



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



Trabajo Especial de Grado

**DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS EN LAS AGUAS DEL
RÍO CHAMA POR CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA
ELECTRÓNICA**

Mérida, 2019



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



Trabajo Especial de Grado

**DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS EN LAS AGUAS DEL
RÍO CHAMA POR CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA
ELECTRÓNICA**

Br. Klaudia F. Uzcátegui C.

Tutor Académico: Dr. Freddy Antonio Ampueda (ULA)

Tutor Externo: MSc. Luis Razuri (CIDIAT-ULA)

Mérida, 2019

Dedicatoria

A los amores de mi vida: Ámbar, Isabella y Jesús Ignacio.

www.bdigital.ula.ve

Agradecimientos

A mi Dios, por ser mi fuerza, mi guía y mi refugio.

A mi madre; mi motor, mi inspiración, gracias por siempre creer en mí, por llenarme de valor para seguir adelante, ejemplo de que con constancia y fe todo se logra. Te amo.

A mi padre; mi amigo, ser invaluable, quien me inculcó los mejores valores, por los buenos consejos y por la paz que siempre me transmite.

A mis hermanos, que me dieron el mejor regalo de la vida... mis sobrinos.

A mis sobrinos, que con cada sonrisa que me regalan es motivación para avanzar.

A mis profesores: Freddy Ampueda, Jorge Uzcátegui y Luis Razuri, por su apoyo, por la orientación, por la confianza y por todo el aprendizaje brindado.

A mi asesor Lic. Ali Sulbaran; base fundamental de este logro. Agradecida siempre por su dedicación, enseñanza, paciencia y en especial por su amistad.

Al Centro Interamericano de Desarrollo e Investigación Ambiental y Territorial de la Universidad de Los Andes (CIDIAT); en especial al Ing. Diego Barreto, quien contribuyo de manera importante en el avance del proyecto.

Al Laboratorio de Físico Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (LFQO), por abrirme sus puertas para desarrollar y consolidar este proyecto, a todo su excelente equipo de trabajo, gracias.

A la Universidad de los Andes por ser mi casa de aprendizaje, de crecimiento académico. Que orgullo llevar el corazón ulandino donde quiera que vaya.

A la vida, por este triunfo, por este gran sueño que hoy se hace realidad. A todos los que de una u otra manera fueron partícipe de este bonito recorrido. Gracias.

Resumen

El presente proyecto, tuvo como objetivo principal la determinación de plaguicidas organoclorados en un tramo específico de las aguas del río Chama, durante las dos estaciones climáticas. Los resultados indican que se presentan valores mayores de concentración de plaguicidas organoclorados en la época de sequía. El estudio se realizó por el método de extracción líquido-líquido para la determinación cuantitativa de plaguicidas organoclorados en aguas (EPA 508). Las concentraciones máximas para los plaguicidas organoclorados encontrados fueron: alfa-HCH ($1,20 \pm 0,05$) $\mu\text{g/l}$, heptacloro ($1,22 \pm 0,14$) $\mu\text{g/l}$, aldrín ($1,48 \pm 0,11$) $\mu\text{g/l}$, delta-HCH ($11,45 \pm 0,46$) $\mu\text{g/l}$, dieldrín ($7,98 \pm 0,17$) $\mu\text{g/l}$, endrín ($0,93 \pm 0,06$) $\mu\text{g/l}$, p,p-DDD ($2,79 \pm 0,15$) $\mu\text{g/l}$, p,p-DDT ($5,08 \pm 0,38$) $\mu\text{g/l}$ y metoxicloro ($25,99 \pm 4,60$) $\mu\text{g/l}$. Los valores máximos permisibles para estos compuestos no se encuentran regulados por la normativa venezolana (Decreto 883), sin embargo, supera los límites permitidos por las normativas internacionales (EPA-USA). Los porcentajes de recuperación de los plaguicidas organoclorados en estudio se encontraron dentro del intervalo de recuperación óptimo recomendado (70 - 130)%. La excepción la constituye el plaguicida endrín aldehído, indicando que este no es cuantificable por dicho método.

La correlación de Spearman, aplicada en el análisis de componentes principales entre la concentración de plaguicidas con respecto a los valores de pH y conductividad, nos dice que presenta correlación negativa.

Índice general

I.1. Introducción	1
I.2. Planteamiento del problema.....	3
I.3. Hipótesis	4
I.4. Objetivos	5
I.4.1. Objetivo General	5
I.4.2. Objetivos Específicos.....	5
II.1. Antecedentes.....	5
II.2. Marco Teórico	14
II.2.1. Conductividad.....	15
II.2.1.1. Concentración establecida por otros países de la región o guías internacionales.....	16
II.2.1.2. Método de análisis de conductividad.....	16
II.2.2. pH	16
II.2.2.1. Concentración establecida por otros países de la región o guías internacionales.....	17
II.2.2.2. Método de análisis del pH	18
II.2.3. Plaguicidas.....	18
II.2.3.1. Características de los plaguicidas	19
II.2.3.2. Clasificación de los plaguicidas.....	19
II.2.3.2.1. Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad	19
II.2.3.2.2. Clasificación de los plaguicidas de acuerdo a su familia química.....	20
II.2.3.3. Plaguicidas organoclorados	21
II.2.3.3.1. Alternativas para su uso.....	23
II.2.3.3.2. Usos de los plaguicidas.....	24
II.2.3.3.2.1. Principales usos de los plaguicidas según grupo químico	24
II.2.3.3.2.2. Usos específicos de los plaguicidas.....	25
II.2.4. Aspectos toxicológicos	25
II.2.5. Monitorización ambiental.....	27
II.2.5.1. Técnicas de análisis multiresiduos utilizadas para la monitorización ambiental de plaguicidas.....	29
II.2.6. Monitorización biológica.....	29
II.2.6.1. Técnicas de análisis utilizadas para la monitorización biológica de plaguicidas	31

II.2.7. Cromatografía.....	31
II.2.7.1. Principios de la cromatografía.....	31
II.2.7.2. Cromatografía de Gases.....	33
II.2.7.2.1. Gas portador	34
II.2.7.2.2. Sistema de inyección de muestra.....	34
II.2.7.2.2.1. Inyección split.....	35
II.2.7.2.2.2. Inyección splitless.....	36
II.2.7.2.3. Horno	37
II.2.7.2.4. Columna cromatográfica	37
II.2.7.2.5. Detectores	38
II.2.7.2.5.1. Tipos de detectores	38
II.2.7.6. Teorías del proceso cromatográfico	39
II.2.7.6.1. Teoría de distribución del analito en la columna cromatográfica.....	39
II.2.7.6.1.1. Factor de retención, k'	40
II.2.7.6.1.2. Factor de selectividad, α	40
II.2.7.6.1.3. Factor de resolución.....	41
II.2.7.6.2. Teoría de los platos teóricos	41
II.2.7.6.3. Teoría de Van Deemter.....	42
II.2.8. Correlación de Pearson.....	43
II.2.9. Correlación de Spearman.....	45
II.2.10. Análisis de componentes principales.....	45
III.1. Métodos	47
III.1.1. Recolección de las muestras.....	47
III.1.1.1. Tratamiento de la muestra en el laboratorio.....	47
III.2. Materiales y reactivos.....	48
III.2.1. Materiales para muestreo.....	48
III.2.2. Reactivos	48
III.2.3. Patrones certificados empleados en el método cromatográfico	48
III.2.4. Instrumentación.....	48
III.3. Determinación cromatográfica.....	51

III.3.1 Tiempo de retención para los plaguicidas organoclorados componentes de la mezcla patrón.....	52
IV. Procedimiento experimental.....	53
V. Resultados	54
V.1. Parámetros físico-químicos de las muestras.....	54
V.2. Curvas de calibrado sencilla para los plaguicidas organoclorados	58
V.3. Determinación de los méritos analíticos del método para la cuantificación de los plaguicidas organoclorados	65
V.3.1. Límite de detección (LD) y Límite de Cuantificación (LC).....	65
V.3.2. Intervalo Lineal	67
V.3.3. Precisión y exactitud del método analítico para los plaguicidas organoclorados	68
V.4. Porcentajes de recuperación	69
V.5. Concentración de plaguicidas organoclorados presentes en las estaciones de recolección establecidas en el estudio	73
V.6. Frecuencia de aparición de los plaguicidas organoclorados estudiados.....	85
V.7. Porcentaje de frecuencia de aparición de plaguicidas organoclorados respecto a la estación climática	94
V.8. Análisis de Componentes Principales	103
V.9. Análisis y discusión de resultados.....	105
V.9.1. Parámetros físico-químicos de las muestras.....	105
V.9.1.1. pH de las muestras para cada punto estudiado en los diferentes muestreos.....	105
V.9.1.2. Conductividad de las muestras para cada punto estudiado en los diferentes muestreos.....	106
V.9.2. Concentración de POC's presentes en las estaciones de recolección establecidas en el estudio..	106
V.9.2.1. Concentración del plaguicida alfa-HCH	107
V.9.2.2. Concentración del plaguicida heptacloro	107
V.9.2.3. Concentración del plaguicida aldrín.....	108
V.9.2.4. Concentración del plaguicida delta-HCH.....	109
V.9.2.5. Concentración del plaguicida dieldrín.....	109
V.9.2.6. Concentración del plaguicida endrín.....	110

V.9.2.7. Concentración del plaguicida p,p'-DDD.....	111
V.9.2.8. Concentración del plaguicida p,p'-DDT	111
V.9.2.9. Concentración del plaguicida metoxicloro.....	112
V.9.3. Porcentaje de frecuencia de aparición de los POC's estudiados	112
V.9.3.1. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida alfa-HCH.....	113
V.9.3.2. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida heptacloro.....	113
V.9.3.3. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida aldrín	114
V.9.3.4. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida delta-HCH.....	115
V.9.3.5. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida dieldrín	116
V.9.3.6. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida endrín	117
V.9.3.7. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida p,p'-DDD	118
V.9.3.8. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida p,p'-DDT.....	119
V.9.3.9. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida metoxicloro	120
V.9.4. Porcentaje de frecuencia de aparición de POC's respecto a la estación climática	121
V.9.4.1. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida alfa-HCH en la época invierno/sequía.....	121
V.9.4.2. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida heptacloro en la época invierno/sequía	122
V.9.4.3. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida aldrín en la época invierno/sequía.....	123
V.9.4.4. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida delta-HCH en la época invierno/sequía	124
V.9.4.5. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida dieldrín en la época invierno/sequía.....	125
V.9.4.6. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida endrín en la época invierno/sequía.....	126
V.9.4.7. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida p,p'-DDD en la época invierno/sequía.....	127
V.9.4.8. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida p,p'-DDT en la época invierno/sequía.....	128

V.9.4.9. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida metoxicloro en la época invierno/sequía	129
V.9.5. Análisis de Componentes Principales	130
V.10. Conclusiones	132
V.11. Recomendaciones	133
V.12. Anexos	134
V.12.1. Anexo 1: Cromatograma de la curva de calibrado para 50ppb	134
V.12.2. Anexo 2: Coordenadas geográficas de los puntos de muestreo	135
V.12.3. Anexo 3: Cuenca del río Chama.....	136
V.13. Referencias bibliográficas	137

www.bdigital.ula.ve

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad	19
Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas, de acuerdo a su familia química	20
Tabla 3. Usos de los plaguicidas	24
Tabla 4. Principales usos de los plaguicidas según grupo químico.....	24
Tabla 5. Técnicas de análisis multiresiduos, utilizadas para la monitorización ambiental de plaguicidas.....	29
Tabla 6. Técnicas de análisis utilizadas para la monitorización biológica de plaguicidas	31
Tabla 7. Condiciones instrumentales de análisis establecidas en el LFQO para la determinación de plaguicidas organoclorados en aguas	50
Tabla 8. Rampa de temperatura del horno	51
Tabla 9. Tiempo de retención de patrones de plaguicidas organoclorados estudiados.....	52
Tabla 10. Parámetros físico-químicos para el muestreo 1.....	54
Tabla 11. Parámetros físico-químicos para el muestreo 2.....	55
Tabla 12. Parámetros físico-químicos para el muestreo 3.....	56
Tabla 13. Parámetros físico-químicos para el muestreo 4.....	56
Tabla 14. Parámetros físico-químicos para el muestreo 5.....	57
Tabla 15. Resultados obtenidos de las curvas de calibrado sencillas para los plaguicidas organoclorados	64
Tabla 16. Resultados de límite de detección y límite de cuantificación de la curva de calibrado sencilla.....	66
Tabla 17. Resultados del intervalo lineal y dinámico de trabajo para cada plaguicida en estudio.....	68
Tabla 18. Valores de porcentajes de recuperación para 10 ppb	69
Tabla 19. Valores de porcentajes de recuperación para 25 ppb	70
Tabla 20. Valores de porcentajes de recuperación para 50 ppb	72
Tabla 21. Concentración de plaguicidas organoclorados en el punto 1: Apartaderos	74
Tabla 22. Concentración de plaguicidas organoclorados en el punto 2: Mucuchíes (vía Gavidia).....	75
Tabla 23. Concentración de plaguicidas organoclorados en punto 3: Mucurubá (vía La Cruz) ...	77
Tabla 24. Concentración de plaguicidas organoclorados en punto 4: Tabay (Vía la Mucuy)	78

Tabla 25. Concentración de plaguicidas organoclorados en punto 5: Santa Juana (Puente Morrocoy).....	80
Tabla 26. Concentración de plaguicidas organoclorados en punto 6: Don Luis (La Vega).....	81
Tabla 27. Concentración de plaguicidas organoclorados en punto 7: Puente Real.....	83
Tabla 28. Concentración de plaguicidas organoclorados en punto 8: Los Estanques.....	84
Tabla 29. Aparición del plaguicida organoclorado alfa-HCH	86
Tabla 30. Aparición del plaguicida organoclorado heptacloro	87
Tabla 31. Aparición del plaguicida organoclorado aldrín.....	88
Tabla 32. Aparición del plaguicida organoclorado delta-HCH.....	89
Tabla 33. Aparición del plaguicida organoclorado dieldrín.....	90
Tabla 34. Aparición del plaguicida organoclorado endrín.....	91
Tabla 35. Aparición del plaguicida organoclorado p,p´-DDD	92
Tabla 36. Aparición del plaguicida organoclorado p,p´-DDT	93
Tabla 37. Aparición del plaguicida organoclorado metoxicloro.....	94
Tabla 38. Aparición del plaguicida organoclorado alfa-HCH en la época invierno/sequía.....	95
Tabla 39. Aparición del plaguicida organoclorado heptacloro en la época invierno/sequía.....	96
Tabla 40. Aparición del plaguicida organoclorado aldrín en la época invierno/sequía	97
Tabla 41. Aparición del plaguicida organoclorado delta-HCH en la época invierno/sequía	98
Tabla 42. Aparición del plaguicida organoclorado dieldrín en la época invierno/sequía	99
Tabla 43. Aparición del plaguicida organoclorado endrín en la época invierno/sequía	100
Tabla 44. Aparición del plaguicida organoclorado p,p´-DDD en la época invierno/sequía	101
Tabla 45. Aparición del plaguicida organoclorado p,p´-DDT en la época invierno/sequía.....	102
Tabla 46. Aparición del plaguicida organoclorado metoxicloro en la época invierno/sequía	103
Tabla 47. Análisis de Componentes Principales	104

Índice de gráficos

Gráfico 1. Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados alfa-HCH, gamma-HCH, beta-HCH y delta-HCH	59
Gráfico 2. Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados aldrín, dieldrín, endrín y endrín aldehído	60
Gráfico 3. Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados endosulfan I, endosulfan II y endosulfan sulfato	61
Gráfico 4. Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados heptacloro, heptacloro exo-epoxido, metoxicloro.....	62
Gráfico 5. Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT.....	63
Gráfico 6. pH de las muestras para cada punto estudiado en los diferentes muestreos	105
Gráfico 7. Conductividad de las muestras para cada punto estudiado en los diferentes muestreos.....	106
Gráfico 8. Concentración del plaguicida alfa-HCH.....	107
Gráfico 9. Concentración del plaguicida heptacloro.....	107
Gráfico 10. Concentración del plaguicida aldrín.....	108
Gráfico 11. Concentración del plaguicida delta-HCH	109
Gráfico 12. Concentración del plaguicida dieldrín	109
Gráfico 13. Concentración del plaguicida endrín.....	110
Gráfico 14. Concentración del plaguicida p,p'-DDD.....	111
Gráfico 15. Concentración del plaguicida p,p'-DDT	111
Gráfico 16. Concentración del plaguicida metoxicloro.....	112
Gráfico 17. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado alfa-HCH	113
Gráfico 18. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado heptacloro	114
Gráfico 19. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado aldrín	115
Gráfico 20. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado delta-HCH....	116
Gráfico 21. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado dieldrín.....	117
Gráfico 22. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado endrín	118
Gráfico 23. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado p,p'-DDD.....	119
Gráfico 24. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado p,p'-DDT	120

Gráfico 25. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado metoxicloro..	121
Gráfico 26. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado alfa-HCH época invierno/sequía	122
Gráfico 27. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado heptacloro época invierno/sequía	123
Gráfico 28. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado aldrín época invierno/sequía	124
Gráfico 29. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC delta-HCH época invierno/sequía.	125
Gráfico 30. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado dieldrín época invierno/sequía	126
Gráfico 31. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado endrín época invierno/sequía	127
Gráfico 32. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado p,p'-DDD época invierno/sequía	128
Gráfico 33. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado p,p'-DDT época invierno/sequía	129
Gráfico 34. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida organoclorado metoxicloro época invierno/sequía	130
Gráfico 35. Análisis de Componentes Principales	131

Índice de figuras

Figura 1. Estructura química de plaguicidas organoclorados.....	23
Figura 2. Diagrama de un cromatógrafo de gases	33
Figura 3. Inyector convencional.....	35
Figura 4. Esquema de un inyector de split	35
Figura 5. Cromatógrafo de gases Varian CP-3800.....	49

www.bdigital.ula.ve

I.1. Introducción

La contaminación de los ríos es uno de los grandes problemas que enfrenta la humanidad actualmente a nivel mundial, lo es por los vertidos agrícolas, domésticos e industriales que constantemente discurren hasta sus cursos. Entre los contaminantes de los ríos se encuentran los originados por el uso de agrotóxicos para aumentar el rendimiento económico de los cultivos. Este tipo de compuestos químicos llegan al medio ambiente mediante distintos métodos de aplicación, bien sea terrestre o aéreo y llegan a los afluentes directa o indirectamente sin tratamiento alguno. Particularmente, la actividad agrícola del estado Mérida es caracterizada por ser una de las más desarrolladas del país, es altamente productiva, proporciona bienestar económico, pero podría ser causante de contaminación de sus recursos hídricos.¹

La agricultura no es solamente el mayor consumidor de los recursos hídricos, sino que, debido a la poca eficiencia en su distribución y aplicación, los efluentes que retornan a las aguas superficiales o subterráneas contienen importantes cantidades de nutrientes, sales y productos agroquímicos, que contribuyen al detrimento de su calidad. El aumento del uso de insumos agrícolas está originando descargas importantes de productos químicos a los cursos de agua. Como consecuencia, los ríos sufren profundas alteraciones cualitativas al cruzar los valles, donde está establecida la mayor parte de la población y que sustentan las principales actividades productivas, incluida la agricultura.²

Entre los insumos agrícolas que se usan en la agricultura se encuentran todo tipo de plaguicidas. Los más peligrosos son los de difícil degradación, como son los organoclorados, cuya persistencia de muchos años pone en peligro la vida misma del suelo y es el punto de partida para la contaminación de todos los compartimientos ambientales, incluido las aguas.³ Su alta volatilidad les permite migrar por deriva a grandes distancias por aire o por agua.⁴ Estos plaguicidas fueron usados ampliamente en el sector agrícola a nivel mundial desde el año 1950. Desde la introducción del DDT como plaguicida y el subsiguiente desarrollo de otros plaguicidas organoclorados (POC's), residuos de estos compuestos se han encontrado en diferentes partes del planeta. Se ha prohibido el uso de los POC's debido a sus efectos tóxicos potenciales sobre el ser humano y/o sus impactos negativos sobre los ecosistemas. Durante los años 60 y 70 el uso POC's en la agricultura creció de manera importante, y paralelamente un número cada vez más elevado de evidencia científica demuestra que los organoclorados son sustancias químicas tóxicas que han generado

severos problemas sobre los ecosistemas y con efectos inmediatos y/o crónicos sobre la salud. Su acción, como casi todos los plaguicidas, es a nivel del sistema nervioso. Se han descrito alteraciones neurológicas, alteraciones del comportamiento y disminución de los procesos cognitivos. También se han asociado con aumento en la incidencia de cáncer y alteraciones en el sistema inmunológico. Los POC's son disruptores endocrinos: pueden imitar, sustituir o inhibir la acción de las hormonas. En reproducción humana hay reportes acerca de alteraciones en la fertilidad, y en la embriogénesis.⁵

Las propiedades intrínsecas de los POC's forman una combinación peligrosa que hace imposible controlarlos efectivamente una vez liberados al medio ambiente. El transporte a gran distancia de estas sustancias hacia regiones donde nunca habían sido utilizadas o producidas, además de la amenaza consiguiente que dichos contaminantes representan para la salud y el medio ambiente en todo el mundo, condujeron a la comunidad internacional a instar por una respuesta global urgente para reducir y eliminar la liberación de dichos contaminantes al medio ambiente.

Por estas razones, nace el Convenio de Estocolmo en 2009,⁶ que tiene como propósito principal proteger al hombre y al medio ambiente de los efectos adversos ocasionados por los compuestos orgánicos persistentes (como los organoclorados: aldrín, dieldrín, endrín, heptacloro, mirex, clordano, toxafeno, hexaclorobenceno (HCB) y, diclorodifeniltricloroetano (DDT), la llamada Docena Sucia). Adicionalmente, existen seis compuestos orgánicos persistentes candidatos a integrar esta lista: α -hexaclorociclohexano (α -HCH), γ -hexaclorociclohexano (γ -HCH, lindano), endosulfán, etoxicloro, clordecona y pentaclorofenol),⁷ todos ellos con propiedades similares a los POC's. Los países adheridos están comprometidos a su reducción o eliminación, por el riesgo ocasionado a la salud humana y a los ecosistemas.⁸

Aunque el uso de POC's es ilegal, hoy en términos generales, han sido utilizados extensamente para la agricultura en América Latina durante las últimas décadas.⁹⁻¹⁰ El uso indiscriminado de todo tipo plaguicidas produce una lixiviación de estos químicos hacia las fuentes de agua utilizada por las poblaciones. Por ello es necesario realizar evaluación constante de la calidad de las aguas superficiales, antes de que este recurso continúe en creciente deterioro. Muchas investigaciones y organizaciones de desarrollo han llamado la atención, recientemente, a la crisis global del agua, indicando que una proporción creciente de la población mundial no tiene acceso fácil a cantidades adecuadas de este recurso y de buena calidad.¹¹

Es deber del Estado garantizar la protección de las cuencas hidrográficas, la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y de los vertidos o efluentes líquidos susceptibles de degradar el medio acuático y alterar los niveles de calidad exigibles para preservar y mejorar este recurso imprescindible para la vida de los seres humanos.

La posible presencia de POC's en un tramo del río Chama se evaluaron en el presente trabajo mediante análisis químicos cuantitativos usando la técnica de cromatografía de gases con detector de captura electrónica, comparando los resultados obtenidos con los establecidos en el Decreto 883¹² de la normativa nacional vigente, para establecer la posible contaminación por los mismos en los distintos puntos a estudiar en la Cuenca del río Chama.¹³

Los análisis químicos sólo son una instantánea fotográfica, y los efectos de los contaminantes se detectan si son dispuestos en el momento. Es decir, los resultados son puntuales en la dimensión cronológica y no revelan mucho de la evolución (disolución) de una carga contaminante y la capacidad resiliente y amortiguadora de los ecosistemas acuáticos.

El método analítico, reportó datos con adecuado y comprobable grado de confianza. El método estandarizado fue sometido a un seguimiento sistemático por medio de “gráficas de control de calidad” y con ensayos particularmente diseñados con el propósito de ajustar los puntos débiles o los que no habían quedado cubiertos en dicha estandarización. Mediante la aplicación de un protocolo de estandarización se obtuvo de forma experimental y para las condiciones particulares del Laboratorio, los valores de los parámetros que sirven como criterios de confianza del método analítico; estos parámetros fueron: exactitud, precisión, linealidad, límite de detección, sensibilidad, y porcentaje de recuperación.¹⁴

Con los resultados de este proyecto se espera aportar suficiente información para que en el futuro cercano se puedan desarrollar metodologías de prevención para cumplir con metas de orden social, apoyar la toma de decisiones en materia de normas, definir problemas actuales y emergentes de calidad de agua y promover el conocimiento científico. En base a lo anterior se pretende proteger la salud humana, acuática y de otros usos, en consecuencia, es posible proponer acciones de planificación, manejo y reglamentación de los recursos hídricos.

I.2. Planteamiento del problema

Los efectos de la contaminación son muy diversos y dependen de los elementos contaminantes. Entre los efectos más comunes podemos citar las afectaciones a la salud humana con el incremento

de enfermedades, la afectación a la salud ambiental con la ruptura del equilibrio ecológico, la disminución y/o desaparición de la vida acuática y consecuentemente el deterioro de la calidad del agua para diferentes fines (consumo humano, agrícola, recreativo, entre otros).

No se trata solamente de depurar o de limpiar el agua, se trata también de incitar a buenas prácticas de prevención, para evitar simplemente que ocurra la contaminación.

La agricultura, por ser el mayor usuario del agua dulce a escala mundial y principal factor de degradación de los recursos hídricos superficiales y subterráneos, justifica la preocupación existente por sus repercusiones mundiales sobre la calidad del agua a escala mundial.

Respecto a Venezuela, en un documento publicado por la Red de Organizaciones Ambientalistas No Gubernamentales de Venezuela (Red ARA 2011), se indica que una de las principales causas del problema de la contaminación del agua en el país ha sido la insuficiencia de los gobiernos para controlar y mitigar la incorporación de desechos provenientes de la actividad agrícola a los recursos hídricos. A pesar de que existe una legislación al respecto y que Venezuela ha suscrito convenios y acuerdos internacionales para el control de la contaminación por sustancias peligrosas, entre los que se encuentra los Convenios de Basilea, Rotterdam, Estocolmo y SAICM (Red ARA 2011), el problema persiste debido a que, además de la falta de control, prevalece una práctica agrícola basada en la utilización excesiva y redundante de agroquímicos.

En el caso de los recursos hídricos del río Chama, se puede suponer que, en su descenso desde los altos páramos y montañas, va arrastrando cantidad importante de todo tipo de plaguicidas entre ellos los organoclorados debido a la intensidad de la actividad agrícola en la parte alta de la cuenca, que van contaminando en gran proporción las aguas del río, evento dañino para los pobladores de esta zona andina. El deterioro de la cuenca del río Chama debido a la presencia de POC's, atenta contra la disponibilidad del recurso agua, afecta los costos de tratamiento y pudiera limitar el desarrollo de las comunidades establecidas en esta cuenca. En consecuencia, es muy importante monitorear de forma continua y sistemática la cantidad de POC's a lo largo de su trayectoria para garantizar la calidad de sus aguas respecto a este parámetro específico.

I.3. Hipótesis

El mantenimiento de la intensa actividad agrícola a lo largo de la Cuenca Intramontana del río Chama, requiere de la utilización de grandes cantidades de plaguicidas pertenecientes a diferentes

grupos químicos, que pudiera estar provocando la contaminación de sus aguas, situación que provoca una incidencia negativa sobre la vida silvestre y el hombre. En consecuencia, es posible sospechar la presencia de plaguicidas organoclorados que pudieran ser cuantificados por la técnica de cromatografía de gases con detector de captura electrónica.

I.4. Objetivo General:

Determinar la presencia de plaguicidas organoclorados en puntos específicos de la Cuenca del río Chama, mediante la técnica de cromatografía de gases con detector de captura electrónica.

I.5. Objetivos Específicos:

- a) Realizar recolección de muestras simples en ocho puntos desde Apartaderos hasta Los Estanques a lo largo del río Chama en el estado Mérida.
- b) Verificar los méritos analíticos del método de extracción líquido-líquido usado en el LFQO para cuantificar los plaguicidas organoclorados presentes en las estaciones de muestreo establecidos en el río Chama (límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión, rango lineal, rango dinámico y porcentaje de recuperación).
- c) Determinar la concentración de los plaguicidas organoclorados presentes en las estaciones de muestreo establecidas, mediante la técnica Cromatografía de Gases con Detector de Captura Electrónica.
- d) Comparar las concentraciones encontradas de los plaguicidas organoclorados en la época de sequía e invierno.
- e) Comparar los resultados obtenidos de las concentraciones de los plaguicidas en aguas del río Chama con la normativa nacional e internacional vigente.
- f) Realizar el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos.

II.1. Antecedentes

El mundo se ha caracterizado en las últimas cinco décadas por el uso intensivo de plaguicidas en el ámbito agrícola. El aumento de la demanda interna para el cultivo de granos básicos y la introducción de cultivos de exportación, han contribuido al uso generalizado y muchas veces

indiscriminado de plaguicidas para la protección de cultivos. Como consecuencia, muchos de estos productos han causado por décadas daños importantes a la salud humana y al ambiente.¹⁵

La facilidad de obtención y aplicación, la rapidez de sus resultados y su costo reducido extendieron rápidamente su uso indiscriminado, sin sospechar los efectos negativos sobre los seres vivos y el ambiente, efectos que aún hoy, después de más de 20 años de su prohibición aún persisten. Muy cercanos químicamente al DDT, aparecieron otros compuestos orgánicos sintéticos con cloro en su fórmula, los POC's. Sin embargo, debido al uso masivo generalizado, su efectividad comenzó a disminuir en algunos casos y en los años 50 se diseñaron nuevos pesticidas sintéticos del grupo de los organofosforados y carbamatos que fueron utilizados como suplementos o sustitutos.

En el 2015, Samuel Cárdenas, Adriana Marquez, Edilberto Guevara y Demetrio Rey, realizaron la caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, Venezuela.¹⁶

Esta investigación propuso caracterizar plaguicidas organoclorados (POC), y parámetros fisicoquímicos en agua y sedimentos del río Tucutunemo. Se colectaron y analizaron 36 muestras simples de agua y sedimentos en tres estaciones de medición cada seis meses. La cuenca del río Tucutunemo tiene una superficie de 116,67 km², de los cuales 13,75 km² son suelos agrícolas cultivados. La caracterización de los POC se realizó mediante análisis químico, utilizando un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones, calibrado con 14 POC, de los cuales se detectaron ocho de ellos: aldrín, dieldrín, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, endrín, o,p'-DDE y o,p'-DDT. En agua, las concentraciones de POC totales variaron desde 0,073 hasta 0,098 µg/l, por debajo de la regulación de la República Bolivariana de Venezuela, que propone 200 µg/l. El promedio de las concentraciones de POC más altas detectadas en agua fueron las siguientes: aldrín, 0,021 µg/l; dieldrín, 0,022 µg/l; p,p'-DDT, 0,011 µg/l, rango de valores que, exceptuando el p,p'-DDT, son más bajos que los propuestos por la Environmental Protection Agency (EPA) de 1,300, 0,730 y 0,001 µg/l, para aldrín, dieldrín y DDT, respectivamente. En los sedimentos, las concentraciones totales variaron de 13,340 a 45,910 µg/kg, observándose las concentraciones promedio más altas en aldrín, 4,508 µg/kg y Dieldrín, 4,169 µg/kg. En sedimentos, el análisis de varianza detectó diferencias significativas ($p < 0,05$) para algunas medias de POC.

En el 2013, Pedro Benítez Díaz y Leticia Miranda Contreras. Estudiaron la contaminación de las aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica.¹⁷

Desde finales de los años 40 se introdujo en Latinoamérica la “revolución verde”, un modelo de explotación agrícola industrializado basado en la aplicación de agroquímicos sintéticos; de esta manera se creó una situación de dependencia de estos productos, siendo los plaguicidas los más relevantes entre ellos. La utilización inadecuada y excesiva de plaguicidas en la agricultura ha traído como consecuencia la contaminación de los cuerpos de aguas superficiales. Se ha reportado la presencia de residuos de plaguicidas organofosforados, carbamatos, triazinas y piretroides, entre otros, en aguas superficiales cercanas a zonas de producción agrícola en Venezuela, Colombia, Ecuador y México. En la mayoría de los casos, las concentraciones encontradas sobrepasan los límites establecidos por las normativas nacionales e internacionales establecidas por instituciones como US-EPA, UE y OMS. Se ha reportado también la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados e indicios de aplicación reciente de principios activos como DDT, eldrín, aldrín y dieldrín, considerados contaminantes orgánicos persistentes y prohibidos desde hace más de 20 años. A través de los cursos de agua, estos contaminantes tóxicos son transportados lejos de los lugares donde se aplican, contaminando otros ecosistemas y fuentes de agua lo cual podría estar ocasionando problemas de salud pública.

En el 2012, Yuri Molina Morales, Mery Flores García, Alirio Balza Quintero, Pedro Benítez Díaz y Leticia Miranda Contreras. Estudiaron los niveles de plaguicidas en aguas superficiales de una región agrícola del estado Mérida, Venezuela entre 2008 y 2010.¹⁸

La fuerte demanda de producción agrícola conlleva al uso indiscriminado de agro-químicos causando el desmejoramiento de la calidad de las aguas superficiales. En la comunidad agrícola de Bailadores, municipio Rivas Dávila, Estado Mérida, Venezuela, fueron monitoreados los ríos Las Tapias, Las Playitas y Mocoties por la presencia de residuos de plaguicidas durante los años 2008 y 2010. Las muestras de agua fueron sometidas a una extracción en fase sólida y se analizó la presencia de residuos de plaguicidas mediante HPLC con detector de arreglo de diodos (SPE-HPLC-DAD). Los residuos de plaguicidas detectados con mayor frecuencia y en más altas concentraciones fueron los siguientes: clorpirifos ($302,9 \pm 0,9$) $\mu\text{g/l}$, diazinon ($459 \pm 4,0$) $\mu\text{g/l}$, dimetoato ($55 \pm 3,0$) $\mu\text{g/l}$, mancozeb ($108 \pm 1,0$) $\mu\text{g/l}$ y metamidofos ($107 \pm 8,0$) $\mu\text{g/l}$, los cuales se encuentran en la lista de plaguicidas muy peligrosos de la Red Internacional de Control de plaguicidas. En todos los casos, los niveles detectados superan los límites establecidos por la Unión Europea y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América. La concentración total de los organofosforados supera también los límites establecidos por la

legislación venezolana. Los resultados de este estudio demuestran un alto nivel de contaminación por plaguicidas de los principales cursos de aguas superficiales del municipio Rivas Dávila. Se recomienda continuar con un programa de monitoreo de plaguicidas y la necesidad de cambiar el modo de producción actual hacia una práctica agrícola sostenible, que permita reducir la utilización de agroquímicos y sus consecuencias negativas para el ambiente y la salud humana.

