.PROM		
0.10						
0.20	41.30	39.00	40.20	40.20	50	2010
0.40	42.00	37.00	37.00	38.60	100	3860
0.60	50.25	50.40	57.00	52.60	100	5260
0.80	63.00	69.00	70.00	66.40	100	6.640
1.00	51.75	54.75	53.25	53.25	200	10.650
2.00	44.65	42.75	43.70	43.70	500	21.850
4.00	66.00	71.00	68.50	68.50	500	34.250
6.00	84.00	84.00	84.00	84.00	500	42.000
8.00	99.00	99.00	99.00	99.00	500	49.500

FIG. No 7



K&E LOGARITHMIC 46 7402  
3 X 3 CYCLES  
MADE IN U.S.A.  
KEUFFEL & ESSER CO.

HEPTACHLOR

1 ng. (10<sup>-9</sup> gr)

Tiempos de Retención.

En las siguientes tablas están representados los tiempos de retención de los pesticidas estandar analizados.

Avance del papel en el registrador: 1,4 cm/min.

TABLA 8-

Pesticidas	Tiempo de Retención no Corregido min
Lindano	0,97
Heptacloro	1,34
Aldrin	1,72
Dieldrin	4,28

TABLA 9-

Pesticidas	Tiempo de Retención Relativo al Aldrin DC-200
Lindano	0,56
Heptacloro	0,78
Aldrin	1,00
Dieldrin	2,48

Nota: No fue posible la detección del D.D.T. ni del Endrin.

Extracción de la Muestra.

Se vierte la muestra de agua en un embudo separador de 1.000 ml de capacidad. Se añade 25 ml de benceno dentro de la botella de la muestra vacía y se expone los lados del recipiente en contacto con el solvente, luego se vacía dentro del embudo separador, permitiendo que la botella drene durante varios minutos y el benceno que aún permanece a los lados del recipiente será lavado con pequeñas cantidades de la muestra del embudo separador e introducidas nuevamente en él; se agita vigorosamente durante 1 minuto y luego permitir que el contenido se separe durante 10 minutos; se colecciona luego la capa acuosa en la botella de la muestra original.

Si la capa de benceno viene emulsionada, añádase unos 5 ml de agua destilada, en forma incrementada, agitando fuertemente para romper la emulsión.

Introduzca la capa de benceno de la superficie del embudo dentro de un frasco Erlenmeyer de 125 ml y debe contener unos 0,5 gramos de sulfato de sodio anhidro.

En forma análoga se prepara una segunda y tercera extracción, utilizando en cada una 25 ml de benceno y añadiendo los extractos al frasco Erlenmeyer.

Finalmente son decantadas cuantitativamente en un aparato de concentración Kuderna-Danish; se remueve por calentamiento en un baño de arena fluidizada a 100°C. La mayor par

te del benceno, cuya temperatura no excederá de su punto de ebullición. Se transfiere el residuo del extracto con una pipeta desechable a un frasco volumétrico de 5 ml, completándolo con benceno y se le añade 50 mg de sulfato de sodio anhidro.

La eficiencia de la extracción de la muestra se determina así:

Se toma una muestra de agua que contenga un pesticida conocido en una concentración establecida previamente y se procede a la extracción de la muestra. Después se inyecta en el cromatógrafo y se determina el área del pico, luego, se compara con la obtenida del pesticida estandar analizada en idénticas condiciones operacionales.

#### Determinación de los Posibles Pesticidas.

Se tomaron muestras de agua del Embalse y de los ríos y quebradas Tuy, Figueroa y Los Indios, presentándose así la posibilidad de encontrar variedad de pesticidas.

Se hicieron las extracciones a cada una de las muestras mencionadas, siendo la cantidad utilizada en cada una de ellas de 1 litro; se inyectaron luego, 2 ul del extracto en el cromatógrafo Perkin-Elmer 881 y no fue detectado ningún posible pesticida. A continuación se inyectaron 4, 6, 8 ul, respectivamente, sin detección posible.