En el 2012, Simón Astiz. Estudió el deterioro del recurso agua en el río Cataniapo, Amazonas, Venezuela.¹⁹ La cuenca del río Cataniapo, única fuente de agua para la ciudad de Puerto Ayacucho en la amazonía venezolana, está siendo sometida a una intensa presión ambiental por la anárquica expansión agrícola y urbanística local. Con la finalidad de caracterizar la alteración espacio-temporal en su calidad de agua fueron colectadas trimestralmente muestras de agua y sedimento en las secciones alta, media y baja del río Cataniapo entre los años 2000 y 2003. Fueron determinados los siguientes parámetros y compuestos: sólidos suspendidos, alcalinidad, pH, conductividad, oxígeno disuelto, coliformes totales y fecales, hidrocarburos totales, metales pesados (Pb, Hg, Ni, Zn, Cu y Cr) e insecticidas organoclorados. Las técnicas analíticas empleadas para los distintos análisis fueron la espectrofotometría de absorción atómica y el uso de sensores de campo. Los valores de pH oscilaron alrededor de las cinco unidades en las tres secciones del río, valor considerado normal para este tipo de aguas claras, según los registros históricos existentes; sin embargo, fue observada una acidificación temporal en la hidrofase de aguas bajas o época seca cuando el pH disminuyó hasta valores cercanos a cuatro. Fueron detectadas continuas y elevadas concentraciones de coliformes totales y fecales, alcanzando máximas de 14.000 y 2.800 organismos 100 ml⁻¹, respectivamente. Las concentraciones más altas encontradas para los metales pesados en el compartimiento agua fueron: Cu, 0,09; Cr, 0,05; Pb, 0,24; Zn, 0,33; Ni, 1,32; Hg, 0,02 mg/l, encontrándose el contenido de Pb, Ni y Hg por encima de las normativas internacionales para el normal desarrollo de la vida acuática en general y para el consumo humano en particular. Fueron registrados dos insecticidas organoclorados prohibidos en la cuenca debido a su figura administrativa de área protegida: aldrín (0,072 µg/l) y β-BHC (0,126 µg/l). Los resultados obtenidos en esta investigación revelaron un deterioro de la calidad de agua de la sección baja del río Cataniapo, aunque es muy localizado y moderado, es necesario remediar implementando alternativas de gestión ecológica, que incorporen el principio de precaución en el aprovechamiento de sus recursos acuáticos.

En el 2011, Eliana Pérez, Estudió la determinación de plaguicidas organoclorados en agua de pozos adyacentes a zonas agrícolas mediante CG-MS. Carabobo, Venezuela.²⁰

Se tomaron muestras en zonas urbanas y en zonas agrícolas, se realizó una extracción líquido-líquido a la matriz acuosa, se concentró y finalmente se le realizó el análisis por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Se detectaron la atrazina y la simazina en concentraciones de 0,06 y 0,05 ppm respectivamente, se concluyó que estos plaguicidas organoclorados, son compuestos orgánicos persistentes cuyo uso indiscriminado y trazas a nivel ambiental debe ser monitoreado constantemente, también que el método de extracción empleado para el tratamiento de muestras reales es muy eficaz para la obtención de los plaguicidas nombrados con un 80% de porcentaje de recuperación.

En el 2009, Yuri Carolina Molina Morales, estudió la determinación de la contaminación por plaguicidas mediante HPLC-DAD en aguas superficiales del municipio Rivas Dávila Estado Mérida Venezuela.²¹

Para la determinación de plaguicidas fueron empleadas las técnicas de extracción en fase sólida y cromatografía líquida de alta resolución con detector de arreglo de diodos. El estudio fue realizado durante cuatro semanas continuas, fueron evaluados un total de 13 plaguicidas de diferentes grupos químicos, entre ellos; organofosforados, carbamatos, triazinas y derivados de urea. La metodología de SPE-HPLC-DAD empleada cumplió con los criterios de validación analítica. Se determinó la presencia de restos de plaguicidas en los ríos estudiados, los plaguicidas encontrados con mayor frecuencia fueron los organofosforados y las traizinas con más de 60% de aparición. Las concentraciones obtenidas de los plaguicidas presentes no se encuentran contaminadas de acuerdo a la Legislación Venezolana vigente, sin embargo, están por encima del límite máximo exigido por las normas internacionales.

En el 2018, María José Climent, María Jesús Sanchez Martín, María Sonia Rodríguez Cruz, Pablo Pedreros, Roberto Urrutia y Eliseo Herrero Hernández. Estudiaron la determinación de pesticidas en aguas superficiales del río en Chile Central mediante el método multi-residuo de SPE-GC-MS.²²

En áreas con actividad agrícola, el uso excesivo de pesticidas puede contaminar los recursos hídricos. Es por eso que se utilizó un método de residuos múltiples basado en la extracción en fase sólida (SPE) y el análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GS-MS) para determinar once pesticidas y cinco productos de degradación en aguas superficiales de Chile Central. Los mejores resultados se obtuvieron cuando 500 ml de agua se concentraron previamente

utilizando cartuchos de polímero Oasis HLB y se utilizó acetona y acetonitrilo como disolventes para la elución. Para garantizar una buena cuantificación, se utilizaron estándares de matriz adaptada, que proporcionan una buena linealidad en el rango de concentración estudiado (0,10-1,5 µg/l), con porcentajes de recuperación > 60%, precisiones < 19% y límites de cuantificación < 0,1 µg/l. Las muestras de agua superficial se recolectaron al final de las temporadas de verano e invierno, considerando ríos, arroyos y canales de irrigación de la cuenca del río Cachapoal. Un porcentaje > 87% de los pesticidas analizados en esta investigación se detectaron en más de un sitio muestreado en ambas estaciones. Los compuestos con mayor frecuencia fueron desetilterbutilazina (DET), pirimetanilo, ciprodinilo y diazinón, y los compuestos detectados con concentración más alta fueron simazina y derivados de las triazinas. Se encontraron diferencias significativas en la concentración total de pesticidas para los sitios muestreados al final de la temporada de verano e invierno.

En el 2018, Ian A. Navarrete, Kendric Aaron M. Tee, Jewel Racquel S. Unson y Arnold V. Hallare. Estudiaron los residuos de pesticidas organoclorados en aguas superficiales y subterráneas a lo largo del río Pampanga, Filipinas.²³

El uso de pesticidas en países en desarrollo como Filipinas ha aumentado significativamente la producción de alimentos. Sin embargo, la práctica inadecuada y mal regulada del uso de pesticidas puede conducir a la contaminación de los recursos hídricos. Para detectar y evaluar el alcance de la contaminación por pesticidas, se analizaron residuos de pesticidas organoclorados en aguas superficiales y subterráneas en áreas seleccionadas a lo largo del río Pampanga, Filipinas. Las propiedades fisicoquímicas del agua superficial y del agua subterránea también se analizaron y los resultados revelaron que las concentraciones de fosfato en las muestras de agua superficial y subterránea eran de dos a tres veces más altas que los límites regulados de 0,5 mg/l, mientras que las concentraciones de nitrato estaban por debajo del regulado. Límite de 7 mg/l. Los resultados revelaron además que las aguas superficiales y subterráneas mostraron la presencia de siete pesticidas organoclorados incluidos en la lista del Convenio de Estocolmo de 2009, como dieldrín, endrín aldehído, α -BHC, β -BHC, δ -BHC, γ -clordano y endosulfán II. Las concentraciones de pesticidas organoclorados, incluyendo el endrín aldehído, BHC totales y heptacloro en el agua subterránea también se encontraron que excedían los límites reglamentarios, lo que indica que estos productos químicos todavía se están usando ilegalmente y se mantienen una preocupación ambiental importante a pesar de las prohibiciones y restricciones. Se sugiere que el monitoreo

químico de rutina (incluidas las variaciones estacionales) junto con el monitoreo biológico usando una batería de biomarcadores para pruebas de pesticidas organoclorados a lo largo del río Pampanga es necesario para proporcionar un control y la posible reducción de la contaminación ambiental para minimizar los riesgos de la salud humana.

En el 2018, Youmin Sun, Haibo Lv, Na Yu, Xianjie Lin, Guiqin Zhang. Realizaron el estudio del estado y las características de los residuos de pesticidas organoclorados en el cuerpo de agua superficial de las fuentes de agua potable del depósito Jinxiuchuan de China D.²⁴ La distribución y la composición de los 17 pesticidas organoclorados (POC) en muestras seleccionadas se investigaron con la cromatografía de gases acoplada con el espectrómetro de masas (GC-MS). Solo el DDT tiene la tasa de detección más alta del 100% en un período de un año. Las concentraciones residuales totales de 17 POC variaron de 0,1794 a 4,6479 ng/l, con una concentración media de 2,7516 ng/l y 1,3362 ng/l en las estaciones secas y húmedas, respectivamente. La concentración más alta de los pesticidas detectados estuvo por debajo de los límites máximos permisibles de los estándares de fuentes de agua potable de China y el valor de umbral de la EPA de los EE.UU. De acuerdo con los indicadores de los valores de relación de $(DDD + DDE) / DDT$ y $\alpha\text{-HCH} / \gamma\text{-HCH}$, los análisis de composición y la fuente de contaminación también se analizaron en este estudio. Indicó que el origen de los PCO fueron residuos históricos y un uso o descarga reciente de HCH y DDT en el reservorio de Jinxiuchuan. En general, las concentraciones de POC en el cuerpo de agua superficial del reservorio de Jinxiuchuan fueron mucho más bajas que otras fuentes de agua potable, y el riesgo era muy bajo. Sin embargo, el trabajo adicional que incluye la investigación de monitoreo debe ser fortalecido para garantizar la seguridad del agua potable.

En el 2018, Ying Bai, Xiaohong Ruan, J. P. van der Hoek. Estudiaron los residuos de pesticidas organoclorados (POC) en el ambiente acuático y evaluación de riesgos a lo largo del río Shaying, China.²⁵

Los pesticidas organoclorados (POC) son pesticidas con ubicuidad, persistencia y bioacumulación a escala global, que dejan residuos a largo plazo en el cuerpo de agua. La alta toxicidad de los POC representa una amenaza importante para la salud humana y la biodiversidad acuática, por lo que la evaluación del impacto de los POC en la ecología acuática y la salud humana es urgentemente necesaria. En esta investigación, se investigó la presencia de 16 POC en aguas superficiales y subterráneas a lo largo del río Shaying, China, así como las correlaciones de concentración de POC, en 24 sitios de muestreo seleccionados. Al mismo tiempo, el riesgo ecológico y el riesgo

carcinogénico humano, también se analizaron mediante el método de cociente de riesgo y la guía de evaluación de riesgos de US-EPA, respectivamente. Los resultados mostraron que la concentración total de POC osciló entre 21,0 y 61,4 ng/l en aguas subterráneas y 12,3 y 77,5 ng/l en aguas superficiales. El hexaclorociclohexano (HCH) y el heptacloro fueron los contaminantes prominentes en las aguas subterráneas, que indicaron su uso en el pasado y confirmaron su persistencia. Las proporciones de α -HCH / γ -HCH en el agua subterránea confirmaron que se utilizó γ -HCH (lindano) como sustituto principal del HCH técnico en el área de estudio. El análisis de correlación ilustró que el δ -HCH y el γ -HCH desempeñaron un papel dominante en el residuo de HCH. El heptacloro y el α -HCH, así como el endosulfán y el epóxido de heptacloro, tuvieron una correlación positiva muy significativa, lo que sugiere un uso asociado de los POC de dos pares. Se observó un riesgo ecológico extremadamente alto para el organismo acuático para γ -HCH, heptacloro y dieldrín, mientras que los riesgos carcinogénicos planteados por los POC seleccionados en aguas superficiales y subterráneas fueron todos aceptables.

En el 2018, Elizabeth N. Ndunda, Vincent O. Madadi, Shem O. Wandiga. Estudiaron los residuos de pesticidas organoclorados en sedimentos y agua del río Nairobi, Kenia: niveles, distribución y evaluación de riesgo ecológico.²⁶

La producción y el uso de la mayoría de los plaguicidas organoclorados (POC) fueron prohibidos a través del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. Sin embargo, aún se detectan cantidades apreciables en el medio ambiente debido a su persistencia, uso ilegal y liberaciones de suelos contaminados y existencias obsoletas. El presente estudio investigó los niveles de residuos de POC en el río Nairobi. Se recogieron muestras de sedimento y agua de tres sitios a lo largo del río y se examinaron en busca de 17 POC utilizando cromatografía de gases con un detector de captura de electrones (GC-DCE). La media de los residuos de pesticidas osciló entre 0,01 y 41,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en sedimento y por debajo del límite de detección a 39,7 ng/l en agua. En el sedimento α -HCH, β -HCH, γ -HCH, heptacloro epóxido y p,p'-DDD se detectaron en todas las muestras, mientras que α -HCH, γ -HCH, δ -HCH, heptacloro epóxido, endosulfán I y endrín se detectaron en todas las muestras de agua. Los niveles de POC en el agua estaban por debajo de los límites máximos permisibles de la OMS para las aguas superficiales. Sin embargo, se obtuvieron valores superiores a los lineamientos de calidad de sedimentos, para muestras de sedimentos en Racecourse Road Bridge y Outering Road Bridge, lo que confirma la toxicidad para los organismos acuáticos. En consecuencia, como se sabe que estos compuestos se bioacumulan en los tejidos

grasos, el uso continuo del agua del río representa un riesgo para la salud de los animales y de los seres humanos.

www.bdigital.ula.ve

II.2. Marco Teórico

El agua es el compuesto más importante de todos y uno de los principales constituyentes del mundo en que vivimos y de la materia viva. Las tres cuartas partes de nuestra superficie terrestre están cubiertas de agua. Es esencial para toda forma de vida.

La mayor parte del agua se destina a la agricultura, y es utilizada para irrigar los cultivos. La agricultura es la actividad que más agua demanda, datos de la UNESCO dicen que menos del 20% de este total llega a la planta; el resto es un inmenso desperdicio que, además, transporta residuos con sustancias tóxicas que inevitablemente van a parar a los ríos.²⁷

El agua dulce es un recurso nacional esencial.²⁸ La escasez y el deterioro de los recursos hídricos nacionales exigen realizar mayores esfuerzos en materias de planificación, evaluación y protección. Las tareas de prevención, protección y recuperación del recurso deben llegar a ser prioritarias.²⁹

Actualmente la agricultura supone una importante presión sobre las masas naturales de agua, tanto en cantidad como en calidad.³⁰ Así, el agua que precisan los regadíos supone una disminución de los caudales naturales de los ríos y un descenso de los niveles de las aguas subterráneas que ocasionan un efecto negativo en los ecosistemas acuáticos.

La agricultura, es el conjunto de técnicas y conocimientos para cultivar la tierra y la parte del sector primario que se dedica a ello. En ella se engloban los diferentes trabajos de tratamiento del suelo y los cultivos de vegetales. Comprende todo un conjunto de acciones humanas que transforma el medio ambiente natural, con el fin de hacerlo apto para el crecimiento de las siembras.

La agricultura es un componente dominante de la economía mundial.³¹ Si bien la mecanización de la agricultura en muchos países ha reducido espectacularmente la parte de la población que trabaja en ese sector, la necesidad acuciante de producir alimentos en cantidad y calidad suficientes ha repercutido en las prácticas agrícolas de todo el mundo.³²

En muchos países, esta presión ha originado una expansión hacia tierras marginales y normalmente está asociada a la agricultura de subsistencia.²⁸

En otros, la necesidad de alimentos ha llevado a la expansión del riego y a una utilización cada vez mayor de fertilizantes y plaguicidas con el fin de lograr y mantener rendimientos superiores.²⁸

Como es bien sabido, la agricultura es el principal usuario de recursos de agua dulce, ya que utiliza un promedio mundial del 70 por ciento de todos los suministros hídricos superficiales.³³

Si se exceptúa el agua perdida mediante evapotranspiración, el agua utilizada en la agricultura se recicla de nuevo en forma de agua superficial y/o subterránea. No obstante, la agricultura es al mismo tiempo causa y víctima de la contaminación de los recursos hídricos.²⁸ Es causa, por la descarga de contaminantes y sedimentos en las aguas superficiales y/o subterráneas,³⁴ por la pérdida neta de suelo como resultado de prácticas agrícolas desacertadas y por la salinización³⁵ y anegamiento³⁶ de las tierras de regadío.

Es víctima, por el uso de aguas residuales³⁷ y aguas superficiales³⁸ y subterráneas³⁹ contaminadas, que contaminan a su vez los cultivos y transmiten enfermedades a los consumidores y trabajadores agrícolas.⁴⁰

Las actividades relacionadas son las que integran el llamado sector agrícola. Todas las actividades económicas que abarca dicho sector tienen su fundamento en la explotación de los recursos que la tierra origina, favorecida por la acción del hombre.

Es una actividad de gran importancia estratégica como base fundamental para el desarrollo autosuficiente y riqueza de las naciones.

Factores a estudiar en el agua contaminada:

Temperatura interna: Valores de la temperatura interna del agua a la altura del punto de muestreo. La temperatura del agua se eleva, lo que tiene consecuencias en las reacciones químicas y biológicas que se dan en el agua. Una temperatura elevada favorece la proliferación de microorganismos y puede agravar los problemas de sabor, color, olor y corrosión.

II.2.1. Conductividad

La Conductividad es la medida de la capacidad del agua para conducir la electricidad. Es indicativa de la presencia de iones. Proviene de una base, un ácido o una sal, disociadas en iones.⁴¹

El agua pura tiene una conductividad eléctrica muy baja, mientras que el agua natural tiene iones en disolución y su conductividad es mayor y proporcional a la cantidad y características de esos electrolitos.⁴² Por esto se usan los valores de conductividad como índice aproximado de

concentración de solutos. Como la temperatura modifica la conductividad las medidas se deben hacer a 20°C.

Los riesgos de un agua de riego con alta conductividad eléctrica son:

- Precipitación de sales: En la solución de riego con obstrucción de los goteros.
- Daño al cultivo: Por una solución demasiado concentrada en sales que produce interferencias en la absorción radical. Normalmente la concentración de sales es mayor dentro de la célula que en el agua del suelo. Si esto no ocurre, no se produce absorción de agua y la planta se marchita.
- Salinización del suelo.

II.2.1.1. Concentración establecida por otros países de la región o guías Internacionales

La Norma para el Control de la Calidad de los cuerpos de agua de Venezuela (decreto 883), establece un valor de conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, en aguas destinadas al riego de hortalizas, legumbres consumidas en crudo, cereales, y cultivos arbóreos.

El Anteproyecto de Norma de Calidad para la Protección de las Aguas Continentales Superficiales de Chile, establece un valor de conductividad de 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para aguas destinadas a riego irrestricto.

La Norma Técnica Nacional para Agua, de Honduras, establece un valor de conductividad de 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para aguas destinadas al uso agrícola.

II.2.1.2. Método de análisis de conductividad: Conductímetro.

II.2.2. pH

El pH expresa la intensidad de la condición ácida o alcalina de una solución. El pH del agua natural depende de la concentración de CO_2 . El pH de las aguas naturales se debe a la composición de los terrenos atravesados, el pH alcalino indica que los suelos son calizos y el pH ácido que son silíceos.⁴¹

El pH es un valor variable entre 0 y 14 que indica la acidez o la alcalinidad de una solución. Además, conocer el mantenimiento del pH apropiado en el flujo del riego ayuda a prevenir reacciones químicas de fertilizantes en las líneas, que un valor de pH elevado puede causar obstrucciones en los diferentes componentes de un sistema de fertirrigación debidas a la formación

de precipitados, que un adecuado pH asegura una mejor asimilabilidad de los diferentes nutrientes, especialmente fósforo y micro nutrientes.

La reacción del suelo o pH del suelo afecta de modo significativo la disponibilidad y la asimilación de nutrientes y ejerce una fuerte influencia sobre la estructura del propio suelo.

En las aguas de riego el pH normal es de 6,5 y 8,4. Las aguas con pH anormal pueden crear desequilibrios de nutrición o contener iones tóxicos que alterarían el crecimiento normal de la planta. El pH de la solución nutriente en contacto con las raíces puede afectar el crecimiento vegetal de dos formas principalmente: El pH puede afectar la disponibilidad de los nutrientes, para que el aparato radical pueda absorber los distintos nutrientes, éstos obviamente deben estar disueltos. Los valores extremos de pH pueden provocar la precipitación de ciertos nutrientes con lo que permanecen en forma no disponible para las plantas.

El pH puede afectar al proceso fisiológico de absorción de los nutrientes por parte de las raíces, todas las especies vegetales presentan un rango característico de pH en los que su absorción es idónea. Fuera de este rango la absorción radicular se ve dificultada y si la desviación en los valores de pH es extrema, puede verse deteriorado el sistema radical o presentarse toxicidades debidas a la excesiva absorción de elementos fitotóxicos (aluminio).

II.2.2.1. Concentración establecida por otros países de la región o guías internacionales

- La FAO, establece un rango del pH normal para aguas de riego entre 6,5 a 8,4.
- La Ley General de Aguas establece un rango de pH normal de 5-9 unidades, para aguas de riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales, correspondiente a la clase III.
- La Norma para el control de la calidad de los cuerpos de agua de Venezuela, establece un rango de pH normal de 6,5 a 8,5 unidades, en aguas destinadas al riego de hortalizas, legumbres consumidas en crudo, cereales y cultivos arbóreos.
- El Anteproyecto de Norma de Calidad para la Protección de las Aguas Continentales Superficiales de Chile, establece un rango de pH normal de 6,5-8,5 unidades para aguas destinadas a riego irrestricto.
- La Norma para prevenir la Contaminación Ambiental de Paraguay, establece un rango de pH normal entre 6,5-9,0 unidades en aguas destinadas para el riego de hortalizas o plantas frutícolas u otros cultivos destinados al consumo humano en forma natural.

- La Norma Técnica Nacional para Agua de Honduras, establece un rango de pH normal que va entre 6,0-9,0 unidades para aguas destinadas al uso agrícola.

II.2.2.2. Método de análisis del pH: Potenciométrico.

II.2.3. Plaguicidas

La FAO/OMS define el término plaguicida como cualquier “sustancia o mezcla de ella utilizada para prevenir o controlar plantas indeseables e incluso aquellas otras destinadas a utilizarse como regulador del crecimiento de la planta, defoliante o desecante”. Pueden ser producidos mediante síntesis química, biológica o ser productos naturales.⁴³

La mayoría de estas sustancias son fabricadas por el hombre, por eso son llamados plaguicidas sintéticos. La producción de estas sustancias surge a partir de la segunda guerra mundial, donde los países industrializados inician la fabricación de plaguicidas con carácter comercial con el fin de aumentar la producción agrícola.

Uno de los primeros plaguicidas y más comunes fue el DDT, para combatir las plagas en la agricultura y los mosquitos transmisores de malaria. En la actualidad existen grandes cantidades de marcas de plaguicidas en el mundo.

Muchos de los plaguicidas producen intoxicaciones, a veces mortales en el ser humano. Como existen diferentes clases, algunos producen efectos a largo plazo, pueden llegar a causar enfermedades serias y hasta cáncer. Solo para mencionar uno de los que causa mayores problemas en la salud es el llamado paraquat conocido como gramoxone, es un plaguicida de alta toxicidad que puede causar intoxicaciones severas y en muchos casos mortales, y la persona puede intoxicarse con solo respirarlo o al tener contacto con la piel. La ingestión es mortal. El paraquat puede causar serios daños en los pulmones, riñones, cerebro, hígado e incluso uno de los problemas más serios es que puede liberarse y penetrar hacia las plantas y aguas contaminando también los suelos.

Existen dos tipos de toxicidad, aguda y crónica, una toxicidad aguda es cuando el efecto es de inmediato, por ejemplo, una persona está aplicando el plaguicida por primera vez y se descompone, este es un efecto de inmediato. La intoxicación crónica se refiere cuando un trabajador ha estado expuesto en forma repetida a los plaguicidas por algún tiempo, puede aparecer con síntomas importantes o malestares que son ocasionados por una intoxicación crónica.

II.2.3.1. Características de los plaguicidas

- Baja solubilidad en agua, alta solubilidad en compuestos orgánicos.
- Baja presión de vapor y una alta estabilidad química.
- Persistentes en el medio ambiente.

Plaguicidas prohibidos: aldrín, dieldrín, endrín, heptacloro, heptacloro epóxido, paration etílico y metílico, lindano, clordano.

Plaguicidas restringidos: arsenicales, aldicarb, paraquat, metamidofos.

II.2.3.2. Clasificación de los plaguicidas

II.2.3.2.1. Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad

Persistencia ^a	Vida Media ^b	Ejemplos
No Persistentes	De días hasta 12 semanas	Malatión, Diazión, Carbarilo, Diametrín
Moderadamente Persistentes	De 1 a 18 meses	Paratión, Lannate
Persistentes	De varios meses a 20 años	DDT, Aldrín, Dieldrín
Permanente	Indefinidamente	Productos hechos a partir de Mercurio, Plomo, Arsénico

^a Capacidad de una sustancia o de un compuesto, de permanecer en un sustrato del ambiente en particular después de que ha cumplido el objetivo por el cual se aplicó.

^b Lapso de tiempo necesario para que se degrade la mitad del compuesto o mezcla aplicada.

De acuerdo a su estructura química, los plaguicidas se clasifican en diversas familias, que incluyen desde los compuestos organoclorados (OCs), organofosforados (OPs) y carbamatos (Cs) hasta compuestos inorgánicos.

II.2.3.2.2. Clasificación de los plaguicidas, de acuerdo a su familia química

Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas, de acuerdo a su familia química

Familia Química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, Aldrín, Endosulfan, Endrín
Organofosforados	Bromophos, Diclorvos, Malatión
Carbamatos	Carbaryl, Methomyl, Propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, Mancozeb, Maneb, Cypermetrín, Fenvalerato, Permetrín
Derivados Bipiridilos	Cloromequat, Diquat, Paraquat
Derivados Cloronitrofenólicos	DNOC, Dinoterb, Dinocap
Derivados de Triazinas	Atrazine, Ametryn, Desmetryn, Simazine
Compuestos Orgánicos del Estaño	Cyhexatin, Dowco, Plictrán
Compuestos Inorgánicos	Arsénico, Pentóxido, Obpa, Fosfito de Magnesio, Cloruro de Mercurio, Arseniato de plomo, Bromuro de Metilo, Fósforo blanco

El empleo de productos químicos inorgánicos para destruir plagas, principalmente insectos, se remonta posiblemente a los tiempos de Grecia y Roma clásicas. Homero menciona la utilidad del azufre quemado como fumigante, mientras que Plinio recomienda el arsénico como insecticida y al ideal empleo de sosa y aceite de oliva para tratarlas semillas de leguminosas. En el Siglo XVI, los chinos empleaban arsenicales como insecticidas y poco después, empezó a usarse la nicotina extraída del tabaco.

En el siglo XIX se utilizaron el pelitre (planta de sabor salino muy fuerte a la que se le añade kerosén) y el jabón para combatir los insectos, así como los lavatorios elaborados a partir de una mezcla de tabaco, azufre y cal para eliminar tanto insectos como hongos (OMS, 1992).

Tiempo después se utilizaron los compuestos orgánicos, entre ellos los organoclorados y los organofosforados.

II.2.3.3. Plaguicidas Organoclorados (POCs)

Los POC's, se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente terrestre y acuático, como resultado de que en las últimas dos décadas han sido utilizados constantemente para combatir plagas en la industria, la agricultura e incluso durante las campañas de salud donde son aplicados para contrarrestar enfermedades como la malaria.⁴⁴

Sus propiedades fisicoquímicas los hacen muy resistentes a la degradación biológica, por lo que son altamente persistentes.⁴⁵

Debido a su espectro de distribución y difícil biodegradación, estos contaminantes representan una seria amenaza para la salud pública y para la mayoría de las formas de vida; siendo compuestos altamente tóxicos que inducen mutagénesis (alteración del ADN o de los cromosomas), teratogénesis (malformaciones en el embrión) y alteraciones sobre una gran variedad de funciones metabólicas y de reproducción.⁴⁶

El primer plaguicida OC y el más conocido, fue el DDT (diclorodifeniltricloroetano). Se sintetizó por primera vez en 1874 por Zeidler, pero sus propiedades insecticidas se descubrieron sólo hasta 1939 por Paul Müller, cuando se le utilizó para proteger la lana contra la polilla. Durante la segunda guerra mundial resultó ser muy efectivo para combatir el piojo del tifus y evitar la proliferación de epidemias. Posteriormente fue empleado para enfrentar todo tipo de plaga artrópoda.⁴⁷

Murty (1986), menciona que en las dos décadas posteriores a la segunda guerra mundial hubo un uso indiscriminado de compuestos OC, especialmente en Norte América con el DDT, mientras que en Gran Bretaña y Japón fueron los ciclodienos (aldrín y dieldrín en particular) y el hexaclorociclohexano (HCH).

El uso generalizado de los OC se debe a dos razones principales, la primera de ellas es su persistencia, ya que al ser sustancias estables sus ingredientes permanecen activos durante un periodo largo de tiempo; sin embargo, esta misma persistencia resulta perjudicial al dar como

resultado una degradación lenta del compuesto. La segunda razón es el hecho de que la mayoría de los OC son muy económicos, sobretodo el DDT (comúnmente, el plaguicida más toxico tiene un precio menor).

Los plaguicidas OC al ingresar al sistema acuático por diversos mecanismos, ocasionan problemas de contaminación ya que deterioran la calidad del medio ambiente y provocan efecto nocivo sobre la biota (organismos vegetales y animales) acuático y la salud humana. Entre las rutas de entrada está el arrastre, filtración y erosión de los suelos, principalmente de los agrícolas que fueron rociados con plaguicidas, el lavado de dichos suelos hace que estos alcancen los ríos y ecosistemas costeros y marinos; también está el agua utilizada para lavar el material de rociado y que es vertida en estanques, ríos y lagunas; otra ruta es a través de la precipitación proveniente de la atmosfera o por transporte atmosférico. Otros mecanismos por medio de los cuales los pesticidas llegan al medio acuático incluyen los restos de plaguicidas que se dispersan en el agua después del rociamiento, derrames accidentales de OC y por la aplicación directa de estos en plantaciones situadas en las orillas de los sistemas acuáticos o cuando se añaden a ríos o estanques para matar peces. Una vez que los OC están en el ecosistema acuático pueden ser transportados en el agua por movimiento horizontal de los contaminantes disueltos, dependiendo de la velocidad y dirección de las corrientes o por dispersión, que involucra la mezcla de estas sustancias en la columna de agua donde experimentan reacciones físicas, químicas o biológicas que incluyen fotólisis, oxidación, hidrólisis, volatilización, transformaciones biológicas, adsorción y biocumulación, en el estado Zulia, Venezuela.

Los organoclorados son, en esencia, hidrocarburos con alto contenido de átomos de cloro y fueron los insecticidas más criticados por los grupos ecologistas. El DDT fue casi un símbolo de veneno químico, debido a su difícil degradación y su gran acumulación en el tejido animal.

Lamentablemente existe un uso clandestino de los organoclorados, incluido el DDT, debido a su entrada por contrabando y un uso agrícola con escasos controles internos.

Existen diversas fuentes de exposición humana a los plaguicidas, que circunscriben las agudas o crónicas, las profesionales o no profesionales y las intencionales o no intencionales. La exposición del hombre a los plaguicidas provoca que estos sean acumulados a partir de tres formas, la oral (por ingestión), la inhalación (a través de las vías respiratorias) y la dérmica (a través de la piel).

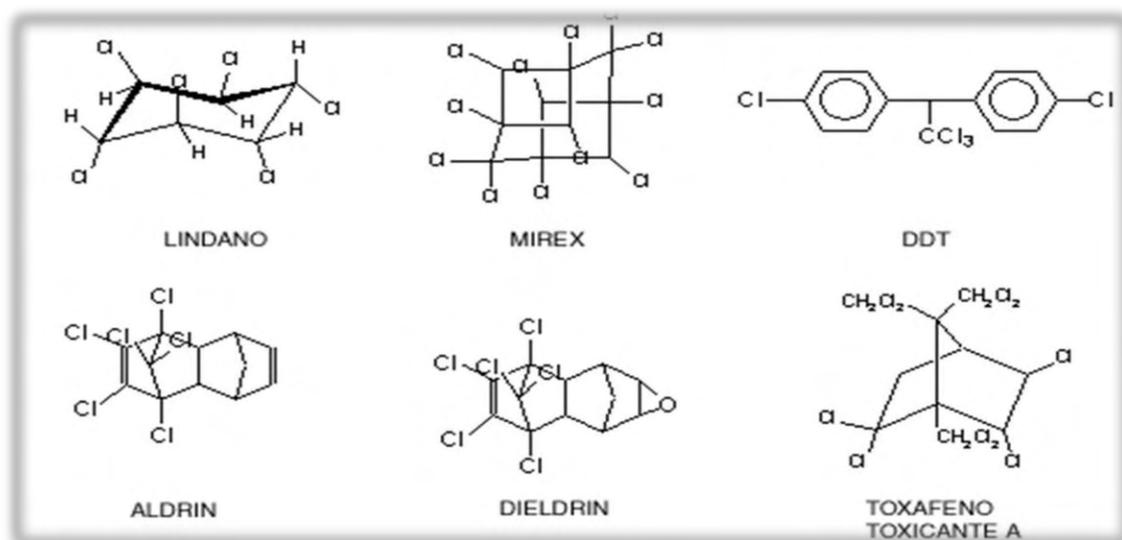


Figura 1. Estructura química de POC's

II.2.3.3.1. Alternativas para su uso

- Utilizar pesticidas de alta degradabilidad y escaso efecto ecotóxico ambiental.
- No emplear pesticidas que no posean una indicación clara de sus componentes activos.
- En el uso agrícola no realizar un uso excesivo de una sola familia de insecticidas, ya que podría generarse resistencia.
- Intercalar productos que tengan un distinto modo de acción.
- Emplear en el uso agrícola insecticidas bajo asesoramiento profesional.
- El asesoramiento profesional debe ser dado por un técnico agrícola, un veterinario o mejor aún un Ingeniero agrónomo y mayor interés en alguien que sepa la manera de utilizarlos.
- Toda sustancia química regada en un medio ambiente específicamente con la finalidad de eliminar (ácaros, pulgones, collarera del maíz, garrapatas, piojos, moscas, gusanera, e incluso herbicidas), producen una acción del tipo generativa, degenerativa o que logra alterar células o mecanismos, provocando mutagenesis, teratogenesis, cáncer e incluso la muerte.
- Actualmente la recomendación es utilizar pesticidas biológicos.