Se realizaron tres nuevas extracciones y se concentraron conjuntamente en el Kuderna-Danish cada una de las muestras y luego se procedió al análisis inyectándose 4 ul, obteniéndose un posible pesticida con un tiempo de retención no corregido de 1,03 minutos, luego se comparó con todos los de las muestras estandar utilizadas y no coincidió con ninguno de ellos (Ver Tabla N° 8). Posiblemente sea identificable analizando los restantes estandar y utilizando la instrumentación auxiliar necesaria como Infra-Rojo y espectrometría de masas.

En la Tabla N° 10, se pueden observar los resultados obtenidos en cada sitio estudiado. La posible contaminación en las fuentes de agua en la hoya del Embalse de La Mariposa resultó tener un mismo tiempo de retención no corregido, como puede observarse en la tabla que sigue:

TABLA 10-

Fuente de Agua	Tiempo Retención No corregido (min)	Tiempo de Retención Relativo al Aldrin
Rfo Tuy	1,05	0,61
Dique	1,05	0,61
Qda. Figueroa	1,05	0,61
Qda. Los Indios	1,05	0,61

En el caso de que una muestra sea plenamente identificada con un pesticida, se procede a determinar su nivel de concentración de la forma siguiente:

Se mide la altura o preferiblemente el área del pico del insecticida presente en el volumen inyectado del extracto de muestra y se determina su peso en el gráfico de la curva de calibración de estandar preparado, entrando con el valor del área del pico del extracto. Por este punto trazar una horizontal hasta interceptar la porción lineal del gráfico y desde ahí se hace pasar una vertical que nos corte al eje de las abscisas donde se determina el peso del pesticida.

**ANEXOS**

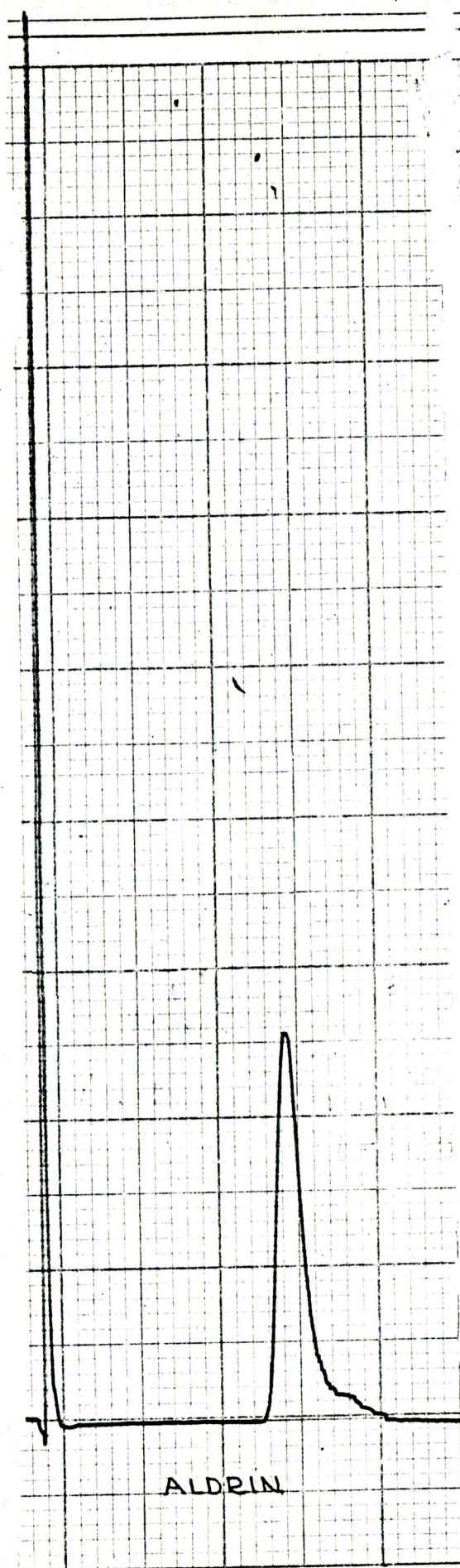
Anexo.