II.2.3.3.2. Uso de los plaguicidas

Tabla 3. Uso de los plaguicidas

Sector	Uso
Agricultura y Forestal	Campo, bosques, invernaderos, suelos, productos, etc.
Agroindustria	Tratamiento de alimentos de exportación, cámaras de bromuro de metilo y anhídrido sulfuroso
Salud Pública	Tratamiento de sarna y pediculosis, manejo de vector de chagas, mosquitos, etc.
Doméstico	Hogar, tratamientos de parques y lugares públicos
Veterinario	Parásitos, moscos, etc.

II.2.3.3.2.1. Principales usos de los plaguicidas según grupo químico

Tabla 4. Principales usos de los plaguicidas según grupo químico

Grupo Químico	Plaguicidas
Insecticidas	Organofosforados
	Organoclorados
	Piretrinas y Piretroides
Nematicidas	Organofosforados
Fungicidas	Ditiocarbamatos
	Cloratanil
	Organofosforados
Fumigantes	Ditiocarbamatos
	Cloratanil
	Organofosforados
Herbicidas	Bipiridilos
	Clorofenoxi
	Organofosforados

II. 2.3.3.2. Usos Específicos de los plaguicidas

Para matar ratas y mosquitos que pueden transmitir enfermedades como la fiebre amarilla y la malaria. También pueden matar insectos que nos causan picaduras o que dañan a nuestros animales o a nuestras propiedades.⁴⁸ Los pesticidas también pueden proteger nuestras frutas y verduras. Los herbicidas se usan para eliminar las malezas y también para controlar a las plantas invasoras que pueden infligir daños en el medio ambiente. Los herbicidas también se usan en lagos y lagunas para controlar el crecimiento de algas y plantas acuáticas que puedan interferir con la natación, la pesca o que den malos olores.⁴⁹ Se usan para controlar las termitas y el moho que pueden dañar las construcciones. En los lugares de almacenaje de alimentos se usan para controlar a los roedores e insectos que infectan los granos y otros alimentos.

Cada pesticida trae aparejados algunos riesgos; el uso adecuado de pesticidas reduce esos riesgos a un nivel considerado aceptable por las agencias que regulan su uso, tales como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) y por la Agencia Reguladora del Manejo de Pestes (PMRA) de Canadá.

Los plaguicidas pueden ahorrar dinero a los agricultores al prevenir las pérdidas de cosechas por insectos y otras plagas. En un estudio se calculó que los agricultores en Estados Unidos ahorraron el equivalente de cuatro veces el costo de los pesticidas.⁵⁰ Otro estudio demostró que el no usar pesticidas resultaba en una pérdida del 10% del valor de las cosechas.⁵¹

II.2.4. Aspectos toxicológicos

Sin obviar la importancia de los plaguicidas, tanto en la agricultura como en las actividades de salud pública, son innegables los efectos tóxicos que generan en el ser humano.⁵² Su biodisponibilidad en el organismo depende de su toxicocinética: absorción, distribución, metabolismo y eliminación.

Estos procesos están influenciados tanto por factores externos relacionados con los patrones de exposición y con las sustancias químicas (tipo de empleo, temperatura ambiental, tipo de plaguicida, frecuencia, intensidad y duración de la exposición, etc.),⁵³ como por factores inherentes al individuo (edad, sexo, dotación genética, estado de salud, estado nutricional, estilos de vida, vía principal de absorción, etc.).⁵⁴ Las dietas bajas o carentes de proteínas y los estados de deshidratación son factores que influyen en la gravedad del daño a la salud. Una gran proporción

de la población laboral y general expuesta vive en países subdesarrollados o en vías de desarrollo, donde el uso de plaguicidas es tan común como las carencias nutricionales mencionadas.⁵⁵ La absorción depende de las propiedades de la fórmula y de la vía de entrada, que determinan que un producto cruce las barreras del cuerpo hasta alcanzar la sangre u otro tejido en particular. Las vías de entrada pueden ser varias y simultáneas, siendo las más comunes la vía dérmica, la digestiva y la respiratoria.⁵⁶

Los plaguicidas penetran en la piel por difusión pasiva atravesando el estrato córneo. En el medio laboral la vía dérmica es la más importante, pues a través de ella y en función de la superficie de piel expuesta, se absorben cantidades significativas de diversos plaguicidas que varían en su nivel de absorción.

El paso de OC a través de la piel cambia ampliamente según el tipo de sustancia; por ejemplo, el DDT es poco absorbido, pero otros como el endrín, el aldrín, el dieldrín y el heptacloro la penetran en mayor proporción y con mayor rapidez.⁵⁴ Es posible encontrar en la dermis residuos de compuestos como el clordano o el paratión, incluso meses después de la última exposición. Ya absorbidos, los plaguicidas liposolubles se difunden a través de los componentes grasos de la piel y la sangre, mientras que los de moléculas hidrosolubles lo hacen a través del material proteico intracelular.

En la población general la vía de absorción más importante es el aparato digestivo a partir de la ingestión de alimentos y agua contaminados,⁵⁷ ya mencionados en el apartado anterior. La ingestión deliberada o accidental es relativamente poco frecuente.

La fineza y delgadez del epitelio alveolar favorece el intercambio de gases en el pulmón; sin embargo, también permite una rápida y eficiente absorción de plaguicidas, que por vía aérea son captados rápidamente hacia el torrente sanguíneo. En el ámbito laboral el uso de fumigantes en forma de gases, polvos, vapores y nebulizaciones, coloca a la vía respiratoria como la segunda en importancia.

En la población general la vía aérea es también otra importante ruta de absorción, la frecuente aplicación de plaguicidas en zonas de cultivo por vía aérea, su arrastre por el viento hacia zonas aledañas y el uso común en el hogar de productos en aerosol, nebulizaciones, bombas de humo, etc., favorecen la presencia del producto en el ambiente de forma continua y en pequeñas cantidades.

La circulación transplacentaria y la lactancia materna se consideran mecanismos de traspaso más que de absorción, pues muchos plaguicidas o sus metabolitos pasan directamente al nuevo ser a través de la barrera hemotiplacentaria y/o durante el proceso de lactancia materna.⁵⁴

Los plaguicidas se distribuyen en el organismo a través del torrente sanguíneo. Los compuestos liposolubles se unen a las lipoproteínas, mientras que las moléculas hidrosolubles lo hacen a las proteínas plasmáticas o permanecen disueltas en la sangre. Según su afinidad, el plaguicida se fijará en órganos o tejidos específicos, como el hígado o los riñones, y aquellos que son lipofílicos se acumularán en tejidos como el adiposo y el nervioso, tal es el caso del DDT y, en general, los plaguicidas OC.⁵³

Hay dos tipos de reacciones por las que los plaguicidas se metabolizan en el organismo: las reacciones de primera fase (oxidación, reducción e hidrólisis), que generalmente son catalizadas por enzimas hepáticas, y las de segunda fase, que son la conjugación y la síntesis. Los metabolitos resultantes de la primera fase son ligados a moléculas endógenas, sintetizándose componentes solubles en agua y fácilmente eliminables por bilis y orina, como los metabolitos hidrosolubles de los piretroides. La biotransformación de los plaguicidas puede dar como resultado sustancias de reducida toxicidad o químicamente inactivas, como ocurre con el metabolito final del dimetoato. Por el contrario, pueden generarse sustancias tóxicamente más activas que el compuesto original, como es el caso del carbosulfán al transformarse en carbofurán, o del paratión que da origen al paraoxón, metabolitos con alta afinidad por el ADN y con capacidad mutágena importante.⁵³

El cuerpo humano elimina los plaguicidas por tres vías principales: la orina, las heces fecales y el aire exhalado.

Algunos productos hidrosolubles, como el lindano y los herbicidas tipo fenoxi, son eliminados fácilmente por vía urinaria sin haber sufrido cambio alguno. La bilis es el medio principal por el que algunos compuestos liposolubles como el DDT y otros OC se eliminan en las heces fecales.

Los fumigantes que llegan al cuerpo en forma de gases o vapores son eliminados comúnmente por vía respiratoria, tal es el caso del acrilonitrilo o del bromuro de metilo.

II.2.5. Monitorización ambiental

Es un proceso de evaluación directa de la contaminación del ambiente, realizado mediante la identificación y medición cuantitativa de los plaguicidas en muestras de alimentos, agua, aire y

suelo.⁵⁴ Es frecuente que los datos resultantes de la monitorización ambiental se utilicen para estimar de forma indirecta los posibles niveles de contaminación interna en el ser humano;⁵⁸ sin embargo, tal estimación no es lo suficientemente exacta y resulta difícil de interpretar, pues no siempre la dosis externa se ve reflejada cuantitativamente en la dosis absorbida y está influenciada por múltiples factores inherentes en cada individuo.⁵⁷

Para la población general la monitorización de plaguicidas en el agua, los alimentos y el aire es fundamental, dado que representan sus principales fuentes de exposición, mientras que en el ámbito laboral el elemento básico de análisis es el aire de la zona de trabajo.

En la recolección de muestras para monitorización ambiental debe seguirse un protocolo que garantice su calidad para un adecuado procesamiento en el laboratorio.⁵⁴

Dada la multiplicidad de agentes contaminantes y la frecuente carencia de información sobre el uso de plaguicidas en los lugares de estudio, se utilizan métodos de laboratorio llamados «multiresiduos», que determinan de forma selectiva y simultánea concentraciones de compuesto de diversas familias químicas con efectividad y reduciendo el tiempo y el costo.⁵⁸ Se han desarrollado y estandarizado una variedad de métodos y técnicas, que van desde la cromatografía de gases hasta la ionización química, útiles en el análisis de agua, aire, tierra o alimentos.

En la tabla 5 se resumen las técnicas usadas en función del tipo de muestra analizada. Para lograr mayor precisión en la monitorización ambiental se combinan dos o más de estas técnicas, mejorando así la sensibilidad y la especificidad.⁵⁸

Los recursos complementarios usados en este tipo de monitorización son la siembra de plantas cultivadas en sistemas cerrados y con aire filtrado, en zonas agrícolas donde se han aplicado plaguicidas, o la colocación de jaulas con peces provenientes de criaderos exentos de estos contaminantes, en ríos, lagos o mares, para analizar la dinámica de estos compuestos químicos y evaluar el nivel de contaminación.⁵⁴

Una gran proporción de los plaguicidas se deposita en el suelo y con la acción del agua se filtra y alcanza el fondo de ríos, lagos, mares y océanos, donde habitan estos centinelas biológicos.⁵⁴ Para alimentarse filtran el agua de su entorno asimilando en su organismo diversas sustancias, entre ellas plaguicidas, en concentraciones tan elevadas que han permitido considerarles indicadores tempranos de contaminación ambiental.

II.2.5.1. Técnicas de análisis multiresiduos utilizadas para la monitorización ambiental de plaguicidas

Tabla 5. Técnicas de análisis multiresiduos utilizadas para la monitorización ambiental de plaguicidas

Prueba de laboratorio	Tipo de muestra ambiental
Cromatografía de gases	Agua, aire tierra, alimentos
Cromatografía líquida	Tierra
Cromatografía de columnas	Aire
Detección por captura de electrón	Agua, aire, tierra, alimentos
Detección específica de halógenos	Tierra
Detección de nitrógeno fósforo	Tierra, alimentos
Detección fotométrica de flama	Tierra, alimentos
Detección flama ion	Tierra, alimentos
Espectroscopia de masas	Agua, tierra, alimentos
Espectroscopia de masas de alta resolución	Agua, tierra, alimentos
Ionización química	Alimentos

II.2.6. Monitorización biológica

El uso de marcadores biológicos para medir la exposición no ocupacional a agentes plaguicidas en estudios epidemiológicos sobre enfermedades crónicas, ha sido limitado.⁵⁹ En teoría, es el método más preciso de estimación de la dosis interna o dosis absorbida, y consiste en la determinación de las concentraciones específicas de plaguicidas o de sus metabolitos, directamente en diversos

tejidos como el adiposo, el hepático o el renal, más raramente en el tejido musculo esquelético, la piel o el pelo.⁵³ También pueden analizarse fluidos del cuerpo humano como la saliva, el sudor, la sangre, el suero, la orina, el semen y la leche materna, además del aire exhalado y las heces fecales.⁶⁰ Por la dificultad de obtención de muestras de tejido y las bajas concentraciones presentes en muchos de los fluidos corporales y heces fecales, las determinaciones se hacen básicamente en muestras de sangre y orina.⁶¹ La obtención y preparación de las matrices biológicas se rige por protocolos específicos que garantizan su óptima calidad, para la consecuente aplicación de la técnica de laboratorio.⁵⁴ La ventaja principal de la monitorización biológica radica en la posibilidad de conocer la dosis real del agente químico absorbido por cualquier posible ruta, independientemente de las características particulares de la exposición total y de los factores individuales que condicionan la toxico cinética del producto en el mismo individuo en tiempos diferentes y de sujeto a sujeto.⁵³

Las técnicas de laboratorio utilizadas para la biomonitorización de los plaguicidas o sus metabolitos son diversas. En la tabla 6 se mencionan las más comunes según las familias químicas de plaguicidas en las que se utilizan. De igual manera, puede analizarse un mismo lote de muestras con dos o tres pruebas simultáneamente para mejorar la sensibilidad y la especificidad.⁶¹ Aunque la monitorización biológica puede considerarse el método óptimo en la medición de la exposición a plaguicidas, tiene algunas limitaciones, la principal es que las pruebas sólo se han desarrollado para un número proporcionalmente pequeño de ingredientes activos, debido a que se carece de información suficiente y adecuada, sobre el metabolismo de muchos compuestos químicos en humanos. De hecho, los biomarcadores de algunos plaguicidas actualmente en uso sólo han sido estudiados de forma experimental, requiriendo ser validados en el ser humano.⁵³

Por último, no hay información disponible para correlacionar cuantitativamente los niveles de plaguicidas encontrados en el muestreo biológico con los correspondientes del muestreo ambiental.⁶⁰ No obstante, es necesario enriquecer la información obtenida a través de la monitorización biológica con aquella proveniente de otras fuentes, a fin de lograr una mayor precisión en la medición de la exposición.

II.2.6.1. Técnicas de análisis utilizadas para la monitorización biológica de plaguicidas

Tabla 6. Técnicas de análisis utilizadas para la monitorización biológica de plaguicidas

Prueba de laboratorio	Tipo de plaguicida a detectar
Cromatografía de gases	Organoclorados, organofosforados y carbamatos
Cromatografía líquida de gases	Organoclorados y piretroides
Cromatografía líquida de alta resolución	Organoclorados y organofosforados
Detección por captura de electrón	Organoclorados
Análisis de activación de neutrón	Organoclorados
Espectrofotometría de masas	Organoclorados, organofosforados y carbamatos
Espectroscopia de masas de alta resolución	Organoclorados, organofosforados y carbamatos
Dilución de isótopos	Organoclorados, organofosforados y carbamatos

II.2.7. Cromatografía

II.2.7.1. Principios de la Cromatografía

Los diversos métodos de la cromatografía han sido ampliamente usados desde hace cuarenta años, durante este tiempo han demostrado un valor excepcional tanto en sus aplicaciones analíticas como preparativas.

La cromatografía fue usada por primera vez en 1906 por Miguel Tswett, Botánico Ruso, para describir la separación de pigmentos vegetales en distintas zonas coloreadas.⁶² Tswett utilizó una

columna de vidrio rellena de carbonato cálcico adsorbente, a través de la cual pasaba el extracto de la planta disuelto en éter de petróleo, así obtuvo bandas verdes y amarillas de pigmentos.

En los inicios de 1930 la cromatografía de adsorción llama la atención al ser aplicada como un método preparativo para la separación del caroteno en sus componentes.⁶³

El segundo tipo de cromatografía que implica un reparto entre dos líquidos más que adsorción de un líquido por un sólido, fue ideado en 1941 por Martin y Synge.⁶⁴ su trabajo se realizó en columnas de gel de sílice con agua como fase estacionaria.

Hasta 1944 Consden, Gordon y Martin describieron un nuevo método de aplicación de su idea de cromatografía de reparto con hojas de papel de filtro, en sustitución de las columnas de adsorción impregnadas de un líquido,⁶⁵ dicho método es mucho más conveniente para el análisis de mezclas, ya que permite la comparación simultánea en idénticas condiciones de separación, de series de muestras con patrones apropiados.

En el estudio de la cromatografía de reparto Martin y Synge previeron su aplicación a separaciones que utilicen una fase móvil gaseosa en vez de líquida, este método llegó a ser realidad en 1952, gracias a trabajos posteriores de James y Martin.⁶⁵ La cromatografía de reparto en fase gaseosa, que implica un reparto entre un gas inerte portador y un líquido mantenido, sobre un soporte no adsorbente dentro de una columna, llega a ser una técnica de amplio valor y difusión. La cromatografía de reparto gas-líquido da rápidos resultados, debido a los altos gradientes de flujo gaseoso alcanzables y al alto grado de resolución de lo que resultan bandas de elución simétricas y estrechas.

En 1938 Izmailov y Schraiber describieron otro método concerniente principalmente a la cromatografía de adsorción, esta fue la cromatografía en capa fina (CCF), puede ser considerado como una apertura de la columna adsorbente de tres dimensiones en una hoja de dos dimensiones.

La CCF tuvo valor limitado, hasta que Stahl ideó métodos mecánicos seguros y reproducibles para elaborar capas finas.⁶⁵ Desde entonces el método ha adquirido gran popularidad por su simplicidad, rapidez de resultados y su economía.

La cromatografía de intercambio iónico para soluciones acuosas, se considera como una forma de cromatografía de adsorción realizable tanto en columnas como en papeles previamente tratados.

II.2.7.2. Cromatografía de Gases

La cromatografía en fase gaseosa es una técnica analítica ampliamente utilizada, consiste en la separación y análisis de mezclas complejas de sustancias volátiles, con el uso de una columna separadora especial, la cual se basa en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una fija y otra móvil.

En la cromatografía gaseosa, la fase móvil es un gas que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija. Esta fase no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.⁶³

Existen dos tipos de cromatografía de gases (GC): la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC), siendo esta última la que se utiliza más ampliamente. En la GSC la fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción. Precisamente este proceso de adsorción, que no es lineal, es el que ha provocado que este tipo de cromatografía tenga aplicación limitada, ya que la retención del analito sobre la superficie es semipermanente y se obtienen picos de elución con colas. Su única aplicación es la separación de especies gaseosas de bajo peso molecular. La GLC utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte.⁶³

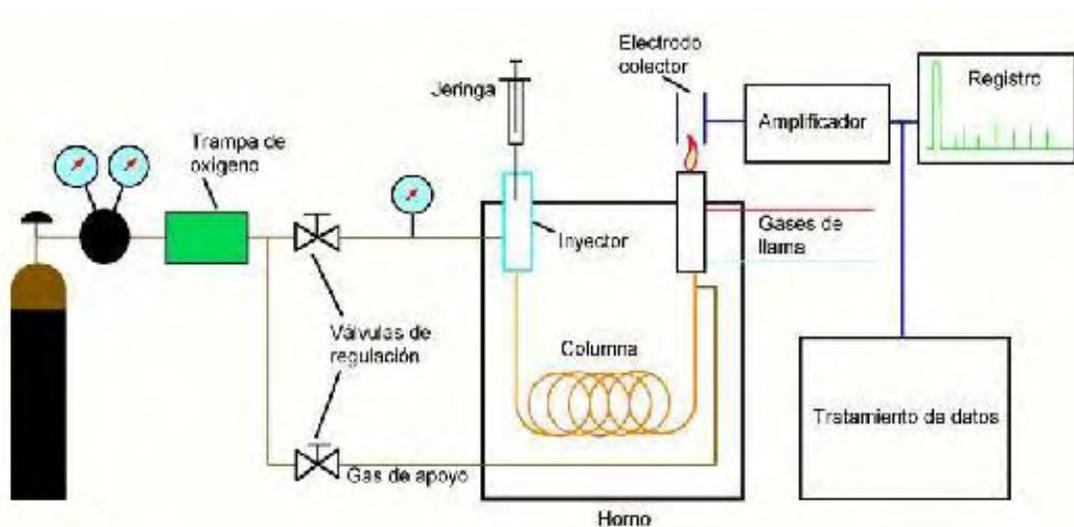


Figura 2. Diagrama de un cromatógrafo de gases

II.2.7.2.1. Gas portador

El gas portador debe ser un gas inerte, para prevenir su reacción con el analito o la columna y debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa. Generalmente se emplean gases como el helio, argón, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono, y la elección de este gas en ocasiones depende del tipo de detector empleado.⁶³

El gas portador cumple básicamente dos propósitos, los cuales consisten en transportar los componentes de la muestra a través de la columna y crear una matriz adecuada para el detector.

La pureza de los gases es sumamente importante, se requieren niveles 4,5 o mayores es decir 99,995 % de pureza. Sin embargo, debido al cuidado que se debe tener con la fase activa de la columna, se hace completamente necesario la instalación de trampas a la entrada del gas carrier. Estas trampas evitan el ingreso de hidrocarburos, agua, CO entre otros.

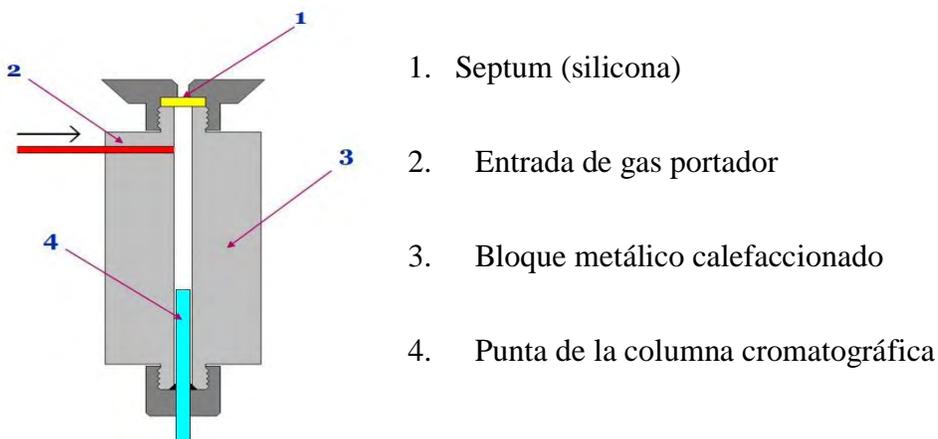
II.2.7.2.2. Sistema de inyección de muestra

El inyector, es un dispositivo que permite la introducción de la muestra en la corriente del gas portador. Existe cierta variedad de diseños según el tipo de muestra que se trata de analizar. El más común es el inyector de líquidos, que puede utilizarse para sólidos (en disolución) y gases (mediante jeringas especiales). El inyector se trata de una cámara situada a la entrada de la columna y calentada independientemente de ésta (a temperatura superior del punto de ebullición del componente más volátil de la muestra, generalmente), que suele tener una membrana de caucho a través de la cual se introduce la muestra con la ayuda de una microjeringa hipodérmica.⁶⁴

La inyección de la muestra evaporada se introduce a la columna a través de un septo de plástico (estable a la temperatura de inyección, debe ser reemplazado periódicamente).

La temperatura de inyección debe ser de 10° a 50° mayor a la temperatura de la columna.

La técnica de inyección de muestra recomendada para líquidos en cromatografía de gases es el método de flujo del solvente. El solvente puro es introducido a la jeringa seguido de una bolsa de aire, después se coloca la solución muestra, y finalmente otra bolsa de aire, se lee el volumen de la muestra y posteriormente se inyecta al cromatógrafo. Los dispositivos para inyección (inyectores o vaporizadores) deben permitir la introducción instantánea de la muestra en la columna cromatográfica.



1. Septum (silicona)
2. Entrada de gas portador
3. Bloque metálico calefaccionado
4. Punta de la columna cromatográfica

Figura 3. Inyector Convencional

II.2.7.2.2.1. Inyección Split

Este tipo de inyección, es el más sencillo de los que se utilizan en cromatografía capilar. El inyector de “split” (figura 4), consta básicamente de los mismos elementos que un inyector normal, con la única adición de un sistema de división de flujo a la salida de la cámara de mezcla. Por medio de este tipo de inyector, el flujo de gas portador que pasa a través del inyector (y por lo tanto también la muestra vaporizada), se divide en dos; una parte es introducida en la columna y la otra escapa fuera del sistema a través de una válvula de aguja que permite regular la proporción de gas que es introducido en la columna.⁶⁵

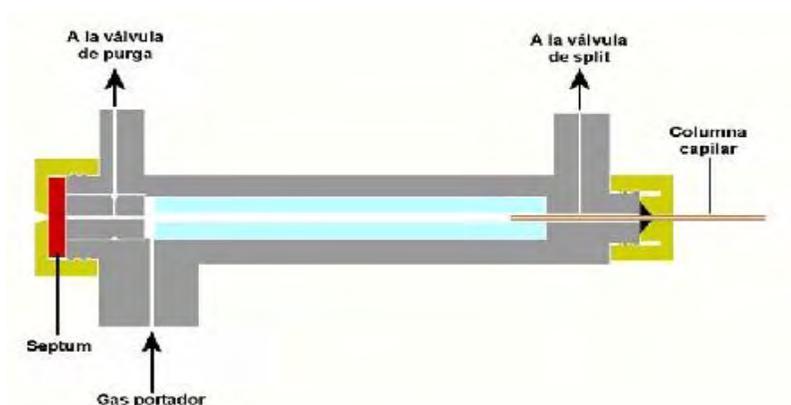


Figura 4. Esquema de un inyector de split

Dado que en este tipo de inyectores la mayor parte del caudal del gas portador se dirige hacia la atmósfera, la válvula de “split” dispone de un sistema de apertura y cierre automáticos para que únicamente permita la salida de gas hacia la atmósfera durante el proceso de inyección.

El control del flujo de gas portador que pasa a través de la columna, se realiza en este tipo de sistemas manteniendo constante la presión en la cámara de inyección, lo que permite que el caudal de gas que pasa a través del inyector pueda variar en función de que la válvula de “split” esté abierta o cerrada.

Los inyectores de este tipo presentan dos inconvenientes; en primer lugar, la división de la muestra da lugar a que las cantidades de analito que son separadas y llegan al detector sean muy pequeñas, por lo que los límites de detección aumentan bastante, lo que es un gran inconveniente a la hora de realizar análisis de trazas. Por otra parte, los inyectores de “split” pueden en algunos casos dar lugar a discriminación entre los componentes de la muestra.

II.2.7.2.2. Inyección Splitless

En la técnica de inyección “splitless”, la totalidad de la muestra inyectada es dirigida hacia la columna, que se mantiene durante la inyección a una temperatura inferior al punto de ebullición del componente más volátil de la muestra. La totalidad de la muestra inyectada, lógicamente condensa en la cabeza de la columna, actuando en este caso el disolvente condensado en la columna a modo de trampa donde se concentran los componentes a analizar (efecto solvente). Transcurrido un tiempo adecuado, se abre en el inyector una válvula de purge con el fin de barrer a la atmósfera el disolvente vaporizado que pudiera quedar en el inyector; al mismo tiempo, se comienza un programa de calentamiento de la columna para realizar el análisis.⁶⁵

La utilización de la técnica de “splitless” supone dos importantes ventajas. En primer lugar, dado que no existe división de muestra, permite un aumento notable de la sensibilidad, por lo que es muy adecuada para el análisis de trazas. Por otra parte, la reconcentración de la muestra en la cabeza de la columna origina que las pérdidas de eficacia debidas a una inyección inadecuada sean de mucha menor importancia que en otras técnicas de inyección.

El diseño de un inyector “splitless” es básicamente el mismo que el del inyector de “split” (figura 4), pudiéndose realizar la purga del inyector bien a través de la válvula de split, bien a través de

una válvula de purga adicional situada cerca del septum. La mayoría de los inyectores de “split” comerciales, están diseñados para poder trabajar también en modo “splitless”.

II.2.7.2.3. Horno

El horno de un cromatógrafo de gases, tiene como misión el mantener la columna termostaticada a una temperatura fijada con gran precisión (dentro de unos límites de $\pm 1^\circ\text{C}$); por otro lado, es necesario que el control de termostaticación del horno permita incrementar la temperatura de éste a una velocidad prefijada y constante (para trabajar con técnicas de temperatura programada). Evidentemente, el primer requisito es fácil de cumplir, pero cuando se requiere trabajar con temperatura programada, el horno debe cumplir una serie de requisitos tales como tener escasa inercia térmica (particularmente si es necesario realizar rampas de temperatura muy rápidas) y poseer un sistema de control de temperatura muy sofisticado que incluya la posibilidad de programar las posibles variaciones de temperatura del horno, así como los tiempos a los que han de realizarse.⁶⁵

II.2.7.2.4. Columna cromatográfica

En la cromatografía de gases, se emplean dos tipos de columnas, las empaquetadas o de relleno y las tubulares abiertas o capilares. Estas últimas son más comunes en la actualidad, debido a su mayor rapidez y eficiencia. La longitud de estas columnas es variable, de 2 a 60 metros, y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con longitudes de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno.⁶³

Las columnas empaquetadas, son analíticas y preparativas, en el interior se rellena con un material sólido, finamente dividido para tener una máxima superficie de interacción y recubierto con una capa de espesores entre 50 nm y 1 μm . Para que puedan introducirse en el horno, se enrollan convenientemente.

Las columnas capilares son de dos tipos básicos: las de pared recubierta (WCOT) y las de soporte recubierto (SCOT). Las WCOT son simplemente tubos capilares donde la pared interna se ha recubierto con una finísima capa de fase estacionaria. Las columnas SCOT tienen en su parte interna una fina capa de material absorbente como el empleado en las columnas de relleno donde se ha adherido la fase estacionaria.

II.2.7.2.5. Detectores

El detector es la parte del cromatógrafo que se encarga de determinar cuándo ha salido el analito por el final de la columna.⁶³

Una vez que los componentes de la muestra han sido separados por la columna, se hace preciso el disponer a la salida de ésta de un sistema de detección, capaz de señalar la elución de un componente de la muestra y ofrecer, al mismo tiempo, una señal proporcional a la cantidad de sustancia que pasa a través de él.⁶⁵

Los detectores utilizados en cromatografía de gases son de tipo diferencial, no ofrecen señal cuando pasa por ellos solamente el gas portador y responden ante alguna propiedad que pueda variar cuando éste se encuentra mezclado con alguna sustancia eluída de la columna.

Las características de un detector ideal son:

- Sensibilidad, es necesario que pueda determinar con precisión cuándo sale analito y cuando sale sólo el gas portador. Tienen sensibilidades entre 10^{-8} y 10^{-15} g/s de analito.
- Respuesta lineal, al analito con un rango de varios órdenes de magnitud.
- Tiempo de respuesta corto, independiente del caudal de salida.
- Intervalo de temperatura de trabajo amplio, desde temperatura ambiente hasta unos 350-400 °C, temperaturas típicas trabajo.
- Estabilidad y reproducibilidad, es decir, a cantidades iguales de analito debe dar salidas de señal iguales.
- Alta fiabilidad y manejo sencillo, o a prueba de operadores inexpertos.
- Respuesta selectiva y altamente predecible para un reducido número de analitos.

II.2.7.2.5.1. Tipos de detectores:

- Detector de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detector). Basado en la medida de las variaciones de la corriente de ionización en una llama oxígeno hidrógeno debido a la presencia de sustancias eluídas.
- Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector). Mide la conductividad térmica del gas portador, ocasionada por la presencia de sustancias eluídas.
- Detector termoiónico (TID, ThermoIonic Detector).

- Detector de captura de electrones (DCE). Basado en la electronegatividad de las sustancias eluidas, y su habilidad para formar iones negativos por captura de electrones.
- Detector de emisión atómica (DEA).

Otros detectores minoritarios son el detector fotométrico de llama (PFD), empleado en compuestos como pesticidas e hidrocarburos que contengan fósforo o azufre. En este detector se hace pasar el gas eluido por una llama hidrógeno/oxígeno donde parte del fósforo se convierte en una especie HPO, la cual emite a $\lambda=510$ y 526nm , y simultáneamente el azufre se convierte en S_2 , con emisión a $\lambda=394\text{nm}$. Dicha radiación emitida se detecta con un fotómetro adecuado. Se han podido detectar otros elementos, como algunos halógenos, nitrógeno, estaño, germanio y otros.

En el detector de fotoionización, el gas eluido al final de la columna se somete a una radiación ultravioleta con energías entre 8,3 y 11,7 eV, correspondiente a una $\lambda=106149\text{nm}$. Mediante la aplicación de un potencial a la celda de ionización se genera una corriente de iones, la cual es amplificada y registrada.⁶³

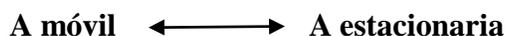
II.2.7.6. Teorías del proceso cromatográfico

El proceso cromatográfico, es una compleja unión de fenómenos tales como hidrodinámica, cinética, termodinámica, química de superficie y difusión.

Hasta la fecha se han propuesto muchas teorías, que incluyen complejos modelos matemáticos para poder explicar el comportamiento de los solutos en las columnas cromatográficas. Las más estudiadas son: La Teoría de los Platos Teóricos (Martin y Synge), la Teoría Cinética (Van Deemter, Zuiderweg, Klinkenberg y Sjenitzer) y la Teoría Desarrollada (Golay) para Columnas Capilares.⁶⁵

II.2.7.6.1. Teoría de distribución del analito en la columna cromatográfica

En general, los equilibrios de distribución implicados en cromatografía se describen por ecuaciones sencillas que suponen la transferencia de una analito entre las fases estacionaria y la móvil.⁶⁵ Así, para el soluto A, se puede escribir:



La constante de equilibrio K para este proceso se denomina constante de distribución, y mide la distribución del analito entre la fase estacionaria y la fase móvil. Se define como:

$$K = A_{\text{estacionaria}} / A_{\text{móvil}}$$

Tiempo de retención t_R : Es el tiempo que transcurre después de la inyección de la muestra hasta que el pico de concentración del analito alcanza el detector; es el tiempo que tarda un compuesto en salir de la columna; es el tiempo que tarda en aparecer el máximo de un pico.

Tiempo muerto t_M : Es el tiempo necesario para que la especie no retenida alcance el detector; es el tiempo de migración de la especie no retenida; es el tiempo necesario para que, por término medio, una molécula de la fase móvil pase a través de la columna.

De manera semejante la velocidad lineal promedio del movimiento de las moléculas de la fase móvil es:

$$u = L / t_M$$

II.2.7.6.1.1. Factor de retención, k'

Es un parámetro que describe la velocidad de migración del analito en la columna. Para una especie A, el factor de capacidad $k'A$ se define como:

$$k'A = t_R t_M / t_M$$

Donde, $k'A$ es el coeficiente de distribución de la especie A, t_R , tiempo de retención y t_M , tiempo muerto.

Cuando el factor de capacidad para una especie es mucho menor que la unidad, la elución tiene lugar tan rápidamente que es difícil determinar con exactitud los tiempos de retención, estos son demasiado cortos. En cambio, cuando el factor de retención es del orden de 20 o 30 o tal vez mayor, los tiempos de retención son excesivamente largos.