Los siguientes cromatogramas son característicos de los pesticidas clorados estandar y de las muestras, analizados en el Cromatógrafo Perkin-Elmer 881. Las condiciones para todos los ensayos aquí realizados, tanto para los estandar como para las muestras, son las mencionadas en el Capítulo VI, págs. 26 y 27.

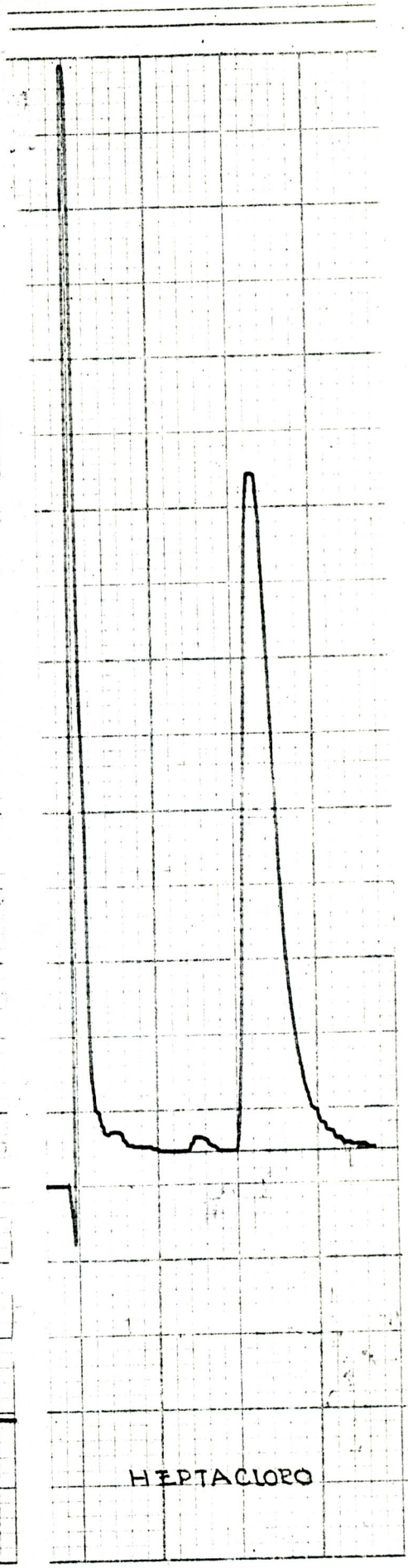
Las Figuras Nº 8 y 9, representan los cromatogramas del aldrin, heptacloro y dieldrin.

La Figura Nº 10, son los cromatogramas del lindano, Río Tuy y el Dique.