II.2.7.6.1.2. Factor de selectividad, α

El factor de capacidad α de una columna, como su nombre lo indica, es un término que define que tan selectiva es una columna para separar dos picos. La columna puede ser selectiva a una separación, que se identifica por un valor alto de este factor, pero si no se considera la mejora de

los parámetros que pueden afectar el ancho de un pico, aun así, no se lograría la separación de los mismos.

$$\alpha = K'_B / K'_A = t'_{RB} / t'_{RA}$$

Donde K_B es el coeficiente de distribución para la especie más fuertemente retenida B, y K_A es el coeficiente de distribución para la menos retenida, o que eluye con más rapidez, la especie A. Según esta definición α siempre es mayor que la unidad, porque B es el compuesto más retenido ($t_R > t_{R}$). Donde k'_B y k'_A son los factores de capacidad de B y de A, respectivamente.

II.2.7.6.1.3. Factor de resolución

La resolución cromatográfica R_S de una columna es una medida cuantitativa de su capacidad para separar dos analitos. La resolución de una columna se define como:

$$R_S = 2 ((t_{R(B)} - t_{R(A)}) / (W_A + W_B))$$

Donde W_A y W_B , es la anchura de los picos A y B. Se deduce que si $R > 1,5$ la separación de los componentes es completa, no será así si $R < 1,5$. Por lo que, para una fase estacionaria dada, la resolución puede mejorarse alargando la columna, aumentando así el número de platos. Aunque una consecuencia negativa del aumento de platos es el incremento del tiempo requerido para la separación.

II.2.7.6.2. Teoría de los platos teóricos

Esta teoría supone una columna compuesta por una serie de capas horizontales, estrechas y continuas separadas, llamadas platos teóricos. En cada plato tiene lugar un equilibrio del soluto entre la fase móvil y la fase estacionaria, en ambas fases el volumen es constante de plato a plato. El movimiento del soluto y del disolvente es una serie de transferencias sucesivas entre un plato y otro.

El número de platos va a depender de que tan ancho sea el pico emitido, una columna con alto número de platos presentará un pico más estrecho y agudo, mientras que una columna con una cantidad mínima de platos presentará lo contrario.

La altura equivalente a un plato (HETP) es:

$$\text{HETP} = H/N$$

Donde, H es la longitud de la columna y N el número de platos teóricos, el cual se expresa de la siguiente manera:

$$N = (5,55 t_R) / W_{1/2}$$

Donde, $W_{1/2}$ es la amplitud en el medio del pico cromatográfico y t_R es el tiempo de retención.

II.2.7.6.3. Teoría de Van Deemter

La ecuación de Van Deemter en la cromatografía se refiere la variación por unidad de longitud de una columna de separación a la velocidad de fase móvil lineal teniendo en cuenta las propiedades físicas, cinética y termodinámica de una separación. Estas propiedades incluyen las vías dentro de la columna, la difusión, y la cinética de transferencia de masa entre las fases estacionaria y móvil.⁶⁵

Para una columna de relleno, el área de sección transversal de la trayectoria de flujo de salida de la columna generalmente se toma como 0,6 veces el área de la sección transversal de la columna. Alternativamente, la velocidad lineal puede ser tomada como la relación de la longitud de la columna para el tiempo muerto. Si la fase móvil es un gas, entonces la corrección de la presión debe ser aplicada. La variación por unidad de longitud de la columna se toma como la relación de la longitud de la columna a la eficiencia de la columna en platos teóricos. La ecuación de Van Deemter es una función hiperbólica que predice que existe una velocidad óptima a la que tendrá lugar la varianza mínima por unidad de longitud de la columna y, desde allí, una eficiencia máxima. La ecuación de Van Deemter fue el resultado de la primera aplicación de la teoría de la tasa para el proceso de elución en cromatografía.

La Ecuación de Van Deemter

$$\text{HETP} = A + B/u + Cu$$

Donde, u es la velocidad lineal media de la fase móvil ($u=L/t_M$); L = longitud de la columna; t_M = tiempo muerto. A, B y C, son factores que contribuyen a la amplitud de las bandas.

El término A, Este primer factor surge de la multitud de trayectorias de distintas longitudes que toma la fase móvil que fluye a través de la columna, que está empacada con partículas de diferentes

tamaños y formas acomodadas de manera irregular. Es independiente de la velocidad de la fase móvil, pero es función del tamaño de las partículas de la fase estacionaria, de forma que,

$$A = \lambda dp$$

Donde, λ es una constante que depende de las dimensiones, geometría y uniformidad del empaquetamiento de la columna, y dp es el diámetro medio de las partículas de la fase estacionaria. Según la expresión anterior, partículas pequeñas y uniformemente empaquetadas conducirán a columnas más eficaces, si bien, ello implicará el empleo de presiones altas. Por otra parte, el término A es cero para columnas tubulares abiertas, debido a que la fase estacionaria en tales columnas se deposita directamente sobre la pared de la columna.

El termino B, El segundo factor que contribuye al ensanchamiento de las bandas es la difusión longitudinal del soluto en la fase móvil. Se produce debido a que la concentración de soluto es menor en los bordes de la banda que en el centro, por lo que una banda de soluto que se mueva a lo largo de la columna se ensanchará cuando las moléculas se difundan hacia las zonas de menos concentración, hacia adelante y hacia atrás de la banda.

La difusión longitudinal se dificulta por las partículas contenidas en la columna y el coeficiente de difusión en la fase móvil, DM , de forma que,

$$B = 2\gamma DM$$

Donde, γ es un factor de impedimento que depende de las características del relleno de la columna (γ suele ser 0,7 para columnas con relleno y 1,0 para columnas tubulares abiertas). La difusión consume un cierto tiempo, el término de difusión en la ecuación de Van Deemter depende de la velocidad de la fase móvil, disminuyendo a medida que aumenta ésta.

Termino C, Este tercer factor combina dos factores importantes, la cinética de adsorción y la transferencia de masa debido a la difusión propia de las partículas. Está relacionado con el hecho de que el equilibrio para la distribución del soluto entre las fases móvil y estacionaria se establece tan lentamente que una columna cromatográfica siempre opera en condiciones lejos del equilibrio.

II.2.8. Correlación de Pearson

El coeficiente de correlación de Pearson, para variables cuantitativas (escala mínima de intervalo), es un índice que mide el grado de covariación entre distintas variables relacionadas linealmente, lo

que significa que puede haber variables fuertemente relacionadas, pero no de forma lineal, en cuyo caso no procede la aplicación de dicha correlación.⁶⁶

El coeficiente de correlación de Pearson es un índice de fácil ejecución e interpretación. Sus valores oscilan entre -1 y 1. Esto es, si tenemos dos variables X y Y, y definimos el coeficiente de correlación de Pearson entre estas dos variables como r_{xy} entonces:

$$-1 \leq r_{xy} \leq 1$$

La magnitud de la relación viene especificada por el valor numérico del coeficiente, reflejando el signo la dirección de tal valor. En este sentido, tan fuerte es una relación de +1 como de -1. En el primer caso la relación es perfecta positiva y en el segundo perfecta negativa. Decimos que la correlación entre dos variables X y Y es perfecta positiva cuando exactamente en la medida que aumenta una de ellas aumenta la otra. Esto sucede cuando la relación entre ambas variables es funcionalmente exacta, se dice que la relación es perfecta negativa cuando exactamente en la medida que aumenta una variable disminuye la otra. Igual que en el caso anterior esto sucede para relaciones funcionales exactas, propio de las ciencias físicas. Si r es igual a cero, no existe relación lineal, esto no necesariamente implica que las variables son independientes, pueden existir relaciones no lineales entre las dos variables.

En el caso de que se esté estudiando dos variables aleatorias X y Y sobre una población; el coeficiente de correlación de Pearson se simboliza con la letra $\rho_{x,y}$, la expresión que nos permite calcularlo es la siguiente:

$$\rho_{x,y} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{E[(x - \mu_x)(y - \mu_y)]}{\sigma_x \sigma_y}$$

Donde:

- σ_{xy} , es la covarianza de (X,Y)
- σ_x , es la desviación estándar de la variable X
- σ_y , es la desviación estándar de la variable Y

De manera análoga podemos calcular este coeficiente sobre una medida cuantitativa, denotado como r_{xy} ,

$$r_{xy} = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{(n-1) s_x s_y} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \sqrt{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}}$$

II.2.9. Correlación de Spearman

La correlación de Spearman evalúa la relación monótona entre dos variables continuas u ordinales. En una relación monótona, las variables tienden a cambiar al mismo tiempo, pero no necesariamente a un ritmo constante. El coeficiente de correlación de Spearman se basa en los valores jerarquizados de cada variable y no en los datos sin procesar.⁶⁷

En estadística, el coeficiente de correlación de Spearman, ρ , es una medida de la correlación (la asociación o interdependencia) entre dos variables aleatorias (continuas como discretas). Para calcular ρ , los datos son ordenados y reemplazados por su respectivo orden, viene dado por la expresión:

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum D^2}{N(N^2 - 1)}$$

Donde, D es la diferencia entre los correspondientes estadísticos de orden de x - y. N es el número de parejas de datos.

Se tiene que considerar la existencia de datos idénticos a la hora de ordenarlos, aunque si éstos son pocos, se puede ignorar tal circunstancia. La interpretación de coeficiente de Spearman es similar a la del coeficiente de correlación de Pearson. Oscila entre -1 y +1, indicándonos asociaciones negativas o positivas respectivamente, 0 cero, significa no correlación, pero no independencia.

II.2.10. Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales (ACP), consiste en sintetizar la información de un número grandes de variables en un número menor de variables (componentes principales) con una pérdida mínima de información. Es decir, reducir un espacio de muchas dimensiones a un espacio de pocas dimensiones.

El objetivo es construir un pequeño número de nuevas variables llamadas componentes en las cuales se concentre la mayor cantidad posible de información.

El ACP difiere del análisis factorial en la que conduce a un conjunto de factores no correlacionados entre sí, lo que corresponde al caso particular de las comunalidades todas iguales a 1 (varianzas específicas nulas).

El análisis de componentes principales, se utiliza para resumir la estructura de datos descritos por varias variables cuantitativas, mientras adquiera factores no correlacionados entre si. Estos factores pueden ser utilizados como nuevas variables que permiten evitar la multicolinealidad en regresión múltiple o en análisis factorial discriminante y efectuar una clasificación automática teniendo únicamente en cuenta la información esencial, es decir, que conserve solamente los primeros factores.⁶⁸

Técnicamente, el ACP busca la proyección según la cual los datos queden mejor representados en términos de mínimos cuadrados. Esta convierte un conjunto de observaciones de variables posiblemente correlacionadas en un conjunto de valores de variables sin correlación lineal llamadas componentes principales.

www.bdigital.ula.ve

III.1. Métodos

III.1.1. Recolección de las muestras

Las muestras de agua se recolectaron a lo largo de la Cuenca Intramontana del río Chama, los puntos de muestreos fueron previamente estudiados y seleccionados basándose en la existencia de datos históricos, zonas de mezcla y en la facilidad de acceso al río para la recolección de las muestras.

En cada una de las estaciones de muestreo, se recolectó una muestra simple de agua superficial (<30cm); en el sitio se determinaron los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica y temperatura.

El procedimiento de la recolección de las muestras de agua se puede resumir en los siguientes pasos:

- Selección de los puntos de muestreo localizados por cartas topográficas digitales, de las cuales se tomaron las coordenadas geográficas aproximadas de la cuenca del río Chama.
- Identificación y envasado en frascos de vidrio color ámbar. Preservación en cava con agua hielo y traslado al laboratorio. Posteriormente refrigeradas a 4°C por aproximadamente 24 horas antes de su análisis.

III.1.1.1. Tratamiento de la muestra en el laboratorio

Las muestras recolectadas en el campo fueron llevadas al Laboratorio de Físico Química Orgánica adscrito al Departamento de Química, Facultad de Ciencias, donde se realizaron los tratamientos previos al análisis, tales como: refrigeración a 4°C, filtración por gravedad, extracción líquido-líquido con hexano grado analítico, concentración al vacío en rotaevaporador hasta 1 ml, recomposición con el solvente de inyección hasta 2 ml e inyección por triplicado en el CG-DCE. Siguiendo estos pasos, se obtuvieron los cromatogramas respectivos de cada muestra que contienen los POC's presentes. Finalmente, se procesaron los datos reflejados en cada cromatograma para realizar la respectiva cuantificación de los POC's presentes en cada muestra analizada.

III.2. Materiales y reactivos

III.2.1. Materiales para muestreo

Fiolas de 250 ml, embudos de extracción de 1L, embudos de filtración por gravedad, cilindros graduados de 1L, viales de 2mL, balón de rotaevaporación de 250 ml, microjeringa de inyección Hamilton de 10 µl, micropipeta de (100 a 1000) µl – (20 a 200) µl, vasos de precipitado de 250 ml, espátula, papel de filtro, piseta, lentes de seguridad, bata de laboratorio, guantes, cava, cilindro graduado 50 ml, botellas ámbar de 1l, balón de fondo plano, varilla de vidrio, soporte universal, aro metálico, soporte para embudo.

III.2.2. Reactivos

Hexano (Marca FISHER SCIENTIFIC, pesticide grade), Helio (Marca AGA, grado UAP. Certified ACS), Sulfato de sodio anhidro, Na₂SO₄ (Marca IQE al 99%), Nitrógeno gaseoso (Marca AGA, grado UAP), Hidrogeno gaseoso (Marca AGA, grado UAP), Aire sintético (Marca AGA, grado UAP), Agua destilada, Agua desionizada.

III.2.3. Patrones certificados empleados en el método cromatográfico

La especificación del patrón certificado utilizado para la optimización de las condiciones instrumentales, construcción de las curvas de calibrado y realización de los experimentos para los estudios de los porcentajes de recuperación, es la siguiente:

Mezcla de AccuStandard 1,0 mg/ml en metil-ter-butil-éter 1ml. Código: M-508P-A. 99,99% de pureza, que contiene los POC's: alfa-HCH, beta-HCH, delta-HCH, heptacloro, aldrín, heptacloro epóxido, alfa endosulfan, 4,4-DDE, dieldrín, endrín, beta endosulfan, 4,4-DDD, endrínaldehído, endosulfan sulfato, 4,4-DDT, metoxicloro y gamma-HCH.

III.2.4. Instrumentación

- Rotaevaporador (Heidolph, Laborota 4003)
- Cromatógrafo de Gases marca Varian, Modelo CP – 3800 equipado con:
 - Detector DCE (Detector de Captura Electrónica).
 - Inyector Split/Splitless 1079.
 - Columna Varian CP-Sil 19 CB 30m x 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de película. Programa StarWorkStation.

En la figura 5 se presenta una fotografía del equipo de cromatografía de gases que se utilizó para la cuantificación de los POC's presentes en las muestras analizadas.



Figura 5. Cromatógrafo de gases Varian CP-3800

A continuación, se presentan en la tabla 7, las condiciones instrumentales que se deben fijar en el equipo de cromatografía de gases configurado con un detector de captura electrónica para obtener los cromatogramas para cada una de las muestras que se inyectaron en el mismo.

Tabla 7. Condiciones instrumentales de análisis establecidas en el LFQO para la determinación de POC's en aguas

Parámetro	Condición
Volumen de muestra inyectada	1 µl
Temperatura del inyector	220 °C
Modalidad de inyección	Split = 2
Gas de arrastre	Helio (He)
Velocidad de flujo del gas de arrastre	1,2 ml/min
Gas de complemento	Nitrógeno (N ₂)
Velocidad de flujo del gas de complemento	29ml/min
Detector	Detector de captura electrónica (DCE)
Temperatura del Detector	300 °C
Columna capilar	Cp-Sil 19CB 30m; 0,25mmD; 0,25µm

Las condiciones especificadas en la tabla anterior se basan en el método de análisis de trabajo usado en el laboratorio de Físicoquímica Orgánica (ULA), basado en las condiciones establecidas en el Método EPA 508.

Las condiciones de análisis respecto a la rampa de temperatura que permite obtener el mejor cromatograma para la mezcla de POC's se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Rampa de Temperatura del horno

	Temp (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)	Total (min)
1	160		2.00	2.00
2	200	40.0	2.00	5.00
3	220	5.0	0.00	9.00
4	240	10.0	2.00	13.00
5	270	10.0	1.00	17.00
6	280	10.0	2.00	20.00

III.3. Determinación Cromatográfica

Las muestras recolectadas filtradas y extraídas siguiendo la metodología anteriormente descrita, se inyectaron en el cromatógrafo de gases, bajo las condiciones instrumentales ya establecidas. Del procesamiento de los cromatogramas se obtienen las áreas correspondientes a cada uno de los POC's presentes en las muestras, que luego por extrapolación con los datos de las curvas de calibrado respectivas se convierten en los valores de concentración para los analitos encontrados. Por otra parte, se determinaron los distintos méritos analíticos (límite de detección, límite de cuantificación, reproducibilidad, repetibilidad y rango lineal de trabajo).

La inyección de la mezcla patrón de 17 POC's bajo las condiciones instrumentales impuestas en las tablas 7 y 8, arrojan los tiempos de retención para cada uno de los componentes, los cuales se reflejan en la tabla 9.

III.3.1. Tiempo de retención para los POC's componentes de la mezcla patrón.

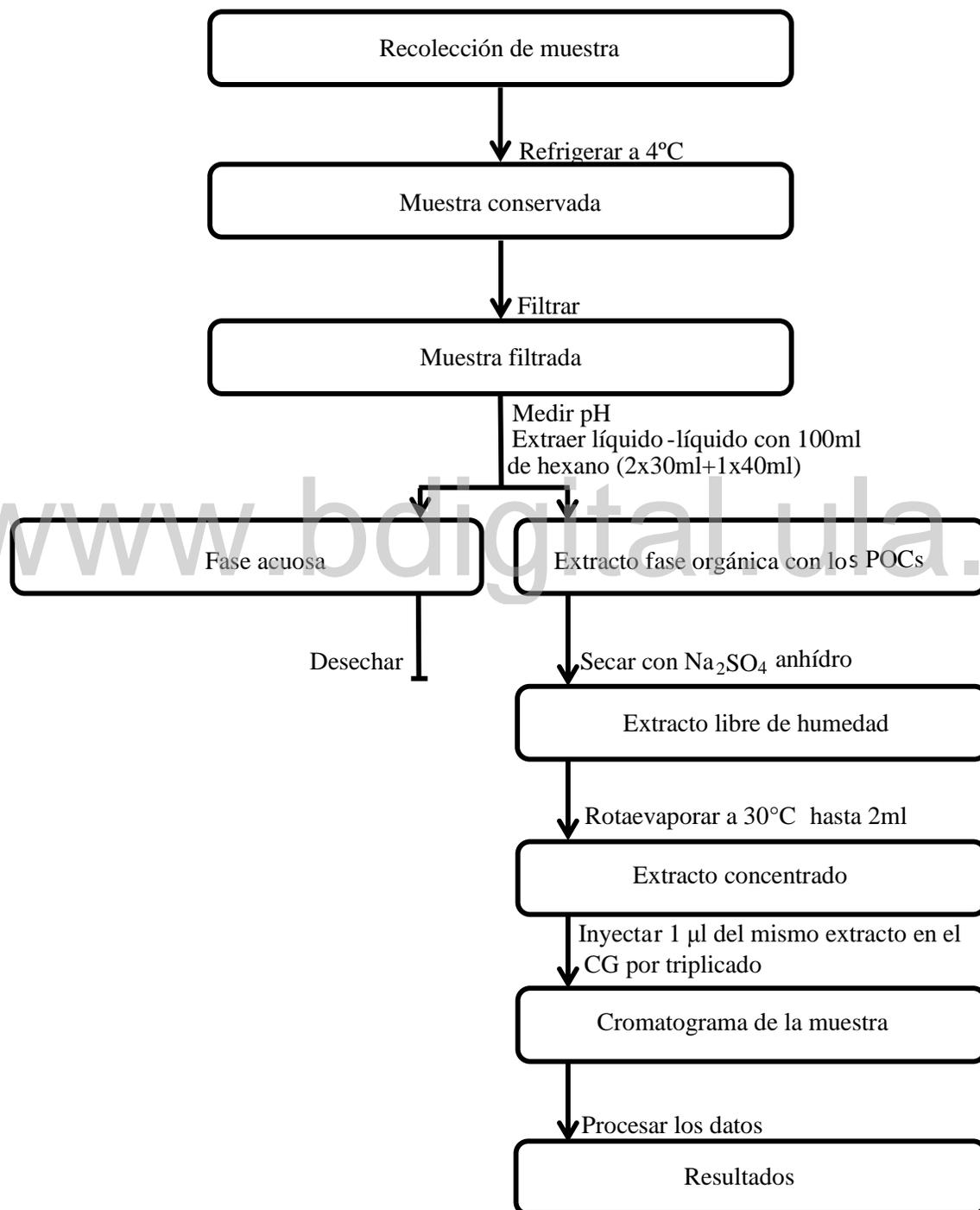
Tabla 9. Tiempo de retención de patrones de POC's estudiados

Plaguicida	T.retención(min)
Alfa-HCH	7,314
Gamma-HCH	8,317
Heptacloro	8,889
Aldrín	9,614
Beta-HCH	10,149
Delta-HCH	10,772
Heptacloro exo-epóxido	11,324
Endosulfan I	12,089
p,p'-DDE	12,597
Dieldrín	13,199
Endrín	13,839
p,p'-DDD	14,897
Endosulfan II	15,139
p,p'-DDT	15,357
Endrín Aldehído	16,180
Metoxicloro	16,979
Endosulfan Sulfato	17,054

En la tabla 9, se representan los tiempos de retención en orden creciente para cada POC's de la mezcla patrón respecto a su orden de elución.

IV. Procedimiento experimental

Se realizó el muestreo en los puntos especificados, transportándolas en botellas de vidrio ámbar de 1 litro, garantizando la cadena de custodia y refrigeración.



V. Resultados

V.1. Parámetros Físicoquímicos de las muestras

A continuación, se presentan desde la tabla 10 hasta la tabla 14, los valores de pH, conductividad y temperatura de las muestras al momento de ser recolectadas en los diferentes puntos de muestreos seleccionados.

Primer muestreo:

En la tabla 10 se muestran los resultados correspondientes para la medición de los parámetros físicoquímicos para el primer muestreo.

Tabla 10. Parámetros físicoquímicos para el muestreo 1

Muestra	Fecha	Hora	Lugar	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	10/11/2016	08:21am	Apartaderos	$7,58 \pm 0,01$	70 ± 1	$10,0 \pm 0,1$
2	10/11/2016	09:08am	Mucuchíes	$7,52 \pm 0,01$	90 ± 1	$12,0 \pm 0,1$
3	10/11/2016	09:48am	Mucurubá	$7,56 \pm 0,01$	80 ± 1	$13,2 \pm 0,1$
4	10/11/2016	10:41am	Tabay	$7,59 \pm 0,01$	80 ± 1	$18,7 \pm 0,1$
5	10/11/2016	12:14pm	Santa Juana	$7,54 \pm 0,01$	80 ± 1	$20,0 \pm 0,1$
6	10/11/2016	01:20pm	Don Luis	$7,62 \pm 0,01$	100 ± 1	$22,3 \pm 0,1$
7	10/11/2016	02:10pm	Puente Real	$7,74 \pm 0,01$	130 ± 1	$24,7 \pm 0,1$
8	10/11/2016	03:08pm	Estanques	$7,85 \pm 0,01$	150 ± 1	$24,8 \pm 0,1$

El análisis cuidadoso de los resultados mostrados en la tabla 10 para el muestreo 1, indica que para las cuatro primeras estaciones de recolección establecidas entre Apartaderos y Tabay, los valores de pH y conductividad permanecen relativamente constantes dentro de un intervalo de variación relativamente bajo desde el punto de vista estadístico. En contraste, la temperatura va en aumento, como habría de esperarse, habida cuenta que la estación de muestreo respectiva se encuentra a menor altura sobre el nivel del mar. A partir de la quinta estación de muestreo (Santa Juana), hasta la última (Estanques), se observa un aumento sostenido tanto del valor de pH como el de la conductividad. Las aguas se tornan hacia pH más básico y la conductividad eléctrica aumenta probablemente por el incremento de las descargas de afluentes o efluentes con mayor cantidad de

sales iónicas disueltas. La temperatura desde el quinto punto hasta el octavo aumenta como es de esperarse.

Segundo muestreo:

En la tabla 11 se muestran los resultados correspondientes para la medición de los parámetros fisicoquímicos para el segundo muestreo.

Tabla 11. Parámetros fisicoquímicos para el muestreo 2

Muestra	Fecha	Hora	Lugar	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	30/11/2016	07:14am	Apartaderos	$7,61 \pm 0,01$	90 ± 1	$8,3 \pm 0,1$
2	30/11/2016	07:50am	Mucuchíes	$7,59 \pm 0,01$	110 ± 1	$10,5 \pm 0,1$
3	30/11/2016	08:30am	Mucurubá	$7,54 \pm 0,01$	100 ± 1	$12,3 \pm 0,1$
4	30/11/2016	09:40am	Tabay	$7,58 \pm 0,01$	90 ± 1	$17,5 \pm 0,1$
5	30/11/2016	11:20am	Santa Juana	$7,51 \pm 0,01$	90 ± 1	$19,3 \pm 0,1$
6	30/11/2016	12:35pm	Don Luis	$7,57 \pm 0,01$	100 ± 1	$21,5 \pm 0,1$
7	30/11/2016	01:30pm	Puente Real	$7,72 \pm 0,01$	120 ± 1	$23,2 \pm 0,1$
8	30/11/2016	02:30pm	Estanques	$7,84 \pm 0,01$	150 ± 1	$24,0 \pm 0,1$

Para el muestreo 2, observamos que el comportamiento de las variables pH y conductividad eléctrica es similar a la indicada para el muestreo 1, ligera variación en las cuatro primeras estaciones de muestreo y aumento sostenido para las cuatro estaciones de muestreo restantes.

Tercer muestreo:

En la tabla 12 se muestran los resultados correspondientes para la medición de los parámetros fisicoquímicos para el tercer muestreo.

Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos para el muestreo 3

Muestra	Fecha	Hora	Lugar	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	20/12/2016	8:36am	Apartaderos	7,59 \pm 0,01	100 \pm 1	8,1 \pm 0,1
2	20/12/2016	9:30am	Mucuchíes	7,64 \pm 0,01	130 \pm 1	10,6 \pm 0,1
3	20/12/2016	10:22am	Mucurubá	7,60 \pm 0,01	130 \pm 1	11,4 \pm 0,1
4	20/12/2016	11:19am	Tabay	7,62 \pm 0,01	100 \pm 1	17,1 \pm 0,1
5	20/12/2016	12:30pm	Santa Juana	7,58 \pm 0,01	100 \pm 1	19,1 \pm 0,1
6	20/12/2016	01:25pm	Don Luis	7,73 \pm 0,01	110 \pm 1	21,4 \pm 0,1
7	20/12/2016	02:30pm	Puente Real	7,84 \pm 0,01	140 \pm 1	24,2 \pm 0,1
8	20/12/2016	03:40pm	Estanques	7,87 \pm 0,01	170 \pm 1	25,0 \pm 0,1

Respecto al muestreo 3, observamos que el comportamiento de las variables pH y conductividad eléctrica es similar a la indicada para los dos primeros muestreos, ligera variación en las cuatro primeras estaciones de muestreo y aumento sostenido para las cuatro estaciones de muestreo restantes.

Cuarto muestreo:

En la tabla 13 se muestran los resultados correspondientes para la medición de los parámetros físico-químicos para el cuarto muestreo.

Tabla 13. Parámetros fisicoquímicos para el muestreo 4

Muestra	Fecha	Hora	Lugar	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	12/01/2017	09:20am	Apartaderos	7,67 \pm 0,01	110 \pm 1	6,4 \pm 0,1
2	12/01/2017	10:06am	Mucuchíes	7,78 \pm 0,01	150 \pm 1	10,2 \pm 0,1
3	12/01/2017	10:40am	Mucurubá	7,68 \pm 0,01	140 \pm 1	12,6 \pm 0,1
4	12/01/2017	11:53am	Tabay	7,77 \pm 0,01	110 \pm 1	16,9 \pm 0,1
5	12/01/2017	02:20pm	Santa Juana	7,62 \pm 0,01	100 \pm 1	19,0 \pm 0,1
6	12/01/2017	03:28pm	Don Luis	7,57 \pm 0,01	120 \pm 1	20,9 \pm 0,1
7	12/01/2017	04:30pm	Puente Real	7,86 \pm 0,01	160 \pm 1	22,4 \pm 0,1
8	12/01/2017	05:10pm	Estanques	7,97 \pm 0,01	170 \pm 1	22,6 \pm 0,1

En referencia al muestreo 4, observamos que el comportamiento de las variables pH y conductividad eléctrica es similar a la indicada para los tres primeros muestreos, ligera variación en las cuatro primeras estaciones de muestreo. En esta estación de recolección se produce una disminución del valor del pH entre la quinta y la sexta estación de recolección, aunque la tendencia estadística general de aumento del pH se mantiene hacia valores más altos. La tendencia de aumento de la conductividad eléctrica se conserva y se observan valores bastantes diferenciados.

Quinto muestreo:

En la tabla 14 se muestran los resultados correspondientes para la medición de los parámetros fisicoquímicos para el quinto muestreo.

Tabla 14. Parámetros fisicoquímicos para el muestreo 5

Muestra	Fecha	Hora	Lugar	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	01/02/2017	08:52am	Apartaderos	$8,28 \pm 0,01$	110 ± 1	$8,1 \pm 0,1$
2	01/02/2017	09:28am	Mucuchies	$8,31 \pm 0,01$	190 ± 1	$12,6 \pm 0,1$
3	01/02/2017	10:07am	Mucurubá	$8,36 \pm 0,01$	180 ± 1	$12,6 \pm 0,1$
4	01/02/2017	11:07am	Tabay	$8,33 \pm 0,01$	130 ± 1	$18,6 \pm 0,1$
5	01/02/2017	01:00pm	Santa Juana	$8,35 \pm 0,01$	120 ± 1	$21,4 \pm 0,1$
6	01/02/2017	02:15pm	Don Luis	$8,00 \pm 0,01$	130 ± 1	$22,8 \pm 0,1$
7	01/02/2017	03:30pm	Puente Real	$8,39 \pm 0,01$	170 ± 1	$25,6 \pm 0,1$
8	01/02/2017	04:50pm	Estanques	$8,48 \pm 0,01$	200 ± 1	$25,8 \pm 0,1$

Observando los valores obtenidos en el muestreo 5, podemos deducir que el comportamiento de las variables pH y conductividad eléctrica es similar a la indicada para los cuatro primeros muestreos, ligeras variaciones en las cuatro primeras estaciones de muestreo. En esta estación de recolección se produce una disminución del valor del pH entre la quinta y la sexta estación de recolección, aunque la tendencia estadística general de aumento del pH se mantiene hacia valores más altos. La tendencia de aumento de la conductividad eléctrica se conserva y se observan valores bastantes diferenciados.

V.2. Curvas de calibrado sencilla para los plaguicidas organoclorados

Una curva de calibrado es la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración de un analito. La calibración incluye la selección de un modelo para estimar los parámetros que permitan determinar la linealidad de esa curva, en consecuencia, la capacidad de un método analítico para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de un compuesto en una muestra, dentro de un determinado intervalo de trabajo. La curva de calibrado verifica que la respuesta instrumental del equipo se mantenga dentro de los mismos niveles de sensibilidad.⁶⁹

El análisis cuantitativo empleando cromatografía de gases, se basa en la comparación del área o altura de los picos del analito en la muestra, con el área o altura generada por los picos de una concentración estándar conocida del analito en estudio. Para la calibración, el método más sencillo es preparar soluciones patrones de diferentes concentraciones, obtener los cromatogramas y representar la altura o área de pico en función de las diferentes concentraciones de las soluciones patrones respectivas.

Se realiza la curva de calibrado para cada uno de los POC's con el fin de determinar los niveles mínimos de detección y de cuantificación para cada uno de ellos, como también las concentraciones presentes de cada uno de los POC's en las muestras reales, interpolando en la curva de calibrado respectiva.⁷⁰

Se realizó la curva de calibrado sencilla a partir de un patrón que contiene una mezcla con los 17 POC's, para ello se prepararon soluciones a nueve diferentes concentraciones en ppb (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 ng plaguicida/1 ml de hexano con respecto a la solución) cubriendo el intervalo de concentraciones que se esperan obtener en las muestras de aguas a ser analizadas.

A continuación, se presentan las gráficas de las curvas de calibrado obtenidas para los POC's analizados, los cuales fueron agrupados por sus semejanzas estructurales, así como también por sus metabolitos derivados.

En el gráfico 1, se muestran las curvas de calibración sencillas para los POC's del grupo de los hexaclorociclohexanos (HCH), es decir: alfa-HCH, gamma-HCH, beta-HCH y delta-HCH.

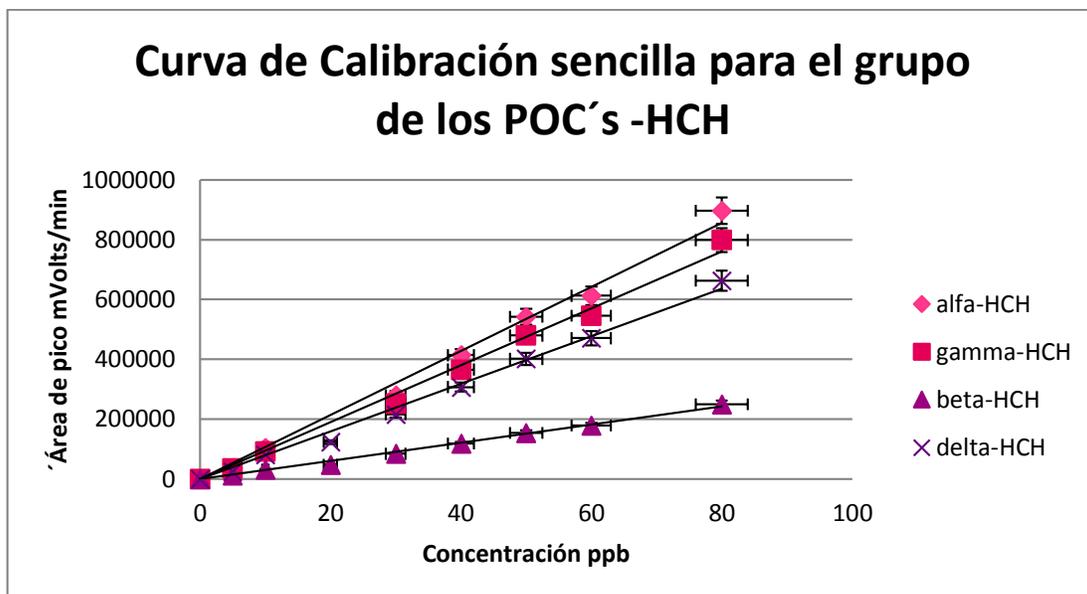


Gráfico 1. Representación de curvas de calibrado de los POC's alfa-HCH, gamma-HCH, beta-HCH y delta-HCH

Se puede notar que el comportamiento para cada analito es aproximado a la linealidad. Los valores del coeficiente de correlación lineal son: alfa-HCH 0,9950; gamma-HCH 0,9960; beta-HCH 0,9926; delta-HCH 0,9921 y los valores de las desviaciones estándar relativas se encuentran en 10,54% para el alfa-HCH; 9,23% para el gamma-HCH; 13,02% para el beta-HCH y finalmente 13,19% para el delta-HCH.