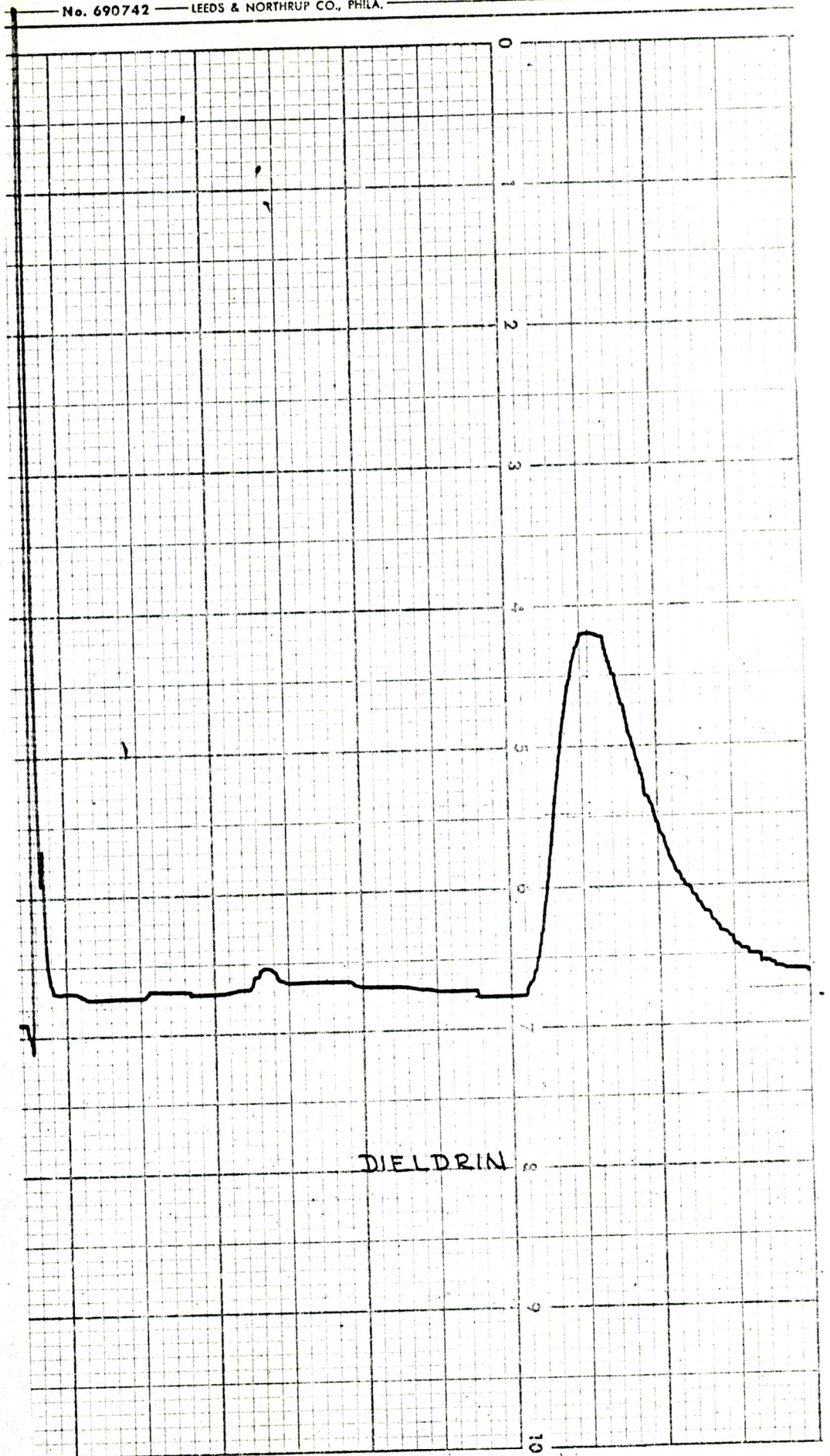
La Figura Nº 11, corresponde a los cromatogramas de las quebradas Figueroa y Los Indios.