Consecutivamente, en el gráfico 2, se muestran las curvas de calibración sencillas para los POC's del grupo de los drines, es decir: aldrín, endrín, dieldrín y aldrín aldehído.

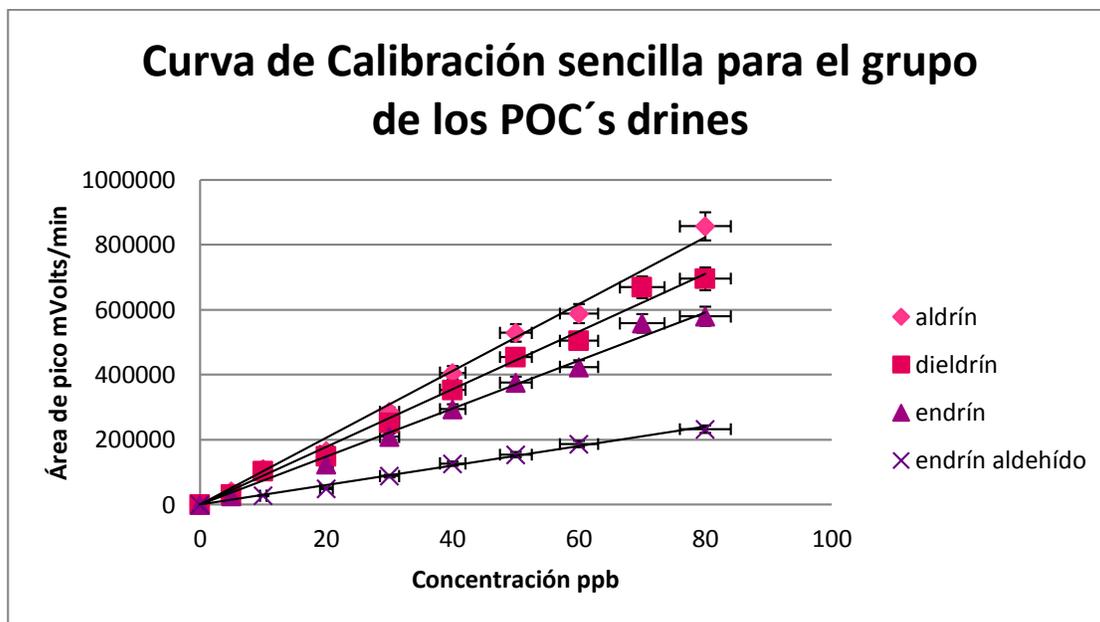


Gráfico 2. Representación de curvas de calibrado de los POC's aldrín, dieldrín, endrín y endrín aldehído

El comportamiento para cada analito es aproximado a la linealidad, con los siguientes valores del coeficiente de correlación lineal: aldrín 0,9924; dieldrín 0,9929; endrín 0,9950 y endrín aldehído 0,9940. Los valores de desviación estándar relativos se encuentran en 11,17% para el aldrín, 12,38% para el dieldrín, 12,28% para el endrín y 9,12% para el endrín aldehído.

A continuación, en el gráfico 3, se muestran las curvas de calibración sencillas para los POC's del endosulfan y sus derivados a saber: endosulfan I, endosulfan II y endosulfan sulfato.

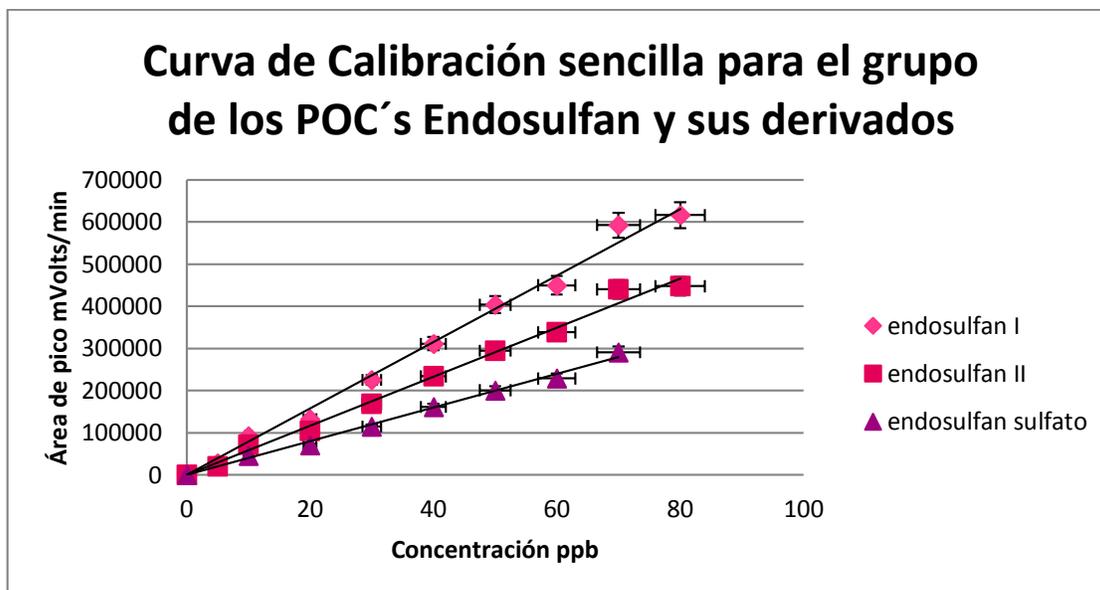


Gráfico 3. Representación de curvas de calibrado de los POC's endosulfan I, endosulfan II y endosulfan sulfato

El comportamiento para cada analito es aproximado a la linealidad, con los siguientes valores del coeficiente de correlación lineal: endosulfan I 0,9932; endosulfan II 0,9954 y endosulfan sulfato 0,9957, por otra parte, los valores de desviación estándar relativa son 12,41% para endosulfan I, 13,15% para endosulfan II y 9,89% para endosulfan sulfato.

Seguidamente, en el gráfico 4, se muestran las curvas de calibración sencillas para los POC's del tipo heptacloros (heptacloro, heptacloro exo-epóxido) y metoxicloro.

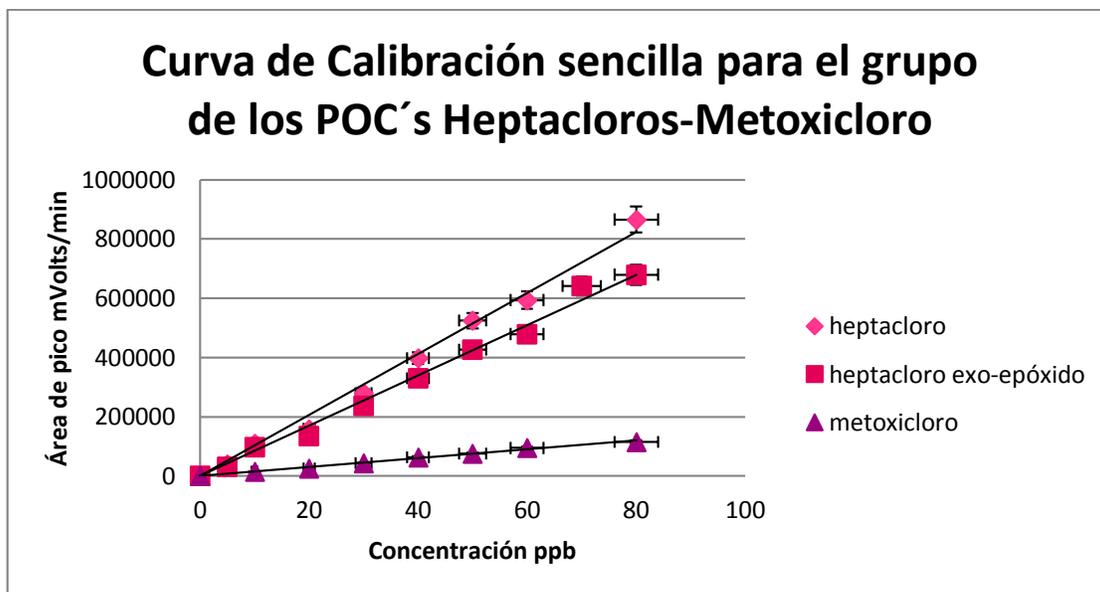


Gráfico 4. Representación de curvas de calibrado de los POC's heptacloro, heptacloro exo-epóxido y metoxicloro

El comportamiento para cada analito es aproximado a la linealidad, con los siguientes valores del coeficiente de correlación lineal: heptacloro 0,9916; heptacloro exo-epóxido 0,9929 y metoxicloro 0,9926. Por otro lado, los valores de desviación estándar relativa obtenidos fueron: 12,53% para heptacloro, 12,96% para heptacloro exo-epóxido y 10,76% para el metoxicloro.

Finalmente, en el gráfico 5, se presentan las curvas de calibración sencilla de los POC's del grupo diclorodifeniltricloroetano (DDT), isómeros y metabolitos correspondientes.

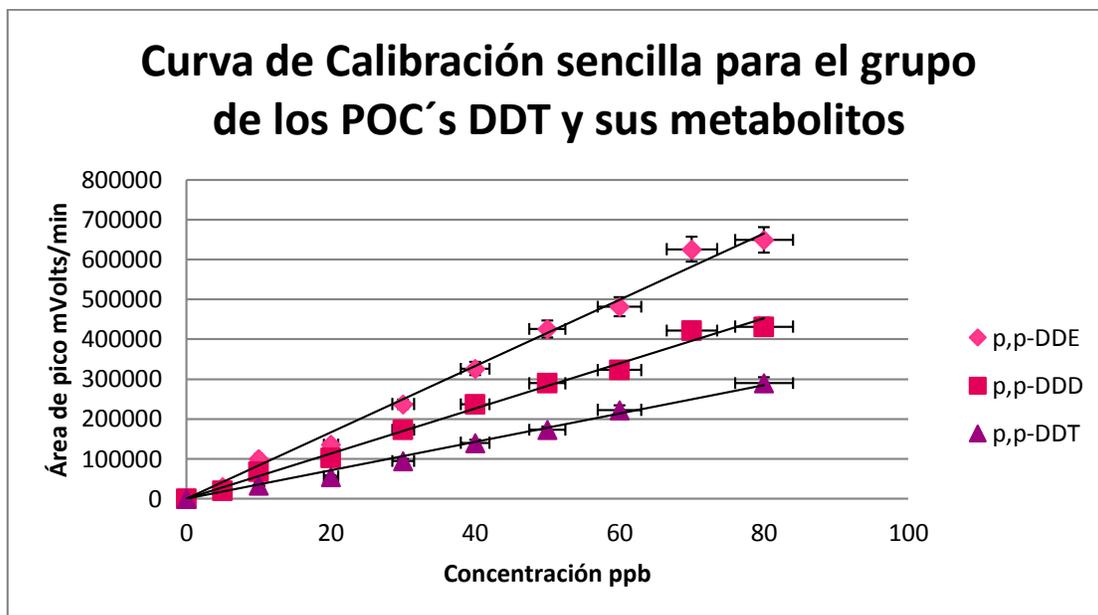


Gráfico 5. Representación de curvas de calibrado de los POC's p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT

El comportamiento para cada analito es aproximado a la linealidad, obteniéndose los siguientes valores para el coeficiente de correlación lineal: p,p'-DDE 0,9928; p,p'-DDD 0,9930; p,p'-DDT 0,9928. Los valores de desviación estándar relativa son 12,95% para p,p'-DDE, 13,49% para p,p'-DDD y 9,86% para p,p'-DDT.

En la tabla 15 se resumen los resultados obtenidos respecto a la ecuación de la recta, el coeficiente de correlación lineal y la desviación estándar relativa para cada uno de los 17 POC's de la mezcla patrón.

Tabla 15. Resultados obtenidos de las curvas de calibrado sencillas para los POC's

Nombre del Plaguicida	Ecuación	r ²	DER
Alfa-HCH	y=10318x	0,9950	10,54
Gamma-HCH	y=9164,5x	0,9960	9,23
Heptacloro	y=9934,3x	0,9916	12,53
Aldrín	y=9991,7x	0,9924	11,17
Beta-HCH	y=2957,2x	0,9926	13,02
Delta-HCH	y=7721,1x	0,9921	13,19
Heptacloro exo-epóxido	y=8128,5x	0,9929	12,96
Endosulfan I	y=7682,6x	0,9932	12,41
p,p'-DDE	y=8139,0x	0,9928	12,95
Dieldrín	y=8644,7x	0,9929	12,38
Endrín	y=7192,5x	0,9950	12,28
p,p'-DDD	y=5628,4x	0,9930	13,49
Endosulfan II	y=5738,9x	0,9954	13,15
p,p'-DDT	y=3542,4x	0,9928	9,86
Endrín Aldehído	y=3069,1x	0,9940	9,12
Metoxicloro	y=1531,6x	0,9926	10,76
Endosulfan Sulfato	y=3902,7x	0,9957	9,89

El coeficiente de correlación más alejado a la linealidad corresponde al POC heptacloro con un valor de 0,9916, mientras que el más cercano a la linealidad resulta ser 0,9960 para gamma-HCH. La desviación estándar relativa más alta es 13,49 para el p,p'-DDD y el menor valor se obtiene para endrín aldehído con 9,12. Los valores de la desviación estándar relativa son todos menores al 15%, el cual es el valor establecido en el método EPA 508 como aceptable para un método de análisis multiresidual de POC's, "Determinación de pesticidas clorados en agua por cromatografía de gases con detector de captura electrónica". Estos resultados indican que el método empleado es exacto y puede ser utilizado para la cuantificación de los POC's presentes a cada una de las muestras recolectadas en las estaciones de muestreo establecidas para el presente trabajo.

Cabe destacar que las ecuaciones de las rectas obtenidas para cada una de las curvas de calibrado que se muestran en la tabla 15, no tienen el valor del punto de corte. Esta situación es debida a que

el software del cromatógrafo utilizado, realiza el procesamiento de los datos forzando a que todas las curvas pasen por el punto de origen, lo que conlleva a que los valores en el corte sean igual a cero.

V.3. Determinación de los méritos analíticos del método para la cuantificación de los POC's

V.3.1. Límite de detección (LD) y Límite de Cuantificación (LC)

El límite de detección (LD) se define habitualmente como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado. Intuitivamente, el LD sería la concentración mínima obtenida a partir de la medida de una muestra (que contiene el analito) que seríamos capaces de discriminar de la concentración obtenida a partir de la medida de un blanco, es decir, de una muestra sin analito presente.

El límite de cuantificación (LC) es, la menor cantidad de analito en una muestra que puede determinarse con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones del experimento establecidas.⁷¹

En cromatografía de gases, cuando se obtiene un cromatograma del blanco o solvente (en este estudio se utilizó hexano, Fisher Scientific, 99,8%), la línea base está constituida por pequeños picos procedentes del ruido instrumental, los cuales no son cuantificables por no proporcionar una señal definida. Por esta razón la aplicación de las ecuaciones $LD=3DS$ y $LC=10DS$, no son recomendables para determinar los límites de detección y cuantificación.⁷¹

Para determinar los límites de detección y cuantificación, en el caso del método analítico que se aplica, se procede de manera experimental, haciendo uso de la menor respuesta instrumental. Por ende, se probaron concentraciones de 0,002; 0,003; 0,004; 0,006 y 0,008 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{agua}}$. Experimentalmente se observa que, para concentraciones menores a 0,003 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{agua}}$ no se aprecian señales para los POC's en estudio. Sin embargo, para una concentración de 0,003 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{agua}}$, el detector muestra una pequeña señal distinguible en el cromatograma para los POC's (alfa-HCH, gamma-HCH, heptacloro, aldrín, beta-HCH, delta-HCH, heptacloro exo-epóxido, endosulfan I, p,p'-DDE, dieldrín, endrín y endosulfan II), por tanto se puede asumir que para los POC's anteriormente nombrados el límite de detección es 0,003 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{agua}}$. Para determinar el límite de detección de los demás POC's se varió la concentración de cada uno de ellos en el intervalo de 0,001 hasta 0,005 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{agua}}$, con variaciones de 0,001 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{agua}}$, sin obtener señal detectable. Para el

caso de 0,006 $\mu\text{g/l}_{\text{agua}}$, el detector muestra una pequeña señal distinguible en el cromatograma para los POC's (p,p'-DDD, p,p'-DDT, endrín aldehído, metoxicloro y endosulfan sulfato), siendo este por definición instrumental el límite de detección de los POC's nombrados. Una vez determinado el límite de detección, se procede a determinar el límite de cuantificación para cada POC's, este se determinó experimentalmente escogiendo la señal de una concentración, tal que el programa interno del equipo proporcione un área cuantificable.

Los resultados relacionados con el LD y LC, para cada POC's se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Resultados de límite de detección y límite de cuantificación de la curva de calibrado sencilla

Nombre del Plaguicida	LD ($\mu\text{g/l}_{\text{agua}}$)	LC ($\mu\text{g/l}_{\text{agua}}$)
Alfa-HCH	0,003	0,01
Gamma- HCH	0,003	0,01
Heptacloro	0,003	0,01
Aldrín	0,003	0,01
Beta-HCH	0,003	0,01
Delta-HCH	0,003	0,01
Heptacloro exo-epóxido	0,003	0,01
Endosulfan I	0,003	0,01
p,p'-DDE	0,003	0,01
Dieldrín	0,003	0,01
Endrín	0,003	0,01
p,p'-DDD	0,006	0,02
Endosulfan II	0,003	0,01
p,p'-DDT	0,006	0,02
Endrín Aldehído	0,006	0,02
Metoxicloro	0,006	0,02
Endosulfan Sulfato	0,006	0,02

V.3.2. Intervalo Lineal

El intervalo lineal (IL) o linealidad de un método analítico se define como el intervalo que va desde la concentración más pequeña a la que se le puede hacer medidas cuantitativas (límite de cuantificación, LC), hasta la concentración donde la curva de calibrado se desvía de la linealidad (límite de linealidad, LL).⁷¹

Los intervalos lineales (IL) de las curvas de calibrado de cada uno de los POC's usados, se determinan evaluando los límites de cuantificación y límites de linealidad observados en la construcción de las curvas de calibrado. También puede determinarse, inyectando concentraciones ligeramente superiores y evaluar las diferencias de los coeficientes de correlación lineal para cada POC y concentraciones inyectadas, cuando estos valores se desvían mucho uno de otro se escoge el mejor y por ende el IL. El análisis cuidadoso de cada curva de calibrado conduce a determinar los IL de trabajo para cada uno de los POC's estudiados contenidos en la mezcla patrón, que se presentan en la tabla 17.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 17. Resultados del intervalo lineal y dinámico de trabajo para cada POC's en estudio.

Calibración sencilla

Nombre del Plaguicida	Intervalo Lineal de Trabajo(IL) ($\mu\text{g}/\text{l}_{\text{agua}}$)
Alfa-HCH	0,01 - 0,12
Gamma- HCH	0,01 - 0,12
Heptacloro	0,01 - 0,16
Aldrín	0,01 - 0,16
Beta-HCH	0,01 - 0,16
Delta-HCH	0,01 - 0,16
Heptacloro exo-epóxido	0,01 - 0,16
Endosulfan I	0,01 - 0,16
p,p'-DDE	0,01 - 0,16
Dieldrín	0,01 - 0,16
Endrín	0,01 - 0,16
p,p'-DDD	0,02 - 0,16
Endosulfan II	0,01 - 0,16
p,p'-DDT	0,02 - 0,16
Endrín aldehído	0,02 - 0,12
Metoxicloro	0,02 - 0,16
Endosulfan Sulfato	0,02 - 0,16

V.3.3. Precisión y exactitud del método analítico para los plaguicidas organoclorados

Con el fin de evaluar la precisión y exactitud del método analítico de extracción aplicado, se procedió a realizar el cálculo de los porcentajes de recuperación. En esta serie de experimentos se realizó el dopaje de tres muestras de agua con la mezcla patrón de POC's a tres niveles de concentración distintos, 10; 25 y 50 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{agua}}$. Se realizó el proceso de extracción por triplicado con el método antes mencionado, posteriormente al obtener los cromatogramas se analizaron las áreas de cada uno de los POC's en estudio, valores que se detallan en las tablas 18, 19, 20.

V.4. Porcentajes de recuperación

Los valores de porcentajes de recuperación en porcentajes de área, conjuntamente con el valor promedio de recuperación, la desviación estándar y la desviación estándar relativa para el dopaje a 10 ppb se presentan en la tabla 18.

Tabla 18. Valores de porcentaje de recuperación usando el método de extracción para 10ppb

Nombre del plaguicida	% Rec Replica1	% Rec Replica2	% Rec Replica3	Prom ± Desv Est	DER
Alfa-HCH	84,8	85,9	85,8	85,5 ± 0,6	0,72
Gamma-HCH	91,6	91,8	91,7	91,7 ± 0,1	0,10
Heptacloro	84,6	84,3	84,9	84,6 ± 0,3	0,33
Aldrín	95,4	95,6	95,5	95,5 ± 0,1	0,11
Beta-HCH	101,4	102,5	101,1	101,7 ± 0,7	0,70
Delta-HCH	93,4	94,2	94,6	94,1 ± 0,6	0,63
Heptacloro exo-epóxido	101,6	101,6	102,7	101,9 ± 0,6	0,61
Endosulfan I	93,3	93,4	92,5	93,1 ± 0,5	0,57
p,p'-DDE	105,3	105,6	104,9	105,3 ± 0,3	0,32
Dieldrín	99,6	99,7	99,9	99,7 ± 0,1	0,13
Endrín	97,4	96,5	96,7	96,9 ± 0,5	0,52
p,p'-DDD	99,7	100,5	99,7	99,9 ± 0,5	0,47
Endosulfan II	97,9	97,8	98,9	98,2 ± 0,6	0,62
p,p'-DDT	95,5	95,6	96,1	95,7 ± 0,4	0,38
Endrín Aldehído	37,9	36,7	36,5	37,0 ± 0,8	2,05
Metoxicloro	84,5	84,7	83,9	84,4 ± 0,4	0,42
Endosulfan Sulfato	100,2	101,3	100,9	100,8 ± 0,6	0,54

En la tabla 18, se puede observar que los porcentajes de recuperación promedio de los POC's que se cuantifican en el presente trabajo oscilan entre 37,0 % en el caso del endrín aldehído y 105,3 % para el p,p'-DDE.

El método de extracción líquido-líquido para la determinación cuantitativa de POC's en aguas, EPA 508 utilizado, demuestra ser exacto. Los porcentajes de recuperación de los POC's en estudio se encuentra dentro del intervalo de recuperación óptimo recomendado por el método (70-130)%.

La excepción la constituye el POC endrín aldehído, indicando que este POC no es cuantificable por dicho método.

En la tabla 18, también se presenta la desviación estándar relativa para cada POC's estudiado, el intervalo de valores oscila entre 0,10 % para el Gamma-HCH y 2,05 % para el endrín aldehído. El análisis cuidadoso de estos valores indica que son menores del 15%, valor umbral para considerar que la metodología experimental aplicada es estadísticamente exacta.

Los valores de porcentajes de recuperación en porcentajes de área, conjuntamente con el valor promedio de recuperación, la desviación estándar y la desviación estándar relativa para el dopaje a 25 ppb se presentan en la tabla 19.

Tabla 19. Valores de porcentaje de recuperación usando el método de extracción para 25ppb

Nombre del plaguicida	% Rec Replica1	% Rec Replica2	% Rec Replica3	Prom ± Desv Est	DER
Alfa-HCH	90,1	89,7	88,9	89,6 ± 0,6	0,70
Gamma-HCH	96,4	97,4	96,3	96,7 ± 0,6	0,59
Heptacloro Aldrín	85,2	84,9	84,7	84,9 ± 0,2	0,28
Beta-HCH	96,4	96,1	97,1	96,5 ± 0,5	0,51
Delta-HCH	84,3	85,1	84,8	84,7 ± 0,4	0,47
Delta-HCH	93,5	92,6	92,9	92,9 ± 0,5	0,49
Heptacloro exo-epóxido	110,1	109,7	109,9	109,9 ± 0,2	0,18
Endosulfan I	114,1	114,6	113,9	114,2 ± 0,4	0,30
p,p'-DDE	103,7	103,1	102,9	103,2 ± 0,4	0,40
Dieldrín	110,5	111,0	111,2	110,9 ± 0,4	0,35
Endrín	99,7	99,8	100,7	100,1 ± 0,6	0,57
p,p'-DDD	104,9	104,6	105,6	105,0 ± 0,5	0,48
Endosulfan II	120,7	121,6	120,6	120,9 ± 0,5	0,44
p,p'-DDT	78,3	79,3	79,5	79,1 ± 0,6	0,80
Endrín Aldehído	34,6	35,4	35,7	35,2 ± 0,6	1,63
Metoxicloro	83,1	82,2	82,7	82,7 ± 0,5	0,56
Endosulfan Sulfato	105,7	107,0	106,7	106,5 ± 0,7	0,67

En la tabla 19, se puede observar que los porcentajes de recuperación promedio de los POC's que se cuantifican en el presente trabajo oscilan entre 35,2 % en el caso del endrín aldehído y 120,9 % para el endosulfan II. El método de extracción utilizado demuestra ser exacto para la gran mayoría de POC's estudiados, a excepción del POC endrín aldehído, lo cual indica que para el dopaje a 25 ppb, este POC no puede ser cuantificable por la metodología experimental aplicada.

En la tabla 19, también se presenta la desviación estándar relativa para cada POC's estudiado, el intervalo de valores oscila entre 0,18 % para el heptacloro exo-epóxido y 1,63 % para el endrín aldehído. Estos valores son menores que el 15%, valor umbral para considerar que la metodología experimental aplicada es estadísticamente exacta.

Los valores de porcentajes de recuperación en porcentajes de área, conjuntamente con el valor promedio de recuperación, la desviación estándar y la desviación estándar relativa para el dopaje a 50 ppb se presentan en la tabla 20.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 20. Valores de porcentaje de recuperación usando el método de extracción para 50ppb

Nombre del plaguicida	% Rec Replica1	% Rec Replica2	% Rec Replica3	Prom ± Desv Est	DER
Alfa-HCH	95,3	94,3	94,8	94,8 ± 0,5	0,52
Gamma-HCH	83,8	83,6	84,2	83,9 ± 0,3	0,41
Heptacloro	88,9	88,2	88,5	88,5 ± 0,4	0,43
Aldrín	96,3	95,5	95,6	95,8 ± 0,4	0,44
Beta-HCH	94,7	94,6	93,9	94,4 ± 0,4	0,46
Delta-HCH	100,4	100,2	101,3	100,6 ± 0,6	0,58
Heptacloro exo-epóxido	113,4	112,3	112,6	112,8 ± 0,6	0,52
Endosulfan I	117,9	117,4	116,6	117,3 ± 0,7	0,56
p,p'-DDE	97,5	98,1	97,4	97,7 ± 0,4	0,40
Dieldrín	110,9	110,7	109,2	110,3 ± 0,9	0,87
Endrín	98,7	98,1	97,1	97,9 ± 0,8	0,79
p,p'-DDD	100,1	101,3	101,0	100,8 ± 0,7	0,64
Endosulfan II	108,2	107,5	108,6	108,1 ± 0,6	0,51
p,p'-DDT	74,5	75,6	75,4	75,2 ± 0,6	0,77
Endrín Aldehído	37,7	36,3	36,6	36,9 ± 0,8	2,10
Metoxicloro	80,0	80,2	80,8	80,3 ± 0,4	0,49
Endosulfan Sulfato	91,8	91,5	90,8	91,3 ± 0,5	0,56

En la tabla 20, se puede observar que los porcentajes de recuperación promedio de los POC's que se cuantifican en el presente trabajo oscilan entre 36,9 % y 117,3 %. El método de extracción utilizado demuestra ser exacto para la gran mayoría de POC's estudiados. Sin embargo, para este nivel de dopaje el porcentaje de extracción para el POC endrín aldehído, fue 36,9 %, lo que indica que no puede ser cuantificado por la metodología establecida. Este mismo comportamiento fue observado para los niveles de dopaje de 10ppb (37,0%) y 25ppb (35,2%), estos resultados demuestran que el solvente utilizado (hexano) no tiene el poder de extracción necesario para recuperar eficientemente dicho plaguicida de esta matriz.

En la tabla 20, también se presenta la desviación estándar relativa para cada POC's estudiado. El intervalo de valores oscila entre 0,40 % para el p,p'-DDE y 2,10 % para el endrín aldehído. Todos

los valores son menores al 15%, valor umbral para considerar que la metodología experimental aplicada es estadísticamente exacta.

V.5. Concentración de plaguicidas organoclorados presentes en las estaciones de recolección establecidas en el estudio

A continuación, se presentan en forma de tablas, los resultados en unidades de concentración $\mu\text{g/l}$, para los POC's presentes en las muestras de agua recolectadas en los ocho puntos de muestreo seleccionados para esta investigación. La tabla 21 contiene los valores de concentración de los POC's encontrados en el punto 1, localidad Apartaderos.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 21. Concentración de POC's en el punto 1: Apartaderos

Nombre del Plaguicida	Muestreo 1 en µg/l	Muestreo 2 en µg/l	Muestreo 3 en µg/l	Muestreo 4 en µg/l	Muestreo 5 en µg/l
Alfa-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Gamma-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrín	ND	ND	0,55 ± 0,01	ND	ND
Beta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	1,84 ± 0,24	0,99 ± 0,14	1,26 ± 0,23	1,86 ± 0,18	6,24 ± 0,43
Heptacloro exo-epóxido	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	6,85 ± 0,14	5,10 ± 0,49	4,02 ± 0,14
Endrín	ND	ND	ND	ND	0,93 ± 0,06
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	ND	ND	1,69 ± 0,20	ND	ND
EndrínAldehído	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	6,13 ± 0,32	4,41 ± 0,71	11,47 ± 0,74	8,40 ± 0,43	8,33 ± 0,38
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND
CONC. TOTAL	7,97	5,40	21,82	15,36	19,52

ND: No detectable por el método utilizado/ NC: No cuantificable por el método utilizado

De los resultados de la tabla 21, referidos al primer punto de muestreo (Apartaderos), se puede observar que los POC's delta-HCH y metoxicloro, aparecen en los cinco muestreos realizados en este punto, seguido por el POC dieldrín que aparece en los tres últimos muestreos realizados. El POC p,p'-DDT se presenta en uno de los cinco muestreos realizados, al igual que del plaguicida aldrín solo para el tercer punto y el endrín en el quinto punto del muestreo realizado. El plaguicida encontrado con la concentración más alta fue el metoxicloro con un valor de (11,47 ± 0,74) µg/l.

De acuerdo a la normativa nacional vigente (Decreto 883), el límite aceptado es de 200 µg/l de POC's totales, en la última fila de la tabla 21, se puede apreciar que la concentración total de los

POC's en cada muestreo no alcanza el valor máximo permitido, lo que indica que en este punto de muestreo el río no presenta contaminación.

Según los criterios establecidos por la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA-USA), encontramos que, para los plaguicidas presentes en las muestras analizadas, todos se encuentran en valores superiores, por lo tanto, según estos criterios las aguas del río Chama en este punto se encuentran contaminadas con POC's.

La tabla 22 contiene los valores de concentración de los POC's encontrados en el punto 2, localidad Mucuchíes (vía Gavidia).

Tabla 22. Concentración de POC's en el punto 2: Mucuchíes (vía Gavidia)

Nombre del Plaguicida	Muestreo 1 en µg/l	Muestreo 2 en µg/l	Muestreo 3 en µg/l	Muestreo 4 en µg/l	Muestreo 5 en µg/l
Alfa-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Gamma-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	0,58 ± 0,02	ND	ND
Aldrín	ND	ND	ND	ND	ND
Beta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	1,36 ± 0,10	1,02 ± 0,34	2,60 ± 0,07	3,80 ± 0,65	7,41 ± 0,43
Heptacloro exo-epóxido	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	6,74 ± 0,61	7,12 ± 0,31	5,26 ± 0,23
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	ND	1,62 ± 0,20	4,11 ± 0,34	5,00 ± 0,31	5,08 ± 0,38
EndrínAldehído	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	3,98 ± 0,37	3,70 ± 0,54	12,50 ± 1,38	10,81 ± 0,50	12,12 ± 1,53
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND
CONC. TOTAL	5,34	6,34	26,53	26,73	29,87

ND: No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

De los resultados de la tabla 22, referidos al segundo punto de muestreo, (Mucuchíes, vía Gavidia), se puede observar que los POC's delta-HCH y metoxicloro, aparecen en los cinco muestreos realizados en este punto, seguido por el POC p,p'-DDT que aparece en los cuatro últimos muestreos realizados. El POC dieldrín se presenta en tres de los cinco muestreos realizados, por último, se observa la presencia del POC heptacloro solamente para el tercer muestreo realizado. El plaguicida encontrado con la concentración más alta fue el metoxicloro con un valor de $(12,50 \pm 1,38) \mu\text{g/l}$.

En la tabla 22, se observa que la sumatoria total de la concentración de los POC's en este punto de muestreo es inferior al valor máximo permitido por la normativa nacional venezolana. De acuerdo a esto las aguas del río Chama en este punto de muestreo no se encuentran contaminadas por POC's. Caso contrario ocurre al comparar dichos valores, de forma individual con la normativa internacional, demostrando estar contaminadas con los cinco plaguicidas encontrados.

La tabla 23 contiene los valores de concentración de los POC's encontrados en el punto 3, localidad Mucurubá (vía La Cruz).

www.bdigital.ula.ve

Tabla 23. Concentración de POC's en punto 3: Mucurubá (vía La Cruz)

Nombre del Plaguicida	Muestreo 1 en µg/l	Muestreo 2 en µg/l	Muestreo 3 en µg/l	Muestreo 4 en µg/l	Muestreo 5 en µg/l
Alfa-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Gamma-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Heptaclo	ND	ND	0,70 ± 0,19	ND	ND
Aldrín	ND	ND	ND	ND	ND
Beta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	1,39 ± 0,13	1,94 ± 0,66	4,61 ± 0,41	3,65 ± 0,42	11,45±0,46
Heptaclo exo-epóxido	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	6,68 ± 0,29	6,19 ± 0,50	4,65 ± 0,12
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	ND	1,77 ± 0,33	2,52 ± 0,14	2,17 ± 0,14	1,72 ± 0,07
EndrínAldehído	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	8,49 ± 0,57	3,67 ± 0,32	13,93 ± 2,33	10,60 ± 0,91	9,50 ± 0,33
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND
CONC. TOTAL	9,88	7,38	28,44	22,61	27,32

ND: No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

De los resultados de la tabla 23, referidos al tercer punto de muestreo, (Mucurubá, vía La Cruz), se puede observar que los POC's delta-HCH y metoxicloro, aparecen en los cinco muestreos realizados en este punto, seguido por el POC p,p'-DDT que aparece en los cuatro últimos muestreos realizados. El POC dieldrín se presenta en tres de los cinco muestreos realizados, por último, se observa la presencia del POC heptaclo solamente para el tercer muestreo realizado. El plaguicida encontrado con la concentración más alta fue el metoxicloro con un valor de (13,93 ± 2,33) µg/l.

En la tabla 23, se puede apreciar que la sumatoria total de concentración de POC's no excede el límite máximo establecido por la legislación venezolana, por lo tanto, para este punto de muestreo no existe contaminación significativa por POC's.

De acuerdo a los criterios establecidos por EPA-USA para los plaguicidas presentes en este punto de muestreo, las aguas de río Chama se encuentran contaminadas por esta clase de plaguicidas.

La tabla 24 contiene los valores de concentración de los POC's encontrados en el punto 4, localidad Tabay (vía la Mucuy).

Tabla 24. Concentración de POC's en punto 4: Tabay (vía la Mucuy)

Nombre del Plaguicida	Muestreo 1 en µg/l	Muestreo 2 en µg/l	Muestreo 3 en µg/l	Muestreo 4 en µg/l	Muestreo 5 en µg/l
Alfa-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Gamma-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	0,64 ± 0,09	ND	ND
Aldrín	ND	ND	ND	ND	ND
Beta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	5,77 ± 0,16	1,65 ± 0,20	1,23 ± 0,24	3,81 ± 0,15	6,17 ± 0,53
Heptacloro exo-Epóxido	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	7,55 ± 0,45	5,78 ± 0,28	4,72 ± 0,15
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	1,00 ± 0,06	2,79 ± 0,15	1,68 ± 0,17	1,62 ± 0,11	2,05 ± 0,05
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	1,90 ± 0,44	1,45 ± 0,01	2,27 ± 0,40	ND	ND
EndrínAldehído	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	7,48 ± 1,56	3,58 ± 0,20	14,25 ± 1,62	10,43 ± 0,41	10,24±0,50
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND
CONC. TOTAL	16,15	9,47	27,62	21,64	23,18

ND: No detectable por el método utilizado/ NC: No cuantificable por el método utilizado

De los resultados de la tabla 24, referidos al cuarto punto de muestreo, (Tabay, vía la Mucuy), se puede observar que los POC's delta-HCH, p,p'-DDD y metoxicloro, aparecen en los cinco muestreos realizados en este punto, seguido por los POC's dieldrín y p,p'-DDT que aparecen en tres de los cinco muestreos realizados, por último se observa la presencia del POC heptacloro solo para el tercer muestreo realizado. El plaguicida encontrado con la concentración más alta fue el metoxicloro con un valor de $(14,25 \pm 1,62) \mu\text{g/l}$.

Según el decreto 883, en este punto el río Chama no se encuentra contaminado por esta clase de plaguicidas, debido a que la sumatoria total de POC's presente en este muestreo, no excede al valor máximo permitido.

De acuerdo a la normativa internacional, el río Chama si se encuentra contaminado con los seis POC's presentes, estos tienen valores que exceden los límites máximos permitidos para cada caso.

La tabla 25 contiene los valores de concentración de los POC's encontrados en el punto 5, localidad Santa Juana (Puente Morrocoy).

www.bdigital.ula.ve

Tabla 25. Concentración de POC's en punto 5: Santa Juana (Puente Morrocoy)

Nombre del Plaguicida	Muestreo 1 en µg/l	Muestreo 2 en µg/l	Muestreo 3 en µg/l	Muestreo 4 en µg/l	Muestreo 5 en µg/l
Alfa-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Gamma-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	1,00 ± 0,45	ND	ND
Aldrín	ND	ND	ND	ND	ND
Beta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	1,03 ± 0,19	0,85 ± 0,08	1,98 ± 1,09	5,88 ± 0,53	8,11 ± 0,43
Heptacloro exo-epóxido	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	6,97 ± 0,64	5,32 ± 0,29	4,63 ± 0,05
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	0,99 ± 0,09	2,13 ± 0,20	0,96 ± 0,07	0,95 ± 0,03	ND
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	1,94 ± 0,24	1,43 ± 0,02	1,72 ± 0,15	1,48 ± 0,10	ND
EndrínAldehído	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	4,39 ± 0,81	4,33 ± 0,03	25,99 ± 4,60	9,03 ± 2,38	11,58±1,16
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND
CONC. TOTAL	8,35	8,74	38,62	22,66	24,32

ND: No detectable por el método utilizado/ NC: No cuantificable por el método utilizado

De los resultados de la tabla 25, referidos al quinto punto de muestreo (Santa Juana, Puente Morrocoy), se puede observar que los POC's delta-HCH, y metoxicloro, aparecen en los cinco muestreos realizados en este punto, seguido por los POC's p,p'-DDD y p,p'-DDT que aparecen en los cuatro primeros muestreos realizados. El POC dieldrín se presenta en tres de los cinco muestreos realizados, por último, se observa la presencia del POC heptacloro, solo para el tercer muestreo realizado. El plaguicida encontrado con la concentración más alta fue el metoxicloro con un valor de (25,99 ± 4,60) µg/l.

En la tabla 25, observamos que las sumatorias de las concentraciones totales oscilan entre (8,35-38,62) $\mu\text{g/l}$, estos valores en comparación con la normativa nacional vigente nos dice que están por debajo del valor máximo permitido, lo que nos afirma que en este punto de muestreo las aguas de río Chama no se encuentran contaminadas por POC's, sin embargo estos valores al ser comparados con las normas internacionales de EPA-USA indican lo contrario ya que exceden de forma significativa los niveles máximos permitidos, de manera individual para los 6 POC's presentes.

La tabla 26 contiene los valores de concentración de los POC's encontrados en el punto 6, localidad Don Luis (La Vega).

Tabla 26. Concentración de POC's en Punto 6: Don Luis (La Vega)

Nombre del Plaguicida	Muestreo 1 en $\mu\text{g/l}$	Muestreo 2 en $\mu\text{g/l}$	Muestreo 3 en $\mu\text{g/l}$	Muestreo 4 en $\mu\text{g/l}$	Muestreo 5 en $\mu\text{g/l}$
Alfa-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Gamma-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro Aldrín	0,5 \pm 0,07	ND	0,55 \pm 0,07	0,55 \pm 0,04	0,55 \pm 0,02
Beta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	1,45 \pm 0,36	1,04 \pm 0,06	3,12 \pm 0,28	7,33 \pm 0,23	7,44 \pm 0,26
Heptacloro exo-Epóxido	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	7,98 \pm 0,17	5,87 \pm 0,05	5,75 \pm 0,31
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	1,03 \pm 0,05	1,50 \pm 0,06	1,03 \pm 0,11	1,29 \pm 0,38	ND
Endosulfan II p,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND
Endrín Aldehído	2,13 \pm 0,10	1,49 \pm 0,10	1,66 \pm 0,09	1,53 \pm 0,06	1,54 \pm 0,07
Metoxicloro	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	4,67 \pm 0,37	4,21 \pm 0,32	19,05 \pm 1,53	12,93 \pm 1,15	14,69 \pm 1,63
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND
CONC. TOTAL	9,78	8,24	33,39	29,5	29,97

ND: No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

De los resultados de la tabla 26, referidos al sexto punto de muestreo, (Don Luis, La Vega), se puede observar que los POC's delta-HCH, p,p'-DDT y metoxicloro, aparecen en los cinco muestreos realizados en este punto, seguido por los POC's heptacloro y p,p'-DDD que aparecen en cuatro de los cinco muestreos realizados. El POC dieldrín se presenta en los tres últimos muestreos realizados. El plaguicida encontrado con la concentración más alta fue el metoxicloro con un valor de $(19,05 \pm 1,53) \mu\text{g/l}$.

En la tabla 26, se presenta la concentración total para cada muestreo en este punto, estas concentraciones nos indican que en este punto de muestreo no existe contaminación de POC's, de acuerdo al Decreto 883, normativa nacional vigente, esto se debe a que los valores obtenidos no exceden el límite máximo establecido.

Al comparar los valores de manera individual de cada POC's con los valores de la normativa internacional EPA-USA, notamos que todos los encontrados exceden de manera significativa los límites máximos permitidos, por lo tanto, de acuerdo a esta normativa se puede decir que en este punto las aguas del río Chama si se encuentran contaminadas por los POC's.

La tabla 27 contiene los valores de concentración de los POC's encontrados en el punto 7, localidad Puente Real.

Tabla 27. Concentración de POC's en Punto 7: Puente Real

Nombre del Plaguicida	Muestreo 1 en µg/l	Muestreo 2 en µg/l	Muestreo 3 en µg/l	Muestreo 4 en µg/l	Muestreo 5 en µg/l
Alfa-HCH	ND	ND	ND	ND	1,20 ± 0,05
Gamma-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	1,22 ± 0,14	ND	0,74 ± 0,12	0,57 ± 0,07	0,85 ± 0,09
Aldrín	ND	ND	ND	ND	1,48 ± 0,11
Beta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	1,42 ± 0,52	1,06 ± 0,04	2,15 ± 0,36	6,14 ± 0,30	6,09 ± 0,42
Heptacloro exo-epóxido	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	7,38 ± 0,36	7,08 ± 0,12	ND
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	1,03 ± 0,09	1,19 ± 0,07	ND	0,97 ± 0,02	ND
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	1,83 ± 0,39	1,50 ± 0,05	1,63 ± 0,08	3,59 ± 0,20	ND
Endrín Aldehído	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	5,38 ± 0,30	3,74 ± 0,16	14,10 ± 2,07	13,28 ± 0,54	5,64 ± 1,21
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND
CONC. TOTAL	10,88	7,49	26,00	31,63	15,26

ND: No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

De los resultados de la tabla 27, referidos al séptimo punto de muestreo (Puente Real), se puede observar que los POC's delta-HCH y metoxicloro, aparecen en los cinco muestreos realizados en este punto, seguido por los POC's heptacloro y p,p'-DDT que aparecen en cuatro de los cinco muestreos realizados. El POC p,p'-DDD se presenta en tres de muestreos realizados. El POC dieldrín se presenta en dos de los cinco muestreos realizados, por último, se observa la presencia de los POC's alfa-HCH y aldrín solo para el ultimo muestreo realizado. El plaguicida encontrado con la concentración más alta fue el metoxicloro con un valor de (14,10 ± 2,07) µg/l.

De acuerdo a el decreto 883, en este punto, las aguas del río Chama no se encuentran contaminadas por esta clase de plaguicidas, debido a que la sumatoria total de la concentración de los POC's presentes en este muestreo, no excede al valor máximo permitido (200 µg/l). Sin embargo, según la normativa internacional, EPA-USA las aguas del río Chama si se encuentran contaminadas los POC's presentes, debido a que estos presentan valores que exceden los límites máximos establecidos.

La tabla 28 contiene los valores de concentración de los POC's encontrados en el punto 8, localidad Los Estanques.

Tabla 28. Concentración de POC's en el punto 8: Los Estanques

Nombre del Plaguicida	Muestreo 1 en µg/l	Muestreo 2 en µg/l	Muestreo 3 en µg/l	Muestreo 4 en µg/l	Muestreo 5 en µg/l
Alfa-HCH	ND	ND	ND	ND	0,98 ± 0,05
Gamma-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro Aldrín	1,16 ± 0,04	ND	0,81 ± 0,01	0,53 ± 0,03	0,62 ± 0,03
Beta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	1,50 ± 0,30	0,98 ± 0,26	1,35 ± 0,02	5,91 ± 0,17	6,23 ± 0,12
Heptacloro exo-epóxido	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	7,58 ± 0,45	6,41 ± 0,17	ND
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	ND	ND	ND	0,96 ± 0,06	ND
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	1,63 ± 0,27	ND	2,01 ± 0,35	1,66 ± 0,25	ND
Endrín Aldehído	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	4,22 ± 1,00	4,51 ± 0,16	11,25 ± 0,60	13,38 ± 0,32	7,13 ± 0,12
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND
CONC. TOTAL	8,51	5,49	23,00	28,85	16,23

ND: No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

De los resultados de la tabla 28, referidos al octavo punto de muestreo (Los Estanques), se puede observar que los POC's delta-HCH y metoxicloro, aparecen en los cinco muestreos realizados, seguido por el POC heptacloro que aparece en cuatro de los cinco muestreos. El POC p,p'-DDT está presente en tres de los cinco muestreos realizados. El POC dieldrín está presente en dos de los muestreos, por último se observa la presencia de los POC's alfa-HCH, aldrín y p,p'-DDD, solo en uno de los muestreos. El plaguicida encontrado con la concentración más alta fue el metoxicloro con un valor de $(13,38 \pm 0,32) \mu\text{g/l}$.

De acuerdo a la comparación con la normativa nacional vigente (Decreto 883), se aprecia que la concentración total de los POC's en cada muestreo no alcanza el valor máximo permitido, lo que indica que en este punto de muestreo las aguas del río Chama no presentan contaminación por POC's.

Según los criterios establecidos por EPA-USA, se tiene que, para los ocho plaguicidas presentes en las muestras analizadas, todos los valores son superiores a los establecidos, por lo tanto, según estos criterios las aguas del río Chama si están contaminadas con POC's.

V.6. Frecuencia de aparición de los plaguicidas organoclorados estudiados

A continuación, se presentan en tablas, los resultados obtenidos según la aparición de los distintos POC's analizados que puedan estar presentes en las distintas muestras recolectadas y analizadas para cada uno de los puntos de muestreo seleccionados. En la tabla 29 se presentan los resultados para la aparición del POC alfa-HCH.

Tabla 29. Aparición del POC alfa-HCH

alfa-HCH	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	No	No	No	No	No
Punto 2 Mucuchíes	No	No	No	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No	No	No	No
Punto 4 Tabay	No	No	No	No	No
Punto 5 Santa Juana	No	No	No	No	No
Punto 6 Don Luis	No	No	No	No	No
Punto 7 Puente Real	No	No	No	No	Si
Punto 8 Los Estanques	No	No	No	No	Si

A continuación, se analiza la aparición del POC heptacloro. Los resultados se presentan en la tabla 30.

Tabla 30. Aparición del POC heptacloro

Heptacloro	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	No	No	No	No	No
Punto 2 Mucuchíes	No	No	Si	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No	Si	No	No
Punto 4 Tabay	No	No	Si	No	No
Punto 5 Santa Juana	No	No	Si	No	No
Punto 6 Don Luis	Si	No	Si	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	No	Si	Si	Si
Punto 8 Los Estanques	Si	No	Si	Si	Si

Otro de los POC's analizados fue el aldrín, los resultados de la aparición se presentan en la tabla 31.

Tabla 31. Aparición del POC aldrín

Aldrín	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	No	No	Si	No	No
Punto 2 Mucuchíes	No	No	No	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No	No	No	No
Punto 4 Tabay	No	No	No	No	No
Punto 5 Santa Juana	No	No	No	No	No
Punto 6 Don Luis	No	No	No	No	No
Punto 7 Puente Real	No	No	No	No	Si
Punto 8 Los Estanques	No	No	No	No	Si

Seguidamente, se analiza la de aparición del POC dieldrín. Los resultados se muestran en la tabla 32.

Tabla 32. Aparición del POC delta-HCH

delta-HCH	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 2 Mucuchíes	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 3 Mucurubá	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 4 Tabay	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 5 Santa Juana	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 6 Don Luis	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 8 Los Estanques	Si	Si	Si	Si	Si

A continuación, se presenta la aparición del POC dieldrín en las diferentes estaciones de recolección en cada uno de los muestreos realizados.

Tabla 33. Aparición del POC dieldrín

Dieldrín	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	No	No	Si	Si	Si
Punto 2 Mucuchíes	No	No	Si	Si	Si
Punto 3 Mucurubá	No	No	Si	Si	Si
Punto 4 Tabay	No	No	Si	Si	Si
Punto 5 Santa Juana	No	No	Si	Si	Si
Punto 6 Don Luis	No	No	Si	Si	Si
Punto 7 Puente Real	No	No	Si	Si	No
Punto 8 Los Estanques	No	No	Si	Si	No

Seguidamente, se presenta la aparición del POC endrín en las diferentes estaciones de recolección en cada uno de los muestreos realizados

Tabla 34. Aparición del POC endrín

Endrín	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	No	No	No	No	Si
Punto 2 Mucuchíes	No	No	No	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No	No	No	No
Punto 4 Tabay	No	No	No	No	No
Punto 5 Santa Juana	No	No	No	No	No
Punto 6 Don Luis	No	No	No	No	No
Punto 7 Puente Real	No	No	No	No	No
Punto 8 Los Estanques	No	No	No	No	No

La presencia del POC p,p'-DDD, metabolito del p,p'-DDT se analizó en el presente estudio, los resultados encontrados se presentan como la aparición del POC en cuestión para las diferentes estaciones de recolección en cada uno de los muestreos realizados

Tabla 35. Aparición del POC p,p'-DDD

p,p'-DDD	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	No	No	No	No	No
Punto 2 Mucuchíes	No	No	No	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No	No	No	No
Punto 4 Tabay	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 5 Santa Juana	Si	Si	Si	Si	No
Punto 6 Don Luis	Si	Si	Si	Si	No
Punto 7 Puente Real	Si	Si	No	Si	No
Punto 8 Los Estanques	No	No	No	Si	No

Un POC importante para el estudio de su presencia en las aguas del río Chama analizadas en su oportunidad es el p,p'-DDT. La aparición del mismo en las diferentes estaciones de recolección respecto a la totalidad de muestreos realizados se detalla en la tabla 36.

Tabla 36. Aparición del POC p,p'-DDT

p,p'-DDT	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	No	No	Si	No	No
Punto 2 Mucuchíes	No	Si	Si	Si	Si
Punto 3 Mucurubá	No	Si	Si	Si	Si
Punto 4 Tabay	Si	Si	Si	No	No
Punto 5 Santa Juana	Si	Si	Si	Si	No
Punto 6 Don Luis	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	Si	Si	Si	No
Punto 8 Los Estanques	Si	No	Si	Si	No

Finalmente, se analiza la presencia del POC metoxicloro como aparición positiva o negativa en cada una las estaciones de recolección para cada uno de muestreos efectuados. Los resultados se despliegan en la tabla 37.

Tabla 37. Aparición del POC metoxicloro

Metoxicloro	1er Muestreo 10 Nov	2do Muestreo 24 Nov	3er Muestreo 18 Dic	4to Muestreo 12 Ene	5to Muestreo 1 Feb
Punto 1 Apartaderos	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 2 Mucuchíes	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 3 Mucurubá	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 4 Tabay	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 5 Santa Juana	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 6 Don Luis	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	Si	Si	Si	Si
Punto 8 Los Estanques	Si	Si	Si	Si	Si

V.7. Porcentaje de frecuencia de aparición de plaguicidas organoclorados respecto a la estación climática

A continuación, se presentan en tablas la aparición positiva o negativa de los POC's encontrados, en las épocas de invierno y sequía para las distintas muestras recolectadas y analizadas en cada uno de los puntos de muestreo seleccionados. La tabla 38 muestra los resultados de aparición para el POC alfa-HCH.

Tabla 38. Aparición del POC alfa-HCH en la época invierno/sequía

alfa-HCH	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1 Apartaderos	No	No
Punto 2 Mucuchíes	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No
Punto 4 Tabay	No	No
Punto 5 Santa Juana	No	No
Punto 6 Don Luis	No	No
Punto 7 Puente Real	No	Si
Punto 8 Estanques	No	Si

A continuación, en la tabla 39, se detalla la presencia como aparición positiva o negativa del POC heptacloro respecto a la estación climática.

Tabla 39. Aparición del POC heptacloro en la época invierno/sequía

Heptacloro	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1 Apartaderos	No	No
Punto 2 Mucuchíes	Si	No
Punto 3 Mucurubá	Si	No
Punto 4 Tabay	Si	No
Punto 5 Santa Juana	Si	No
Punto 6 Don Luis	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	Si
Punto 8 Estanques	Si	Si

Seguidamente, se estudia la aparición del POC aldrín en referencia a la estación climática. Los resultados se despliegan en la tabla 40.

Tabla 40. Aparición del POC aldrín en la época invierno/sequía

Aldrín	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1 Apartaderos	Si	No
Punto 2 Mucuchíes	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No
Punto 4 Tabay	No	No
Punto 5 Santa Juana	No	No
Punto 6 Don Luis	No	No
Punto 7 Puente Real	No	Si
Punto 8 Estanques	No	Si

En la tabla 41, se detalla la presencia como aparición positiva o negativa del POC delta-HCH respecto a la estación climática.

Tabla 41. Aparición del POC delta-HCH en la época invierno/sequía

delta-HCH	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1	Si	Si
Apartaderos		
Punto 2	Si	Si
Mucuchíes		
Punto 3	Si	Si
Mucurubá		
Punto 4	Si	Si
Tabay		
Punto 5	Si	Si
Santa Juana		
Punto 6	Si	Si
Don Luis		
Punto 7	Si	Si
Puente Real		
Punto 8	Si	Si
Estanques		

La presencia del POC dieldrín comparando su aparición en las dos temporadas climáticas se aprecia en forma diferenciada en la tabla 42.

Tabla 42. Aparición del POC dieldrín en la época invierno/sequía

Dieldrín	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1 Apartaderos	Si	Si
Punto 2 Mucuchíes	Si	Si
Punto 3 Mucurubá	Si	Si
Punto 4 Tabay	Si	Si
Punto 5 Santa Juana	Si	Si
Punto 6 Don Luis	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	Si
Punto 8 Estanques	Si	Si

La presencia del POC endrín comparando su aparición en las dos temporadas climáticas se muestra en forma diferenciada en la tabla 43.

Tabla 43. Aparición del POC endrín en la época invierno/sequía

Endrín	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1 Apartaderos	No	Si
Punto 2 Mucuchíes	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No
Punto 4 Tabay	No	No
Punto 5 Santa Juana	No	No
Punto 6 Don Luis	No	No
Punto 7 Puente Real	No	No
Punto 8 Estanques	No	No

La presencia del POC p,p'-DDD comparando su aparición en las dos temporadas climáticas se muestra en forma diferenciada en la tabla 44.

Tabla 44. Aparición del POC p,p'-DDD en la época invierno/sequía

p,p'-DDD	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1 Apartaderos	No	No
Punto 2 Mucuchíes	No	No
Punto 3 Mucurubá	No	No
Punto 4 Tabay	Si	Si
Punto 5 Santa Juana	Si	Si
Punto 6 Don Luis	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	Si
Punto 8 Estanques	No	Si

En la tabla 45, se detalla la presencia como aparición positiva o negativa del POC p,p'-DDT respecto a la estación climática.

Tabla 45. Aparición del POC p,p'-DDT en la época invierno/sequía

p,p'-DDT	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1 Apartaderos	Si	No
Punto 2 Mucuchíes	Si	Si
Punto 3 Mucurubá	Si	Si
Punto 4 Tabay	Si	No
Punto 5 Santa Juana	Si	Si
Punto 6 Don Luis	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	Si
Punto 8 Estanques	Si	Si

La presencia del POC metoxicloro comparando su aparición en las dos temporadas climáticas se muestra en forma diferenciada en la tabla 46.

Tabla 46. Aparición del POC metoxicloro en la época invierno/sequía

Metoxicloro	Invierno (Nov-Dic)	Sequía (Ene-Feb)
Punto 1 Apartaderos	Si	Si
Punto 2 Mucuchíes	Si	Si
Punto 3 Mucurubá	Si	Si
Punto 4 Tabay	Si	Si
Punto 5 Santa Juana	Si	Si
Punto 6 Don Luis	Si	Si
Punto 7 Puente Real	Si	Si
Punto 8 Estanques	Si	Si

Las variables presentes durante los muestreos realizados en las dos estaciones estudiadas, se aprecian en la tabla 47.

V.8. Análisis de Componentes Principales

A continuación, en la tabla 47, se presentan los valores para cada una de las variables estudiadas en el análisis de componentes principales.

Tabla 47. Análisis de Componentes Principales

Punto de muestreo	pH	Cond (µs/cm)	Temp (°C)	delta-HCH (µg/l)	metoxicloro (µg/l)
Apartaderos	7,75	96	8,18	2,44	7,75
Mucuchíes	7,77	134	11,18	3,24	8,62
Mucurubá	7,75	126	12,42	4,61	9,24
Tabay	7,78	102	17,76	3,73	9,20
Santa Juana	7,72	98	19,76	3,57	11,06
Don Luis	7,70	112	21,78	4,08	11,11
Puente Real	7,91	144	24,02	3,37	8,43
Estanques	8,00	168	24,44	3,19	8,10

En la tabla 47, se tienen los valores promedios para cada variable estudiada, se observan solo los de los POC's delta-HCH y metoxicloro, debido a que estos son los únicos que se encuentran presentes en todos los puntos y en todos los muestreos. Con los puntos descritos en función de las variables, se procedió a realizar el análisis de componentes principales basado en la correlación de Spearman, previamente con los valores normalizados. Los componentes principales en promedio aportan más del 70% de información y permitió obtener un mejor análisis de los resultados.

V.9. Análisis y discusión de resultados

V.9.1. Parámetros Físico-químicos de las muestras

V.9.1.1. pH de las muestras para cada punto estudiado en los diferentes muestreos

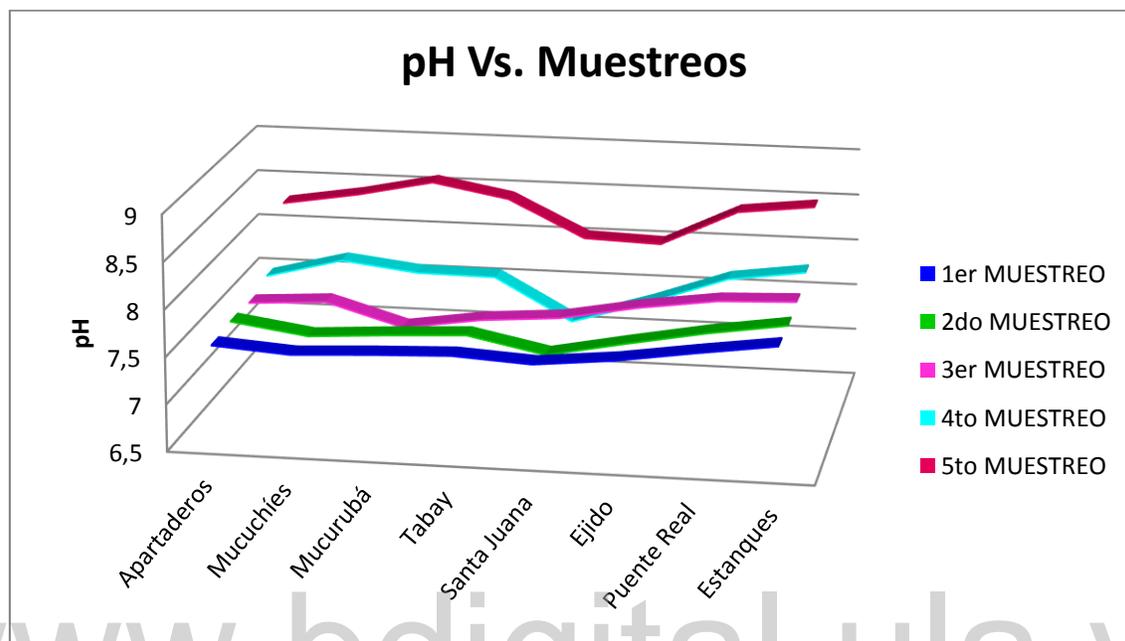


Gráfico 6. pH de las muestras para cada punto estudiado en los diferentes muestreos

Observando el gráfico 6 de pH Vs. Muestreo, se aprecia que el comportamiento de este parámetro fluctúa ligeramente entre los primeros cinco puntos, sin embargo, a partir del sexto punto se puede apreciar un aumento sostenido del pH, esto puede deberse a que el río Chama presenta aportes de afluentes y efluentes a lo largo de su cauce, estos efluentes contienen compuestos químicos básicos, producto de las actividades humanas e industriales que generalmente causan un incremento en el pH de las aguas, y es a partir de este 5to punto de muestreo donde las descargas provenientes de las localidades con mayor densidad poblacional se vierten al cauce del río Chama. En el 5to. Muestreo correspondiente a la época de sequía se puede apreciar un incremento en los valores de pH para todos los puntos de este, lo que puede asociarse a la disminución del caudal, lo que conlleva a un aumento en la concentración de los compuestos vertidos en el río.

V.9.1.2. Conductividad de las muestras para cada punto estudiado en los diferentes muestreos

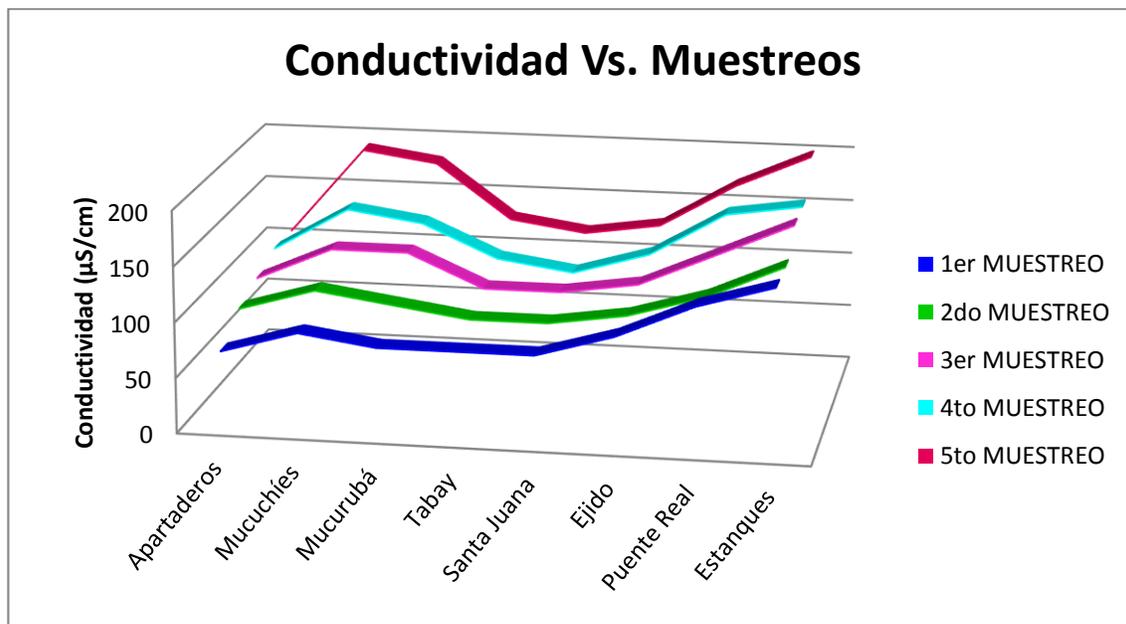


Gráfico 7. Conductividad de las muestras Vs. los Muestreos para cada punto estudiado

En el gráfico 7, correspondiente a los valores de conductividad medidos a cada una de las muestras analizadas, se observa un comportamiento similar al de los valores de pH, con un aumento a partir del 5to punto en todos los muestreos y valores más altos en todos los puntos en todas las muestras correspondientes al 5to muestreo, la causa de este comportamiento es la misma que para el estudio del pH, el río Chama recibe aportes en los efluentes que llegan a su cauce con una carga importante de compuestos iónicos disueltos que elevan la conductividad y de la misma manera la disminución del caudal eleva la conductividad por efecto de un aumento en las concentraciones de dichos compuestos iónicos.

V.9.2. Concentración de POC's presentes en las estaciones de recolección establecidas en el estudio.

Se presentan en gráficos los resultados obtenidos con respecto a la concentración de los plaguicidas encontrados en las distintas muestras recolectadas y analizadas para cada uno de los puntos de muestreo seleccionados.

V.9.2.1. Concentración del plaguicida alfa-HCH

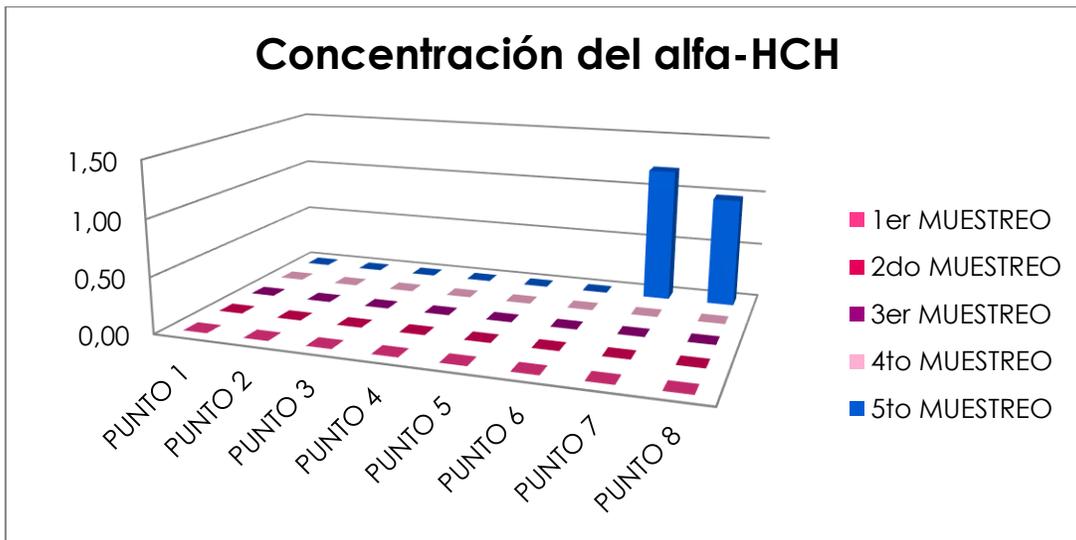


Gráfico 8. Concentración del plaguicida alfa-HCH

En el gráfico 8, se observa que el plaguicida alfa-HCH, solo fue encontrado en el 5to muestreo y solo en el punto 7 con una concentración de $1,20\mu\text{g/l}$ y en el punto 8 con una concentración de $0,98\mu\text{g/l}$, los cuales pertenecen a Puente Real y Los Estanques respectivamente, esto nos indica que no hay una presencia importante de este plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. En este punto las concentraciones del POC en cuestión, superan la normativa internacional.