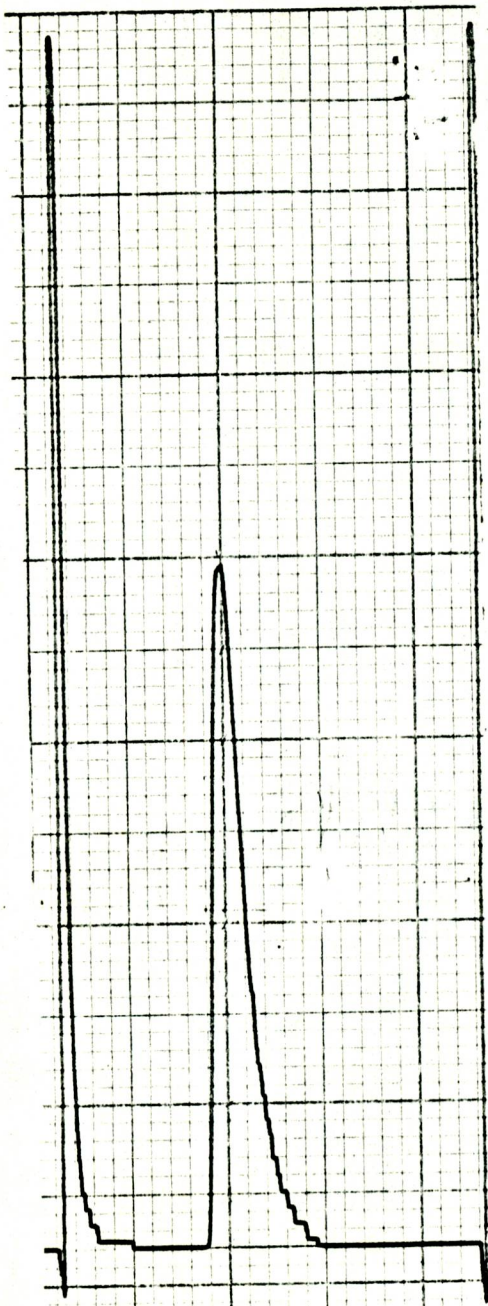


ALDRIN

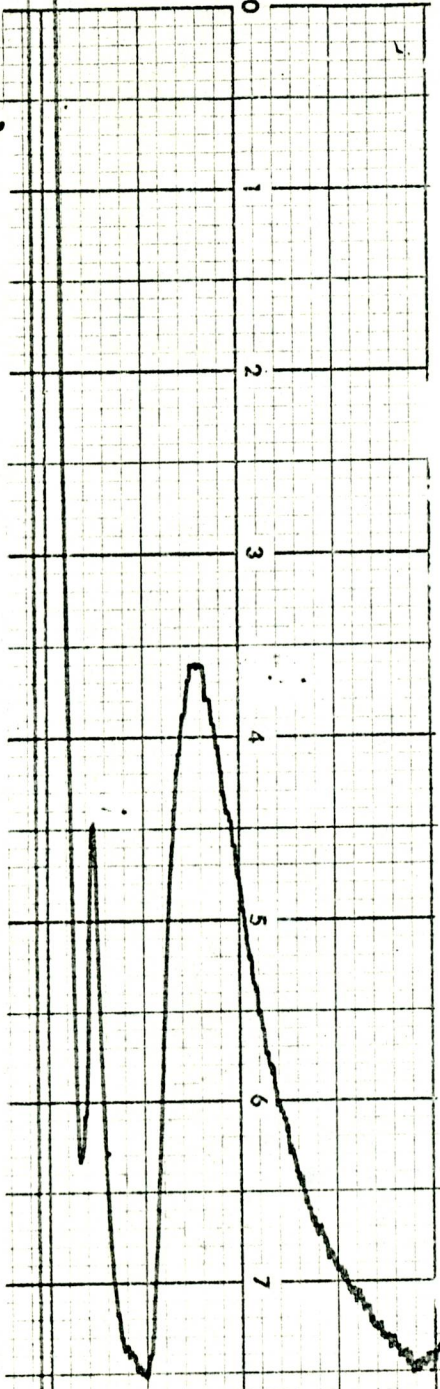


HEPTACHLORO

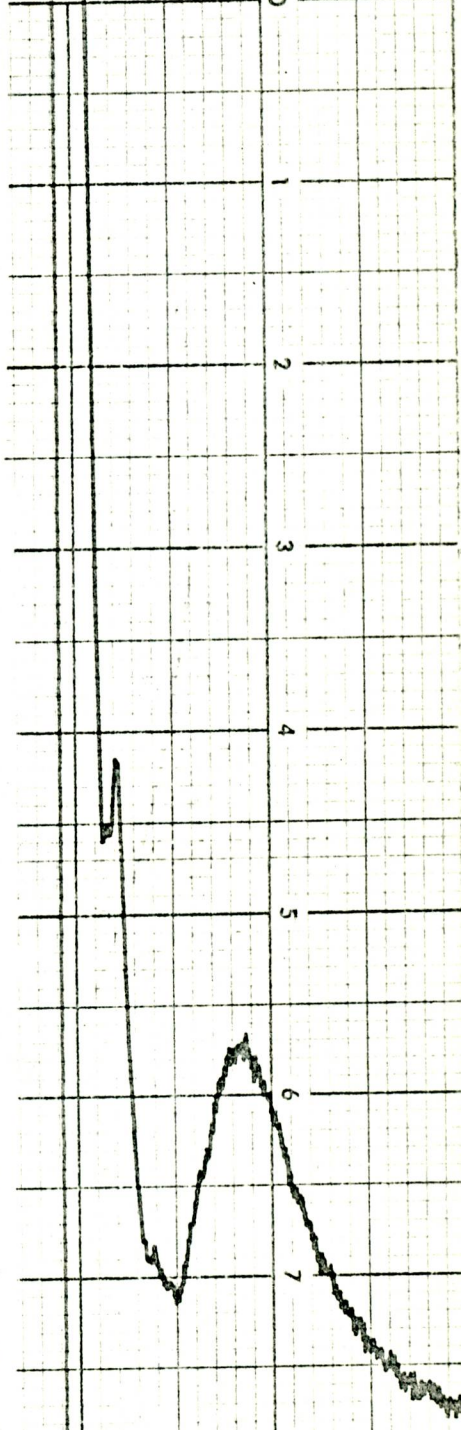




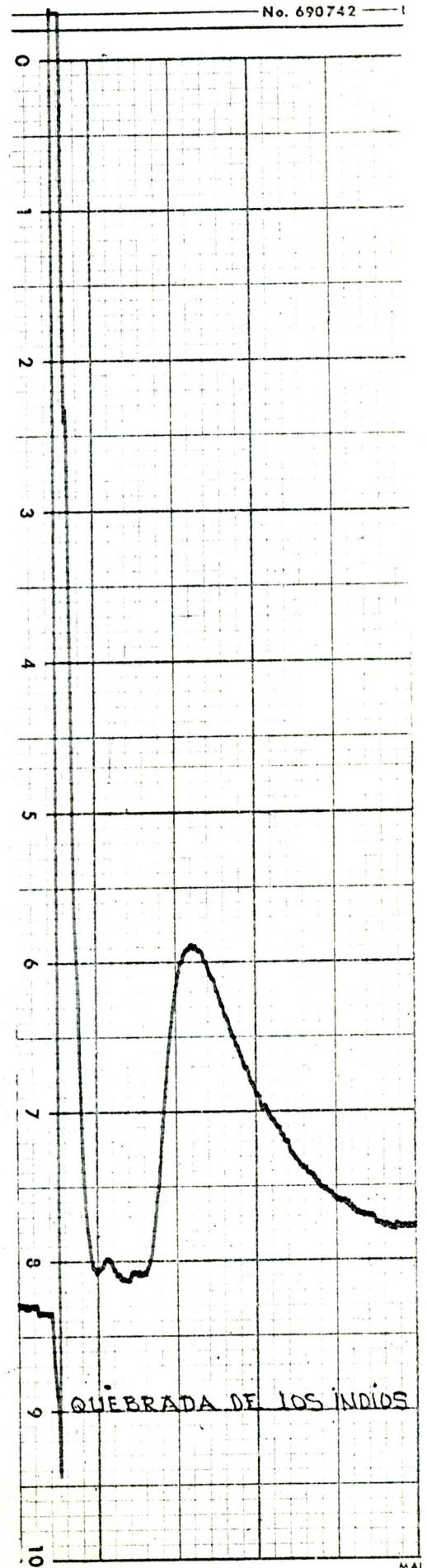
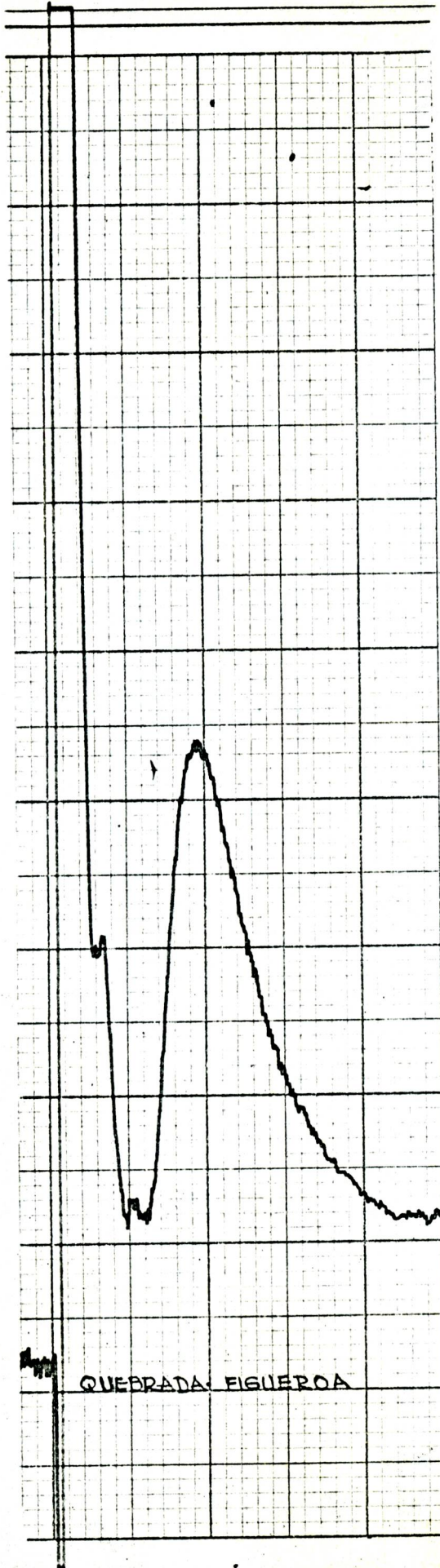
LINDANE



RIO TUJ



DIONE



**CAPITULO VII**

**CONCLUSIONES**

## VII- CONCLUSIONES

---

- I- En las fuentes de agua en la Hoya del Embalse de La Mariposa se determinó un compuesto, presumiblemente un pesticida que no se pudo identificar con ninguna de las muestras estandar utilizadas en este trabajo, pero que tal vez sería identificado, empleando otros pesticidas clorados, diferentes a los usados en esta investigación.
- II- No fue posible la identificación, debido a los siguientes factores:
- a.- El cromatógrafo y el registrador no están en las condiciones óptimas deseables para un trabajo tan preciso y delicado como el presente; adolece de una serie de fallas técnicas, como son: Imposibilidad de detectar a una atenuación inferior a 20 x, a posible contaminación del gas portador; tan solo fue posible la utilización de un solo tipo de columna, la DC-200 por cuanto no se dispone de ninguna otra que permita una verdadera e inequívoca comprobación de los resultados analizados.
- III- La determinación de la curva de calibración del D.D.T., que constituye el pesticida más utilizado en el país, como puede observarse en la Tabla Nº 2, no fue posible a pesar de que se agotaron todos los

esfuerzos dentro de las limitaciones antes mencionadas. Se varió el flujo del gas portador y se experimentó con diferentes temperaturas.

IV- La curva de calibración correspondiente al Endrin, tampoco fue posible construirla porque no se logró la detección de este pesticida en el cromatógrafo.