V.9.2.2. Concentración del plaguicida heptacloro

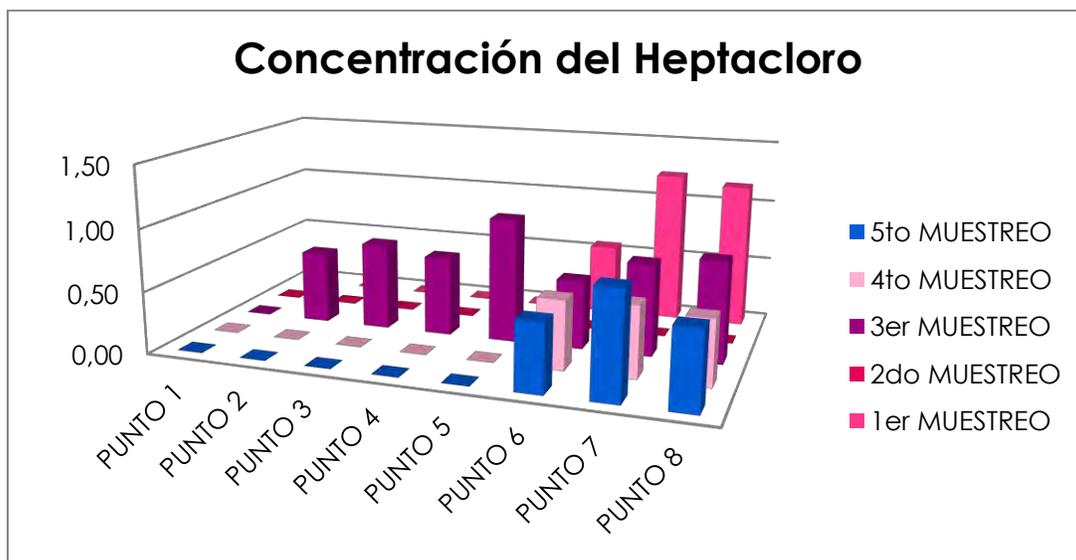


Gráfico 9. Concentración del plaguicida heptacloro

En el gráfico 9, se observa que el plaguicida heptacloro, fue encontrado en la mayoría de muestreos, notando mayor frecuencia en los últimos puntos de muestreo, los cuales corresponden a los puntos 6, 7 y 8, los cuales se encuentran ubicados en Don Luis (La Vega), Puente Real y Los Estanques, respectivamente, sus concentraciones oscilan entre 0,55 $\mu\text{g/l}$ y 1,30 $\mu\text{g/l}$, esto nos indica que hay una presencia importante de dicho plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. En este punto las concentraciones de heptacloro, superan la normativa internacional.

V.9.2.3. Concentración del plaguicida aldrín

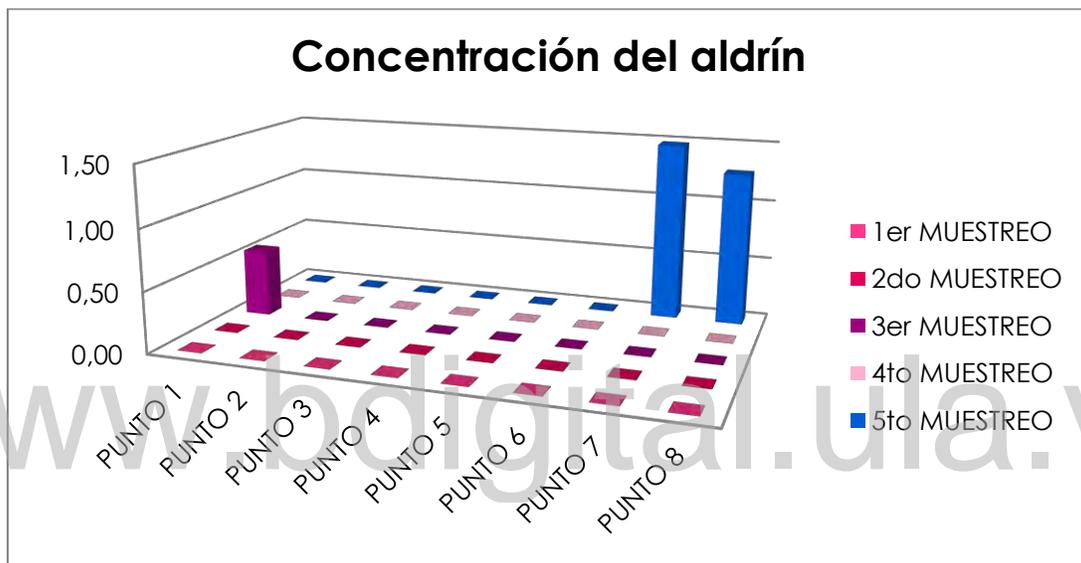


Gráfico 10. Concentración del plaguicida aldrín

En el gráfico 10, se observa que el plaguicida aldrín, solo fue encontrado en el 3er y 5to muestreo, para el 3er muestreo solo se puede observar en el punto 1, perteneciente a Apartaderos, con una concentración de 0,55 $\mu\text{g/l}$, mientras que para el 5to muestreo, solo se observa presencia de plaguicida en el punto7 con una concentración de 1,48 $\mu\text{g/l}$ y en el punto 8 con una concentración de 1,27 $\mu\text{g/l}$, los cuales pertenecen a Puente Real y Los Estanques, respectivamente, esto nos indica que no hay una presencia importante de este plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. En este punto las concentraciones de aldrín, superan la normativa internacional.

V.9.2.4. Concentración del plaguicida delta-HCH

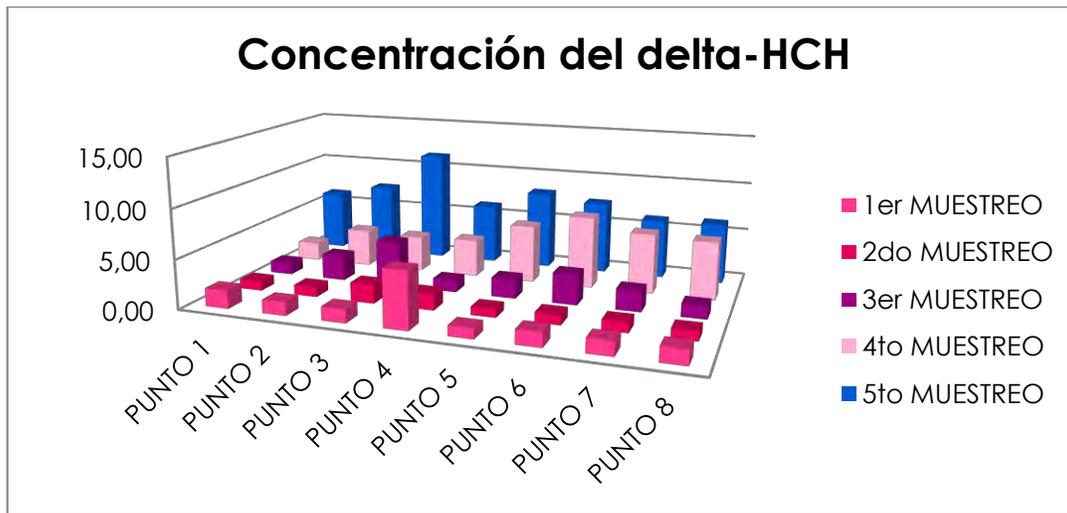


Gráfico 11. Concentración del plaguicida delta-HCH

En el gráfico 11, se observa que el plaguicida delta-HCH, fue encontrado en todos los muestreos para todos los puntos estudiados, con concentraciones variables entre $0,85\mu\text{g/l}$ y $11,45\mu\text{g/l}$, sin embargo, se puede apreciar mayor concentración en el 5to muestreo, el cual pertenece a la época de verano, el gráfico nos indica que hay gran presencia de este plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. En este punto las concentraciones del POC en cuestión, superan la normativa internacional.

V.9.2.5. Concentración del plaguicida dieldrín

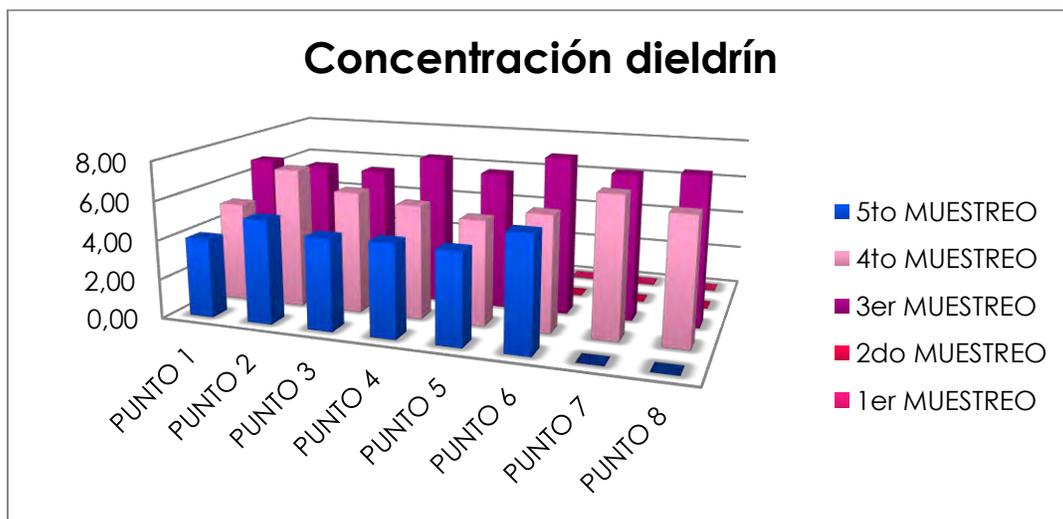


Gráfico 12. Concentración del plaguicida dieldrín

En el gráfico 12, se observa que el plaguicida dieldrín, solo fue encontrado a partir del 3er muestreo para todos los puntos a excepción de los puntos 7 y 8 para el 5to muestreo, demostrando una concentración significativa para cada uno de los puntos analizados, las concentraciones oscilan entre $4,02\mu\text{g/l}$ y $7,98\mu\text{g/l}$, esto nos indica que hay una presencia importante de este plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. En este punto las concentraciones de dieldrín, superan la normativa internacional.

V.9.2.6. Concentración del plaguicida endrín

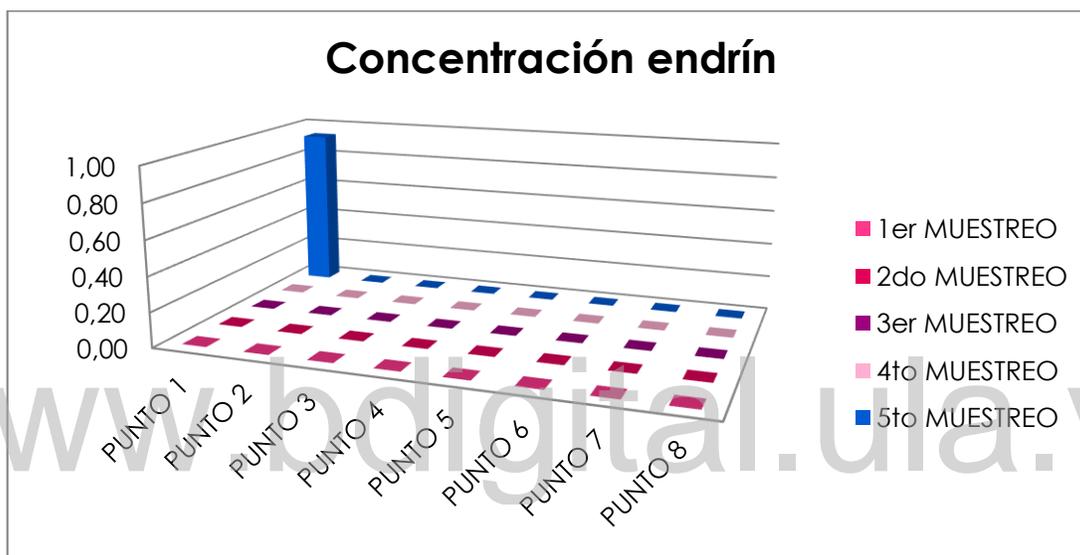


Gráfico 13. Concentración del plaguicida endrín

En el gráfico 13, se observa que el plaguicida endrín, solo fue encontrado en el 5to muestreo y solo en el punto1 (Apartaderos) con una concentración de $0,93\mu\text{g/l}$, esto nos indica que no hay una presencia importante de este plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. Sin embargo, en este punto las concentraciones del POC en cuestión, superan la normativa internacional.

V.9.2.7. Concentración del plaguicida p,p'-DDD

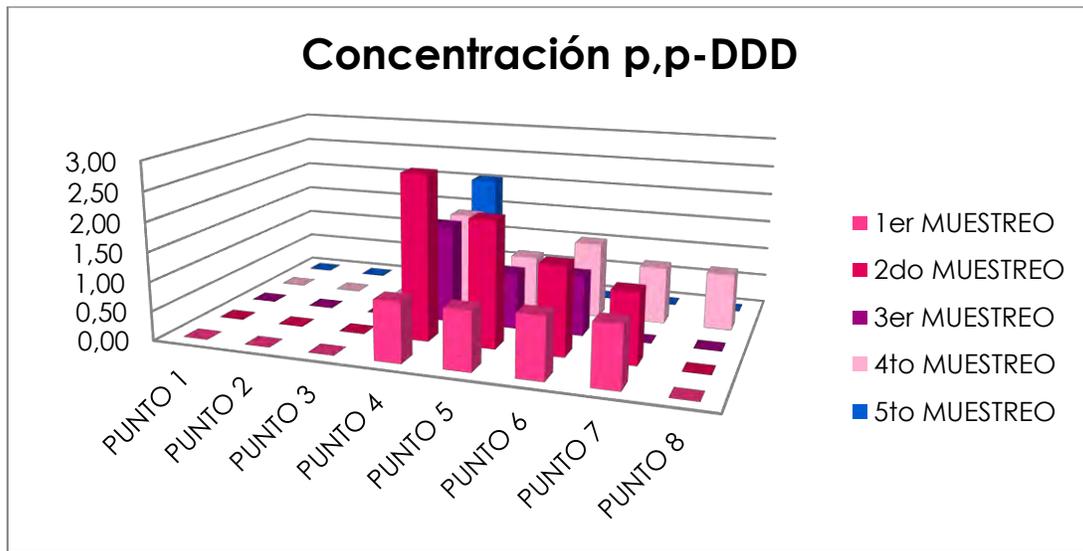


Gráfico 14. Concentración del plaguicida p,p'-DDD

En el gráfico 14, se observa que el plaguicida p,p'-DDD, fue encontrado en todos los muestreos, solo en los puntos 4, 5, 6, 7 y 8, los cuales pertenecen a Tabay, Santa Juana, Don Luis, Puente Real y Los Estanques, respectivamente, con una concentración variable entre $0,95 \mu\text{g/l}$ y $2,79 \mu\text{g/l}$, esto nos indica que hay una presencia importante de este plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. En este punto las concentraciones del POC en cuestión, superan la normativa internacional.

V.9.2.8. Concentración del plaguicida p,p'-DDT

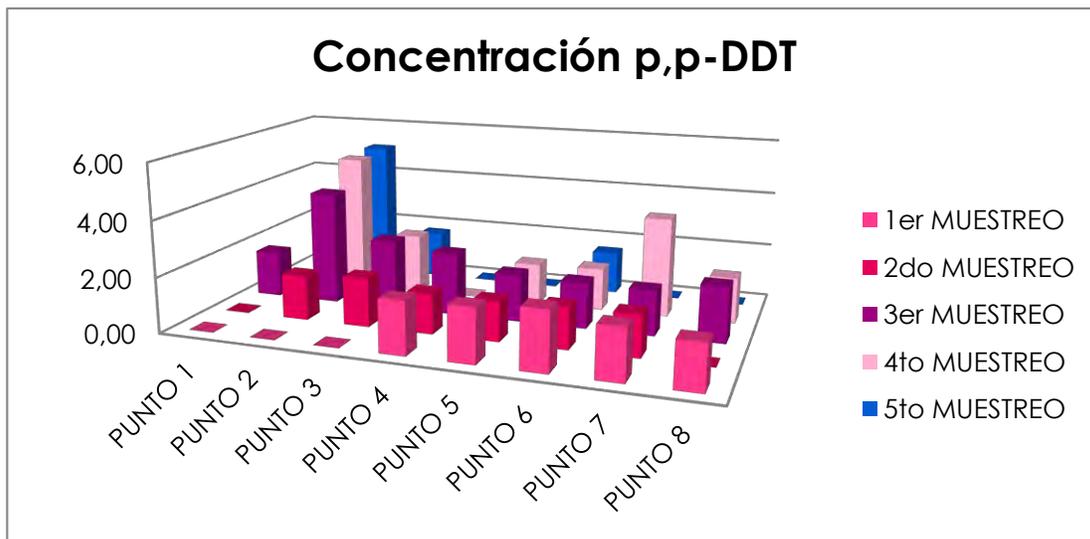


Gráfico 15. Concentración del plaguicida p,p'-DDT

En el gráfico 15, se observa que el plaguicida p,p-DDT, fue encontrado en todos los muestreos para la mayoría de los puntos estudiados, con concentraciones que varían entre 1,43µg/l y 5,08µg/l, el gráfico nos indica que hay presencia significativa de este plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. En este punto las concentraciones de p,p'.DDT, superan la normativa internacional.

V.9.2.9. Concentración del plaguicida metoxicloro

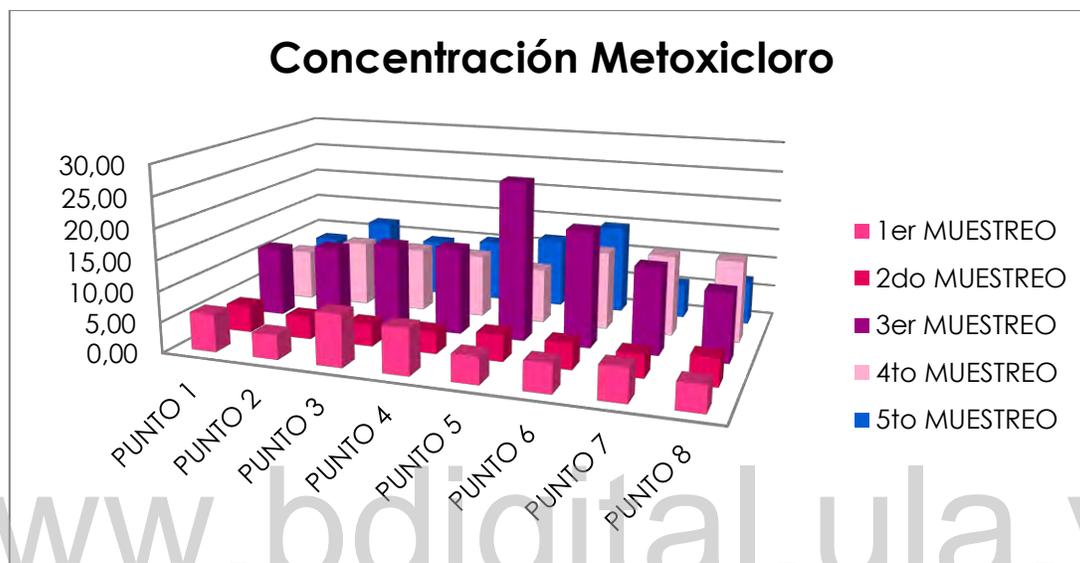


Gráfico 16. Concentración del plaguicida metoxicloro

En el gráfico 16, se observa que el plaguicida metoxicloro, fue encontrado en todos los muestreos para todos los puntos estudiados, con concentraciones significativas que varían entre 3,58µg/l y 25,99µg/l, el gráfico nos indica que hay gran presencia de este plaguicida en las aguas analizadas del río Chama. En este punto las concentraciones del POC en cuestión, superan la normativa internacional.

V.9.3. Porcentaje de frecuencia de aparición de los POC's estudiados

A continuación, se presentan en gráficos, los porcentajes de la frecuencia de aparición de los resultados obtenidos según de los distintos POC's analizados que puedan estar presentes en las distintas muestras recolectadas y analizadas para cada uno de los puntos de muestreo seleccionados.

V.9.3.1. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida alfa-HCH

Los resultados respecto a la frecuencia de aparición expresado en porcentaje del POC alfa-HCH, se muestran en el gráfico 17, para todas las estaciones de recolección de muestras.

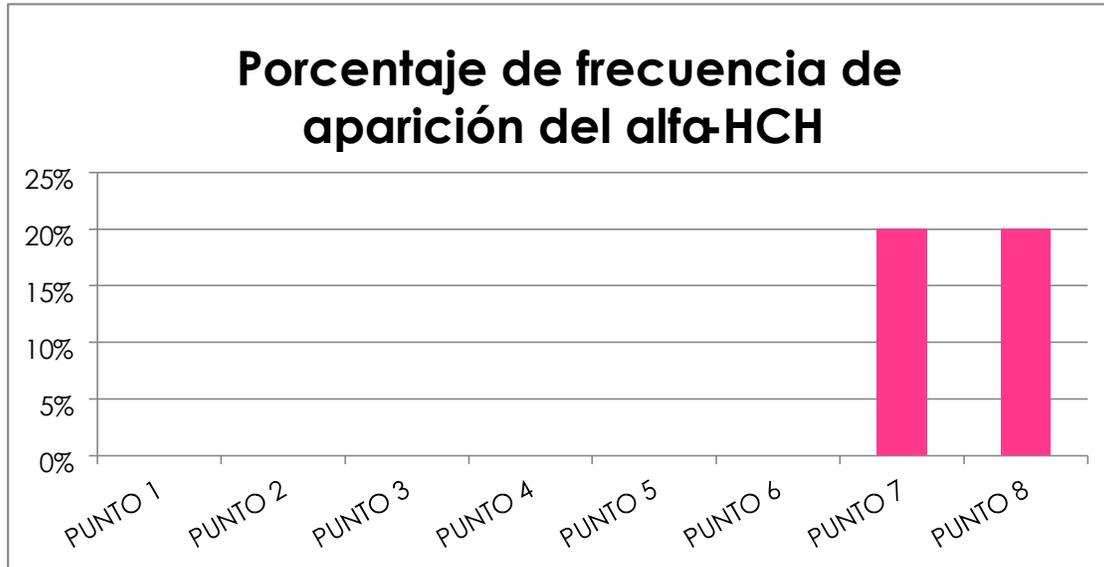


Gráfico 17. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC alfa-HCH

En el gráfico 17, se observa que el POC alfa-HCH, solamente se presentó en los puntos 7 y 8, los cuales pertenecen a Puente Real y Los Estanques respectivamente con un 20% de aparición para cada uno, esto nos indica que no hay una presencia importante de este POC en las aguas analizadas del río Chama en el tramo de la Cuenca Intramontana analizada, para la fecha de recolección.

V.9.3.2. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida heptacloro

Los resultados respecto al porcentaje de frecuencia de aparición del POC heptacloro, para todas las estaciones de recolección de muestras se despliegan en el gráfico 18.

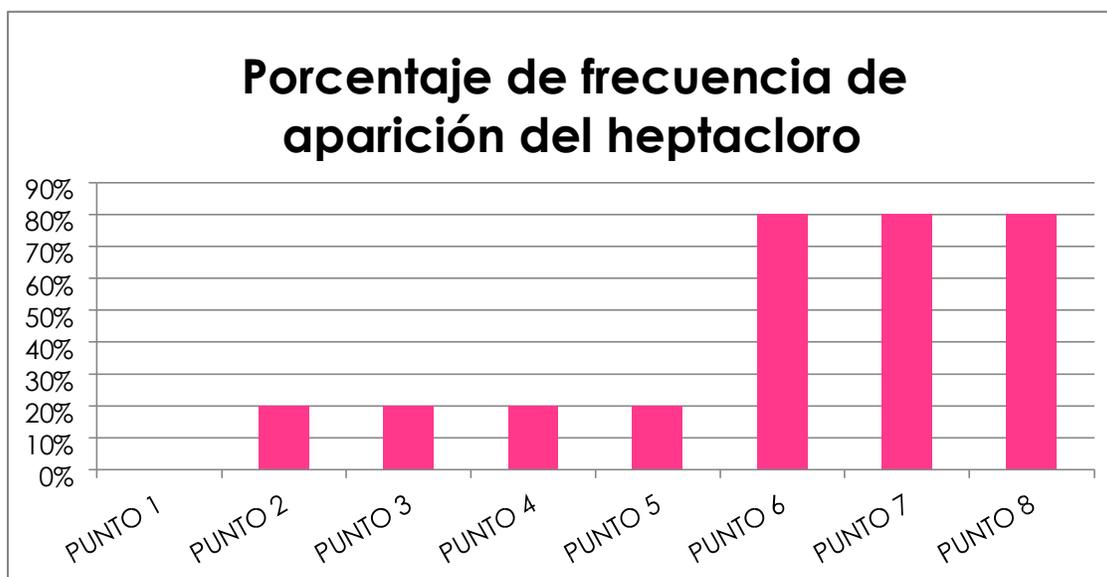


Gráfico 18. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC heptacloro

En el gráfico 18, se observa que el POC heptacloro, fue encontrado en la mayoría de los muestreos realizados, notando mayor frecuencia de aparición en los últimos tres, los cuales corresponden a los puntos 6, 7 y 8, mismos que identifican a las estaciones de muestreo ubicadas en Don Luis (La Vega), Puente Real y Los Estanques, respectivamente, con un 80% de frecuencia de aparición. Este resultado indica que hay una presencia importante de dicho POC en estos puntos de muestreo 6, 7 y 8, en las aguas analizadas del río Chama, para la fecha de recolección.

V.9.3.3. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida aldrín

Los resultados respecto al porcentaje de frecuencia de aparición del POC aldrín para todas las estaciones de recolección de muestras se observan en el gráfico 19.

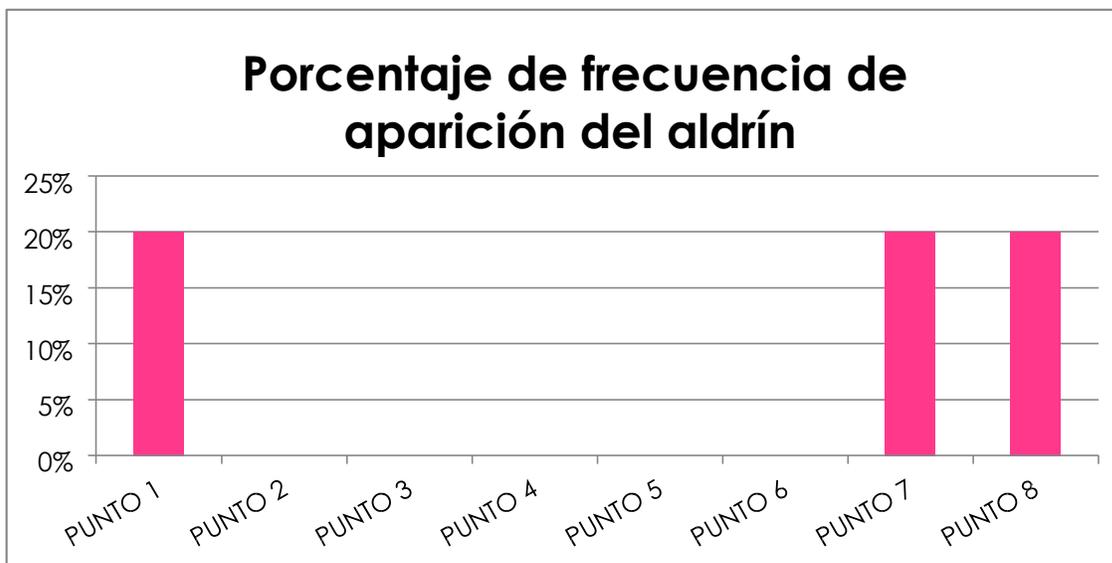


Gráfico 19. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC aldrín

En el gráfico 19, se observa que el POC aldrín, aparece en los puntos 1, 7 y 8, los cuales pertenecen a los puntos de muestreos de Apartaderos, Puente Real y Los Estanques, respectivamente, con un 20% de frecuencia de aparición para cada uno, esto nos indica que no hay una presencia relativamente importante de este POC en las aguas analizadas del río Chama, para la fecha de recolección.

V.9.3.4. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida delta-HCH

El porcentaje de frecuencia de aparición del POC delta-HCH, para todas las estaciones de recolección de muestras se visualizan en el gráfico 20.

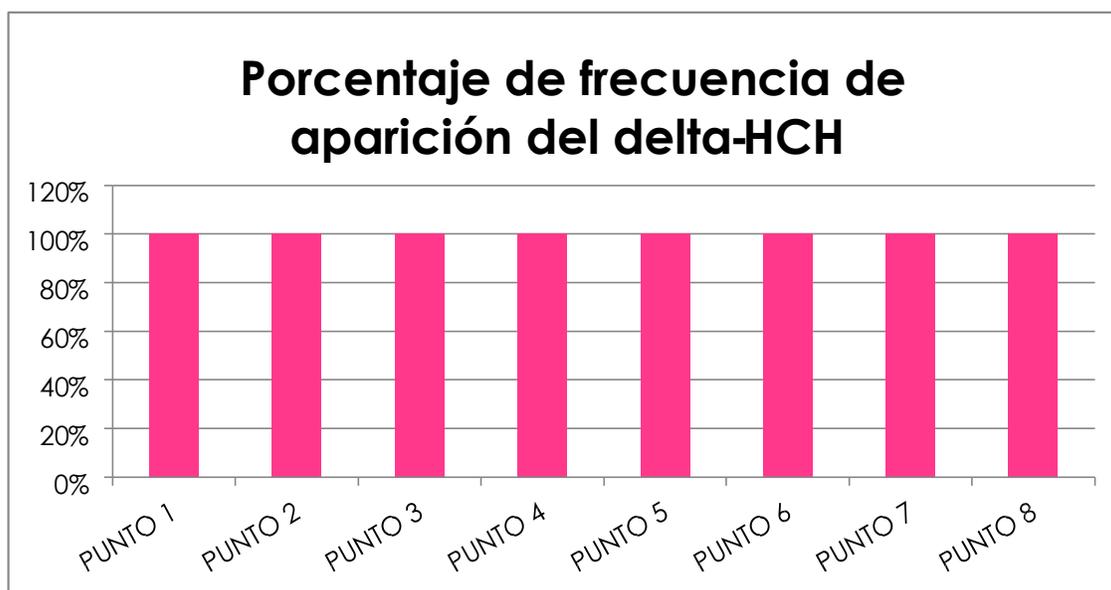


Gráfico 20. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC delta-HCH

En el gráfico 20, se observa que el POC delta-HCH, fue encontrado en todos los puntos estudiados, es decir, con un 100% de frecuencia de aparición. Esto nos indica que hay gran presencia de este POC en las aguas analizadas del río Chama, para la fecha de recolección.

V.9.3.5. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida dieldrín

La frecuencia de aparición expresada en tanto por ciento, del POC dieldrín, para todas las estaciones de recolección de muestras se expresan en el gráfico 21.

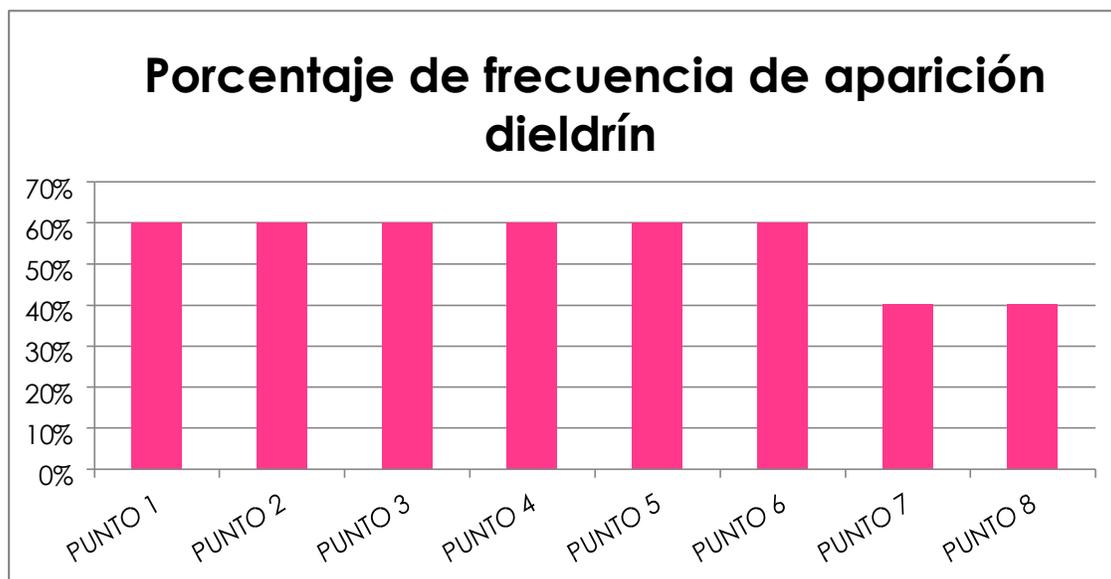


Gráfico 21. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC dieldrín

En el gráfico 21, se observa que el POC dieldrín, fue encontrado en todos los puntos de muestreo, desde los puntos 1 hasta el 6, con 60% de frecuencia de aparición, mientras que en los puntos 7 y 8 se presenta con un 40% de aparición, esto nos indica que hay una presencia importante de este POC en las aguas analizadas del río Chama, para la fecha de recolección.

V.9.3.6. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida endrín

La frecuencia de aparición expresada en porcentaje del POC endrín, para todas las estaciones de recolección de muestras se despliega en el gráfico 22.

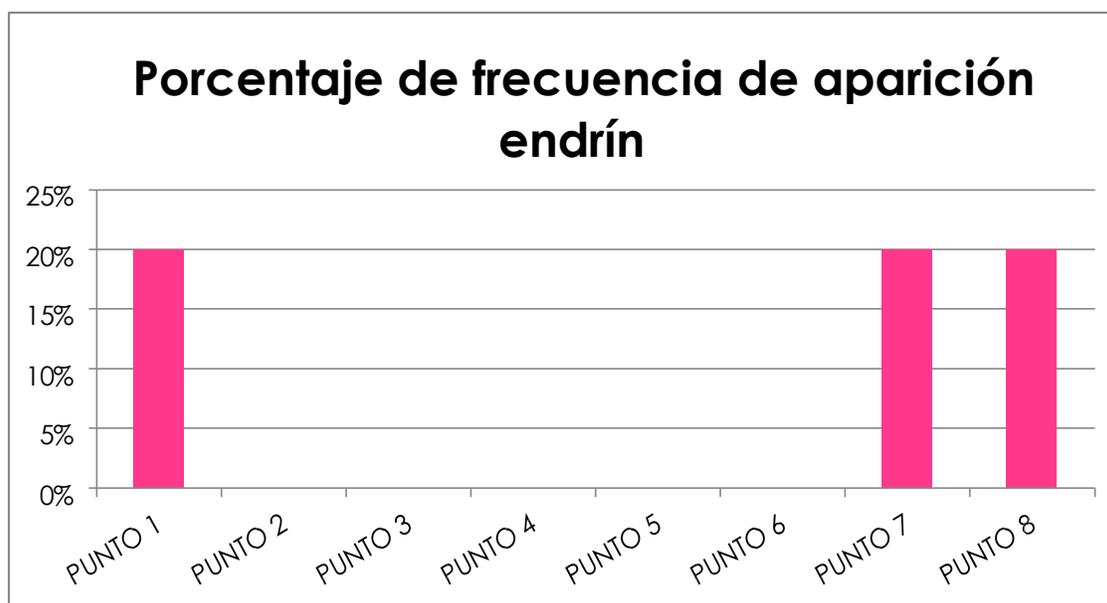


Gráfico 22. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC endrín

En el gráfico 22, se observa que el POC endrín, solo fue encontrado en los puntos 1, 7 y 8, los cuales pertenecen a la localidad de Apartaderos, Puente Real y Los Estanques, respectivamente, con un 20% de aparición para cada uno de ellos, indicando que no hay una presencia relativamente importante de este POC en las aguas analizadas del río Chama, para la fecha de recolección.