**CAPITULO VIII**

**RECOMENDACIONES**

## VIII- RECOMENDACIONES

---

- I- Para ensayos más amplios y efectivos, consultar las fases estacionarias: SF-30, QF-1, E-305, DC-11, sobre chromosorb W 60/80 H.MDS,
- II- El cromatógrafo y el registrador necesitan con urgencia, un acondicionamiento general y efectivo, que garantice por lo menos las condiciones mínimas exigibles para un buen funcionamiento en las sucesivas investigaciones.
- III- Proveer además de equipos auxiliares necesarios e indispensables para la identificación de muestras como son:
- a.- Espectroscopio Infra-Rojo.
  - b.- Espectrométrico de masas.
- IV- Considero que este importante trabajo de investigación debe continuarse, no sólo en las aguas de la fuente en la Hoya del Embalse La Mariposa, sino que debe extenderse a todo el Distrito Federal y posteriormente a todo el país, dividiéndolo en zonas y determinando previamente las posibles hoyas hidrográficas más importantes. Finalmente se debe concluir con un estudio e investigación sobre cada uno de los ríos del país.

**CAPITULO IX**

**BIBLIOGRAFIA**

IX- BIBLIOGRAFIA

---

- 1/ ROSEN, A.A. and BOYLE, H.: "Interferences in the Determination of Chlorinated Insecticides in Water", US Department of Health, Education, and Welfare Public Health Service. Division of Water Supply and Pollution Control, Cincinnati-Ohio.
- 2/ BONELLI, E.J.: "Pesticide Residue Analysis Handbook" Applications Manager Varian Aerograph formerly Wilkens Instruments & Research, Inc., (September 16, 1966).
- 3/ McNAIR, H.M. y BONELLI, E.J.: "Curso Básico de Cromatografía de Gas", Varian Aerograph 2700 Mitchell/Drive/Walnut Creek/California 94598.
- 4/ LAMAR, W.L., GOERLITZ, D.F. y McLAW, L.: Determination of Organic Insecticides in Water by Electron Capture Gas Chromatography, Water Resources, Division, US Geological Survey, Menlo Park Calif 94025.
- 5/ WORNICK, S. and GAUTION, A.R., A.W.W.A, Vol. 57, N° 2-181.
- 6/ ROBECK, G.G., DORTAL, K.A., COHEN, D.M. and KREISSL, J.: "Effectiveness of Water Treatment Processes in Pesticide Demons", A.W.W.A., Vol. 57-A, (1965).
- 7/ Recovery, Separation, and Identification of Organic Pesticides from Natural and Potable Waters, Residue Reviews 15: 44-116, (1966).
- 8/ Quantitative Calculation of Gas Chromatographic Peaks in Pesticide Residue Analyses, J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 49: 389, (1966).
- 9/ Gas Chromatography Determination of Chlorinated Pesticide by Electron Capture Gas Chromatography, J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 45, N° 102-8, (Feb 1962).
- 10/ Pesticide Analytical Manual Volume I, Methods Which Detect More Than One Pesticide Residue, US Department of Health Education and Welfare, Food and Drug Administration, (July 1963 -Revised July 1964).

- 11/ Guide to Analysis of Pesticides Residues, Vol I y II  
Supt of Documents US Gout Printing Office, Washington  
DC 20402.
- 12/ Gas Chromatography for Pesticide Residue Analysis, J.  
Assoc. Offic. Aur. Chemist S. 48 N.5 1037-58, (Octubre  
1965).
- 13/ Investigation of Electrons Capture Gas Chromatography  
for de Analysis of Multiple Chlorinated Pesticide  
Residues in Vegetales, J. Associ. Offic. Aur. Chemists  
47 N° 2 326-42, (1964).
- 14/ Gas Chromatography Colum for Pesticide Residue Analysis  
Retention Times y Resbonse Data, J. Assoc. Offic. And-  
Chemist, 49:374, (1966).