V.9.3.7. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida p,p'-DDD

La frecuencia de aparición expresada en porcentaje del POC p,p'-DDD, para todas las estaciones de recolección se muestran en el gráfico 23.

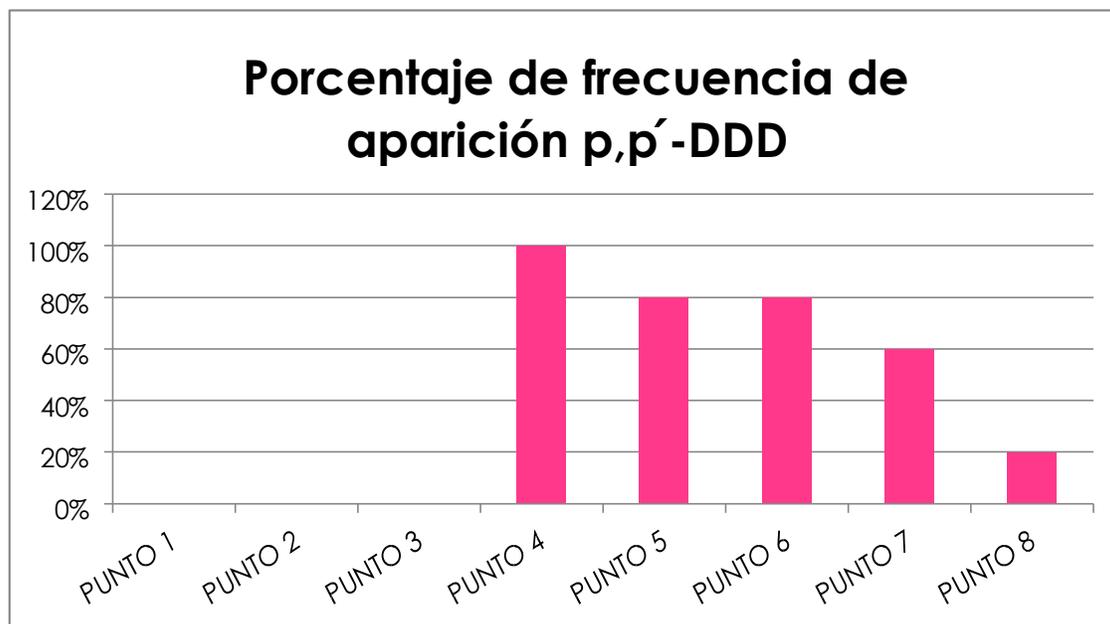


Gráfico 23. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC p,p'-DDD

En el gráfico 23, se observa que el POC p,p'-DDD, fue encontrado a partir del punto 4 hasta el punto 8, estos puntos son correspondientemente a las denominadas: Tabay, Santa Juana, Don Luis, Puente Real y Los Estanques, con porcentajes de aparición que disminuyen progresivamente a medida que la cuenca del río Chama reduce su altura sobre el nivel del mar, a pesar que el porcentaje de aparición disminuye, se puede decir que hay una presencia importante de este POC en las aguas analizadas del río Chama, para la fecha de recolección.

V.9.3.8. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida p,p'-DDT

La frecuencia de aparición expresada en porcentaje del POC p,p'-DDT, para todas las estaciones de recolección se muestran en el gráfico 24.

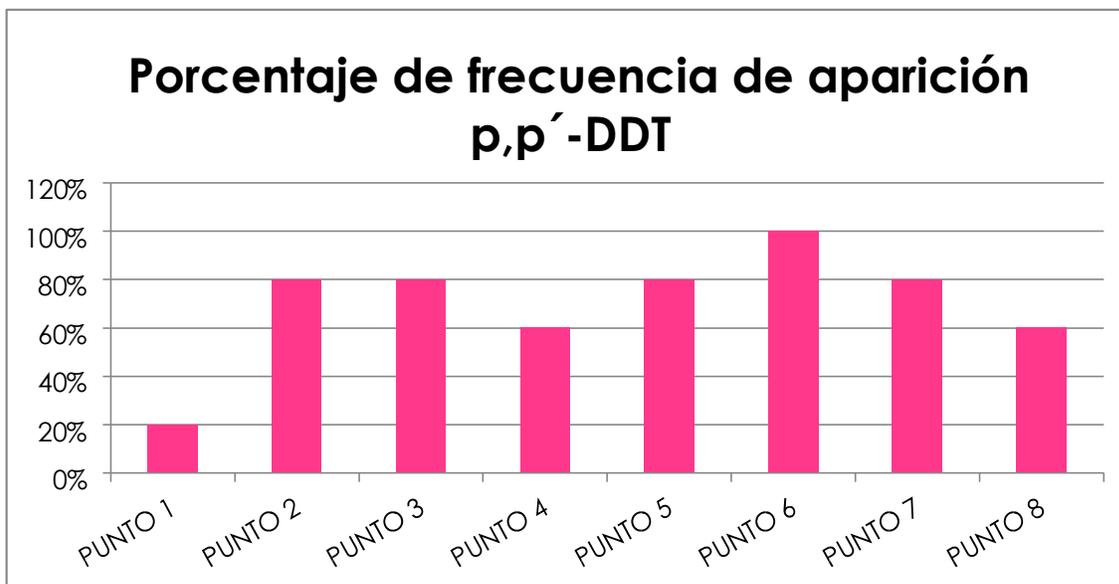


Gráfico 24. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC p,p'-DDT

En el gráfico 24, se observa que el POC p,p'-DDT, fue encontrado en todos los puntos de muestreos, con porcentajes de aparición que varían entre 20% y 100%, el gráfico nos indica que hay presencia significativa de este POC en las aguas analizadas del río Chama, para la fecha de recolección.

V.9.3.9. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida metoxicloro

La frecuencia de aparición expresada en porcentaje del POC metoxicloro, para todas las estaciones de recolección de muestras se detallan en el gráfico 25.

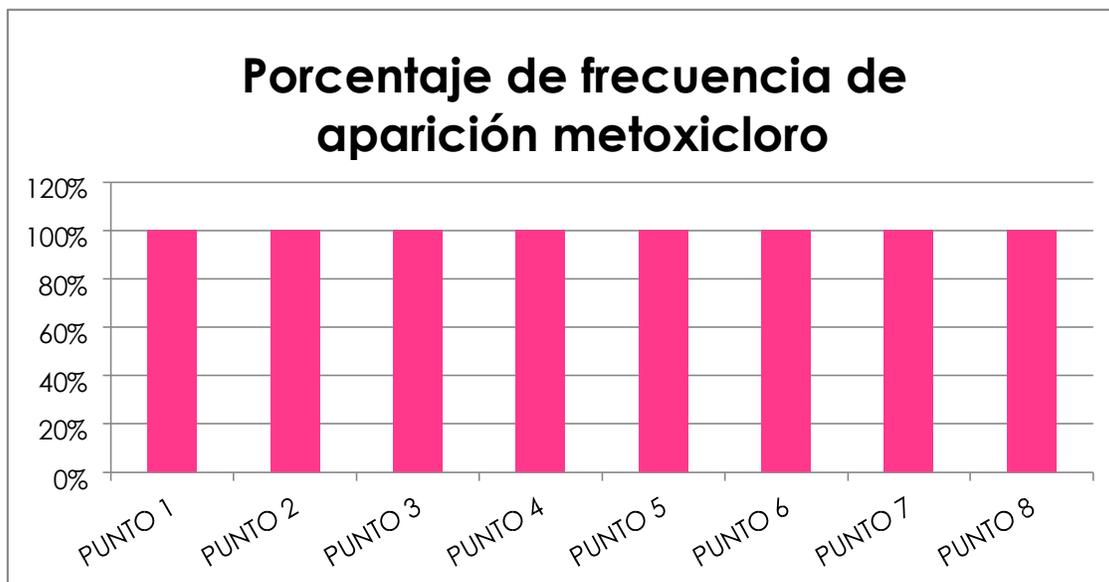


Gráfico 25. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC metoxicloro

En el gráfico 25, se observa que el POC metoxicloro, es encontrado en todas las estaciones de recolección, con un porcentaje de aparición de 100% en cada uno de ellos, esto nos indica que hay una presencia muy importante de este POC en las aguas analizadas del río Chama, para la fecha de recolección.

V.9.4. Porcentaje de frecuencia de aparición de POC's respecto a la estación climática

A continuación, se presentan en gráficos la media de los resultados obtenidos de acuerdo al porcentaje de frecuencia de aparición de los POC's encontrados, en las épocas de invierno y sequía para las distintas muestras recolectadas y analizadas en cada uno de los puntos de muestreo seleccionados.

V.9.4.1. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida alfa-HCH respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se expresan como porcentaje de frecuencia respecto a la estación climática en la que se recolectaron las distintas muestras por cada estación de recolección. El gráfico 26 expresa los resultados para el POC alfa-HCH.

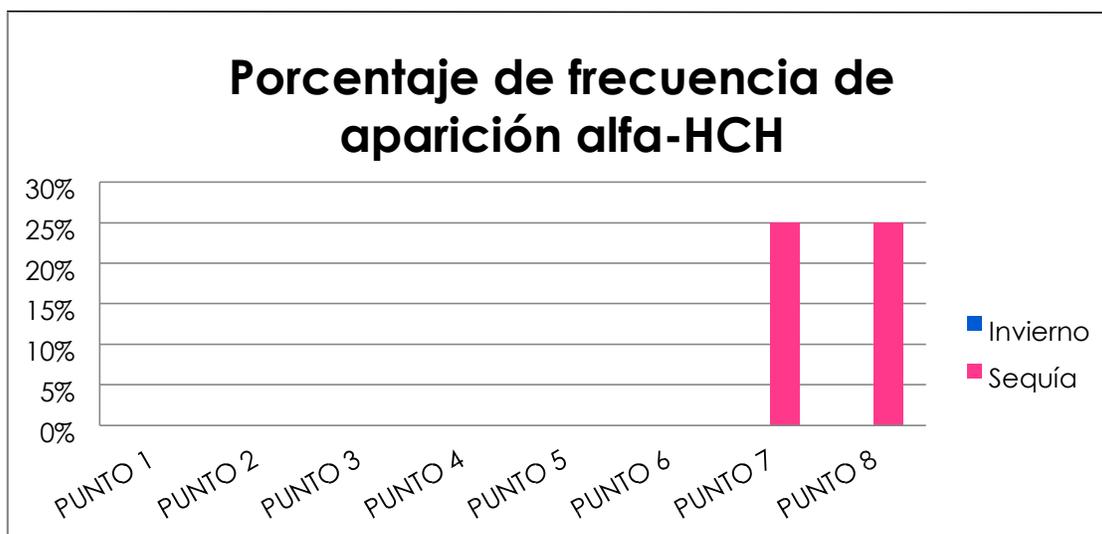


Gráfico 26. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC alfa-HCH época invierno/sequía

En el gráfico 26, se observa que el POC alfa-HCH, solo puede apreciarse en la época de sequía y solo para los puntos 7 y 8 con porcentajes de aparición del 25%, los cuales pertenecen a Puente Real y Los Estanques, respectivamente.

V.9.4.2. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida heptacloro respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se detallan en el gráfico 27, como porcentaje de frecuencia de aparición respecto a la temporada climática para el POC heptacloro.

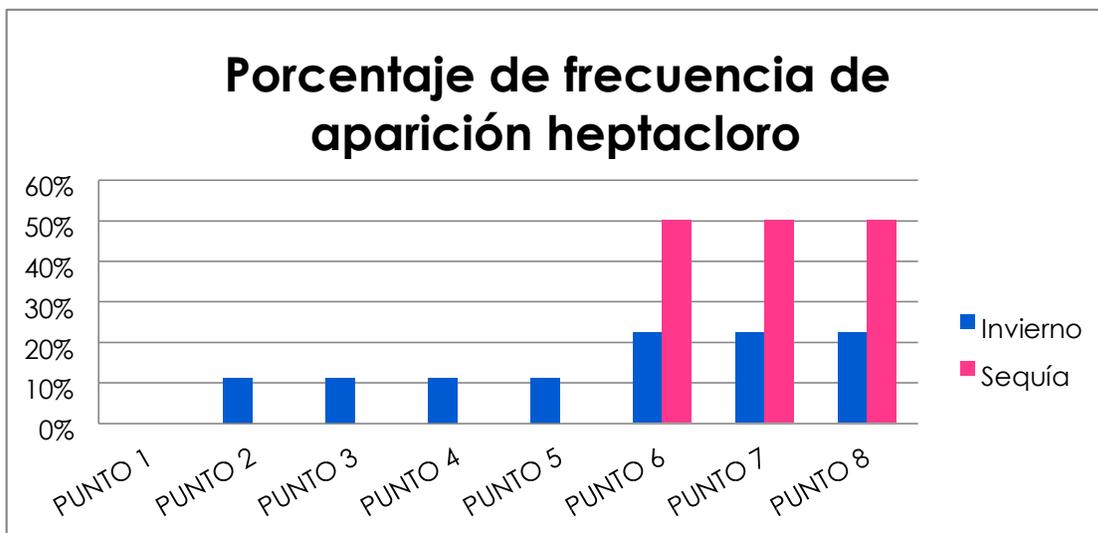


Gráfico 27. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC heptacloro época invierno/sequía

En el gráfico 27, se observa que el POC heptacloro, tiene mayor porcentaje de aparición (50%) en la época de sequía para los últimos puntos de muestreo, es decir para los puntos 6, 7 y 8, los cuales pertenecen a Don Luis, Puente Real y Los Estanques, respectivamente, sin embargo a pesar de que hay mayor porcentaje de aparición en la época de sequía, se logra apreciar como incrementa el porcentaje de aparición del POC heptacloro en la época de invierno a medida que nos acercamos al último punto de muestreo estudiado.

V.9.4.3. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida aldrín respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se detallan en el gráfico 28, como porcentaje de frecuencia de aparición respecto a la temporada climática para el POC aldrín.

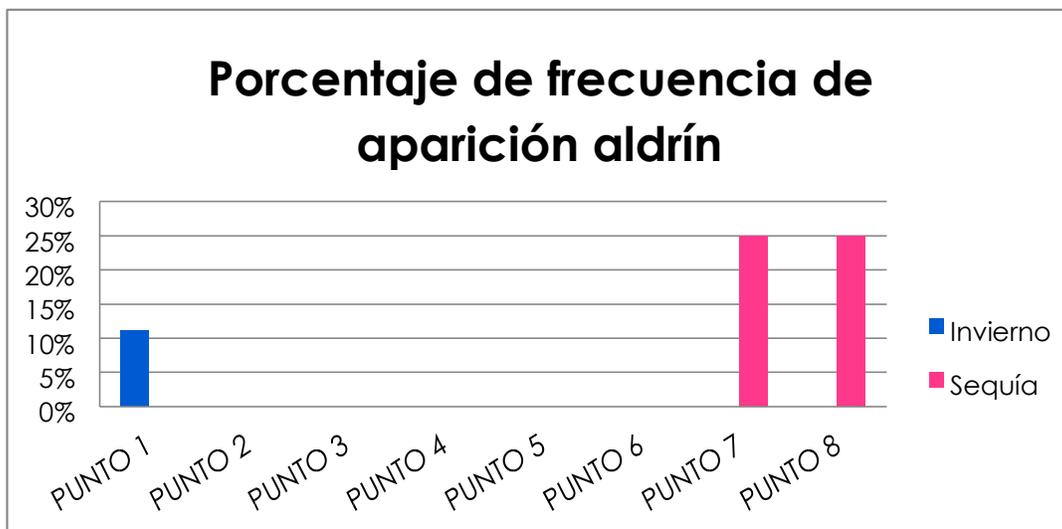


Gráfico 28. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC aldrín época invierno/sequía

En el gráfico 28, se observa que el POC aldrín tiene mayor porcentaje de frecuencia de aparición (25%), en la época de sequía solo para los puntos 7 y 8, los cuales pertenecen a Puente Real y Los Estanques, respectivamente. Para el caso de la época de invierno solo tenemos presencia de dicho POC en el punto 1 con un 10% de frecuencia de aparición, perteneciente a Apartaderos.

V.9.4.4. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida delta-HCH respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se detallan en el gráfico 29, como porcentaje de frecuencia de aparición respecto a la temporada climática para el POC delta-HCH.

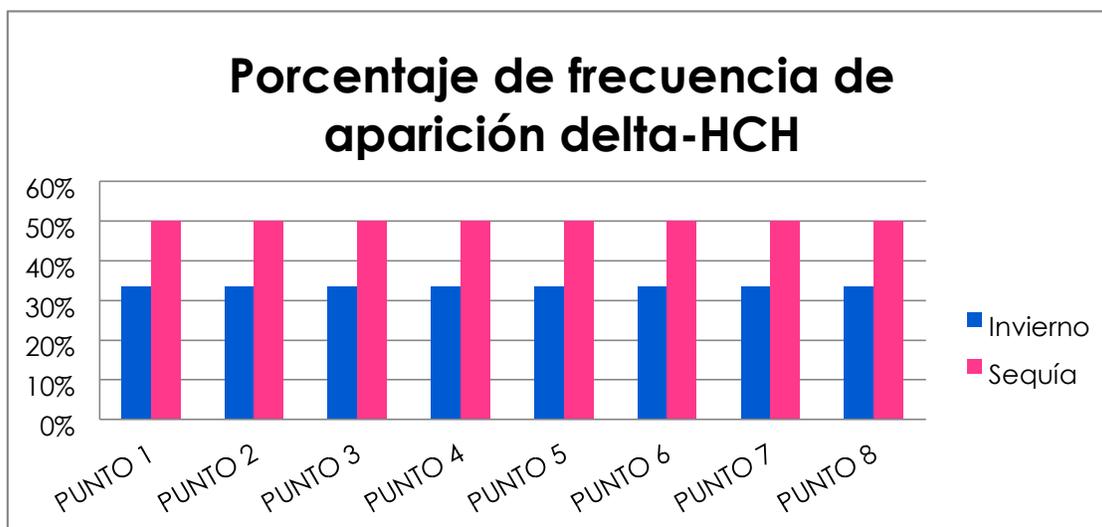


Gráfico 29. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC delta-HCH época invierno/sequía

En el gráfico 29, se observa que el POC delta-HCH, fue encontrado en ambas épocas para todas las estaciones de recolección, en invierno con un porcentaje de aparición de 33,33%, mientras que para la época de sequía se tiene un porcentaje de aparición de 50%, se puede apreciar que para la época de sequía la concentración del delta-HCH es mayor.

V.9.4.5. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida dieldrín respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se detallan en el gráfico 30, como porcentaje de frecuencia de aparición respecto a la temporada climática para el POC dieldrín.

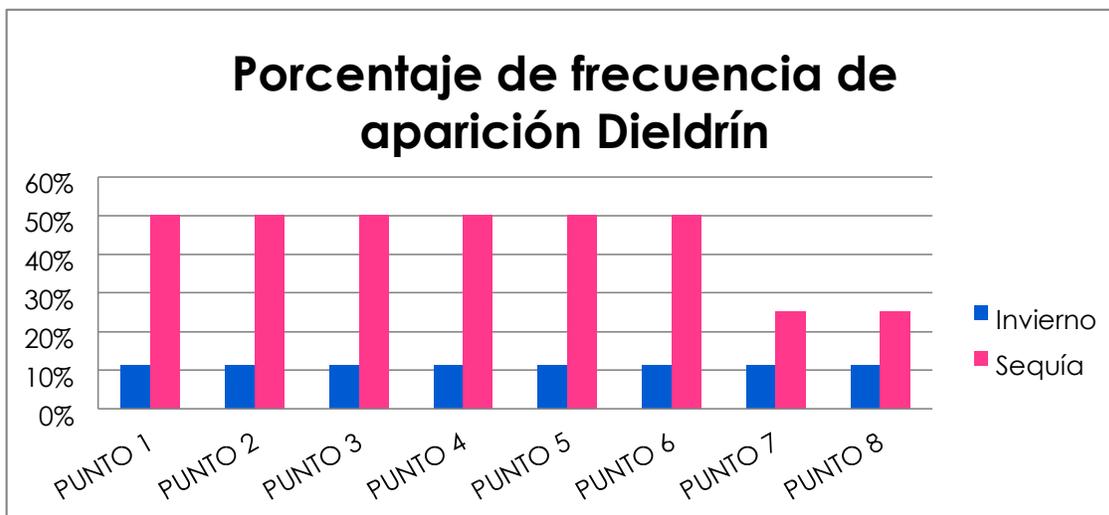


Gráfico 30. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC dieldrín época invierno/sequía

En el gráfico 30, se observa que el POC dieldrín, fue encontrado en ambas épocas para todos los puntos de muestreos, en invierno con un porcentaje de aparición de 11,11%, mientras que para la época de sequía el porcentaje de aparición es de 50% para los seis primeros puntos y 25% para los puntos 7 y 8, se puede apreciar que para la época de sequía el porcentaje de aparición del POC dieldrín es significativamente mayor.

V.9.4.6. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida endrín respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se detallan en el gráfico 31, como porcentaje de frecuencia de aparición respecto a la temporada climática para el POC endrín.

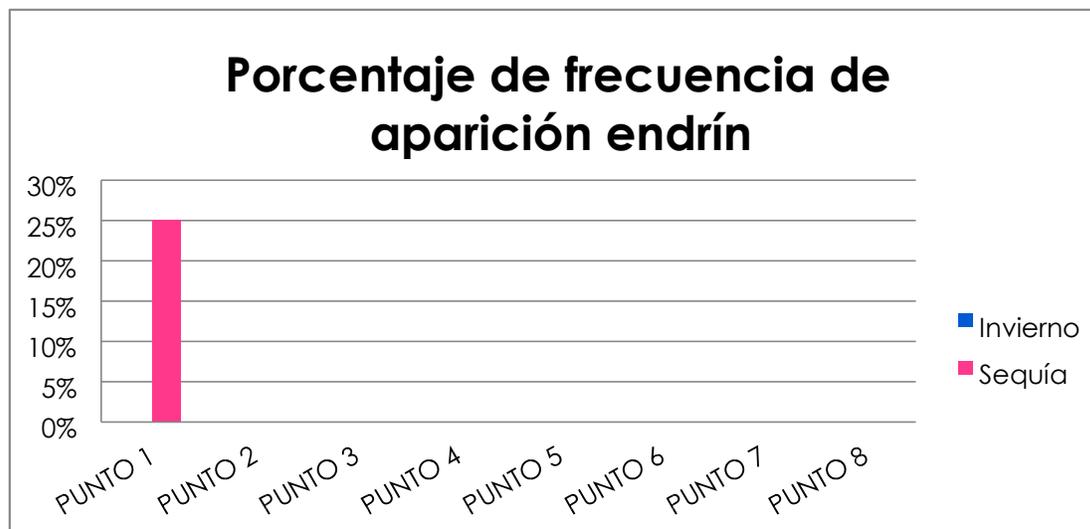


Gráfico 31. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC endrín época invierno/sequía

En el gráfico 31, se observa que el POC endrín, solo puede apreciarse en la época de sequía y solo para el primer punto de muestreo, el cual pertenece a la zona de Apartaderos con un porcentaje de aparición de 25%.

V.9.4.7. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida p,p'-DDD respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se detallan en el gráfico 32, como porcentaje de frecuencia de aparición respecto a la temporada climática para el POC p,p'-DDD.

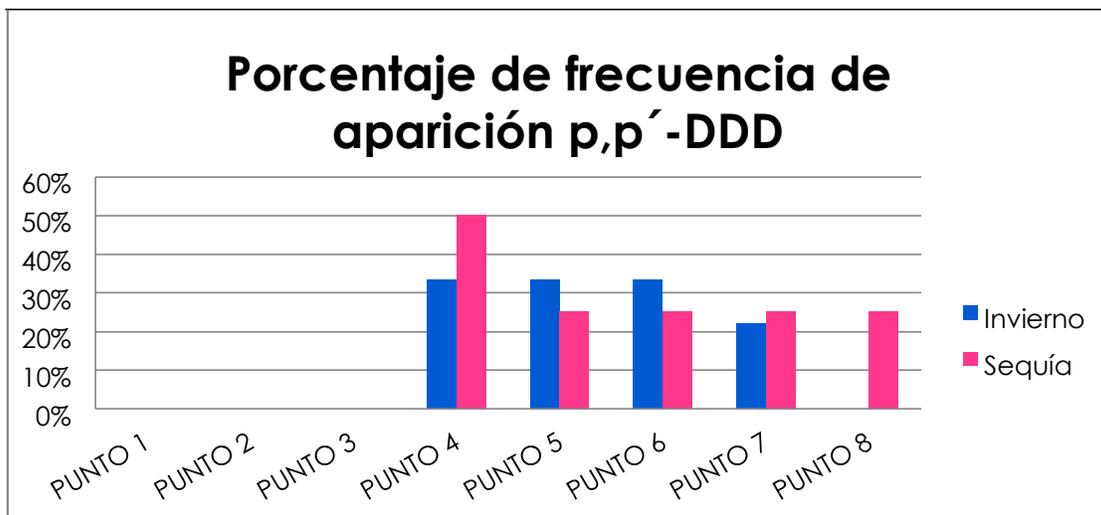


Gráfico 32. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC p,p'-DDD época invierno/sequía

En el gráfico 32, se observa que el POC p,p'-DDD, fue encontrado en distintos puntos de muestreo, para la época de invierno en los puntos 4, 5, 6 y 7, con un porcentaje de aparición que oscila entre 22,22% y 33,33% y para la época de sequía desde el punto 4 hasta el punto 8 con un porcentaje de aparición desde 25% hasta 50%, se observa mayor presencia del POC p,p'-DDD en el punto 4 (Tabay), para la época de sequía.

V.9.4.8. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida p,p'-DDT respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se detallan en el gráfico 33, como porcentaje de frecuencia de aparición respecto a la temporada climática para el POC p,p'-DDT.

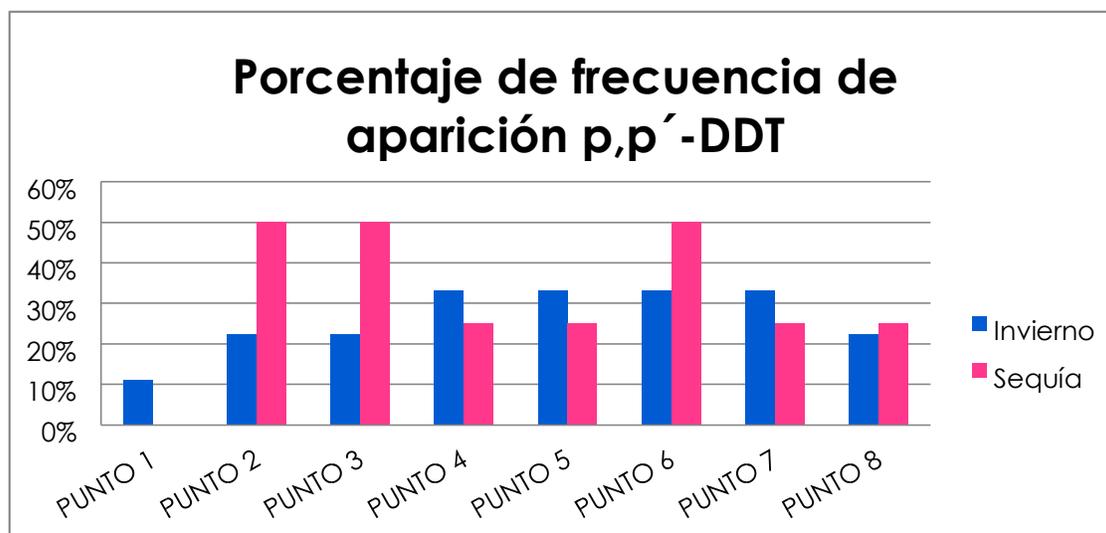


Gráfico 33. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC p,p'-DDT época invierno/sequía

En el gráfico 33, se observa que el POC p,p'-DDT, fue encontrado en ambas épocas para la mayoría de los puntos de muestreo, en invierno el porcentaje de aparición oscila entre 11,11% y 33,33%, mientras que para la época de sequía el porcentaje de aparición esta entre 25% y 50%, siendo el punto 2, 3 y 6 los puntos que tienen mayor porcentaje de aparición.

V.9.4.9. Porcentaje de frecuencia de aparición del plaguicida metoxicloro respecto a la estación climática (invierno/sequía)

Los resultados obtenidos se detallan en el gráfico 34, como porcentaje de frecuencia de aparición respecto a la temporada climática para el POC metoxicloro.

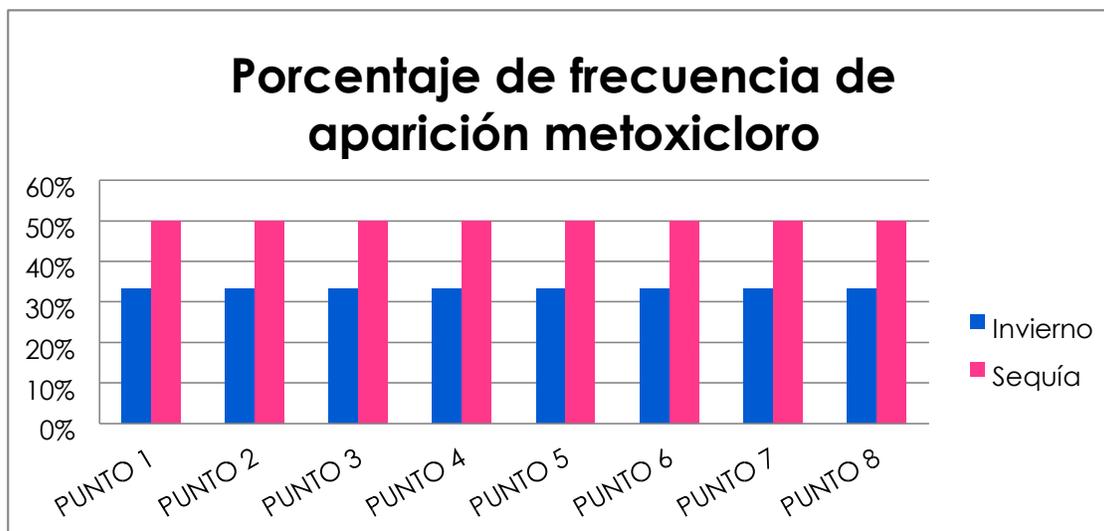


Gráfico 34. Porcentaje de frecuencia de aparición del POC metoxicloro época invierno/sequía

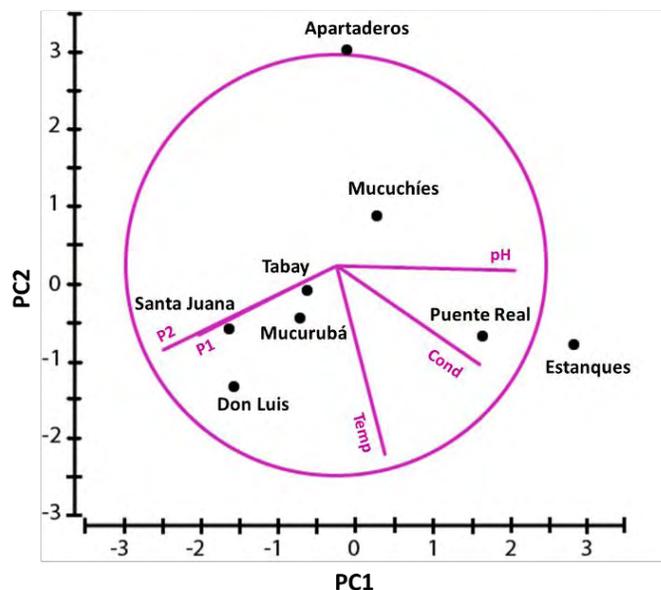
En el gráfico 34, se observa que el POC metoxicloro, fue encontrado en ambas épocas para todos los puntos de muestreo, para la época de invierno con un porcentaje de aparición del 33,33%, mientras que para la sequía se presenta un porcentaje de aparición de 50%, se puede apreciar que para la época de sequía el porcentaje de aparición del metoxicloro es mayor.

V.9.5. Análisis de Componentes Principales

Como se dijo anteriormente, este análisis es una técnica estadística, cuyo objetivo es sintetizar la información de un número grande de variables en un número menor, llamadas componentes principales, con una pérdida mínima de información.

En este caso, inicialmente se tienen cinco dimensiones las cuales se trabajaron con el valor promedio de las concentraciones en los diferentes puntos de muestreo, estas se reducen a dos dimensiones, CP1 y CP2, las cuales concentran la información y permite establecer relaciones entre las variables, es decir observar la asociación existente entre ellas y a su vez observar la similitud entre los puntos estudiados.

Se obtienen vectores de magnitud, las cuales nos indican el sentido y la dirección de las variables.



P1: delta-HCH; P2: metoxicloro

Gráfico 35. Análisis de Componentes principales

En el gráfico 35, se observa que los puntos Tabay, Mucurubá, Santa Juana y Don Luis presentan similitud en sus características, en este caso se tienen los vectores de P1 y P2 que aumentan en ese sentido, por tanto estos puntos presentan mayor concentración de plaguicida en esa dirección, por otro lado se tienen los puntos Puente Real y Estanques presentan semejanza entre sí, estando presentes los vectores pH y conductividad aumentando en ese sentido, por último se tienen los puntos Apartaderos y Mucuchíes, los cuales según el gráfico presentan características individuales, siendo estos los que menor valor de las variables estudiadas presentan.

Al correlacionar las variables entre sí, basado en el método Spearman, observamos que P1 y P2 presentan una correlación alta positiva casi perfecta, es decir que a medida que P1 aumenta, P2 también aumenta y viceversa. P1 y P2 en relación con el pH presenta una correlación alta negativa, es decir que mientras el pH aumenta, tanto P1, como P2 disminuye, de igual forma ocurre para la correlación de P1 y P2 con la conductividad, presenta una correlación negativa moderada. Por último, se tiene la correlación P1 y P2 con la temperatura, se observa que se presenta una correlación casi nula, ya que el ángulo que presentan es muy cercano a 90°.

V.10. Conclusiones

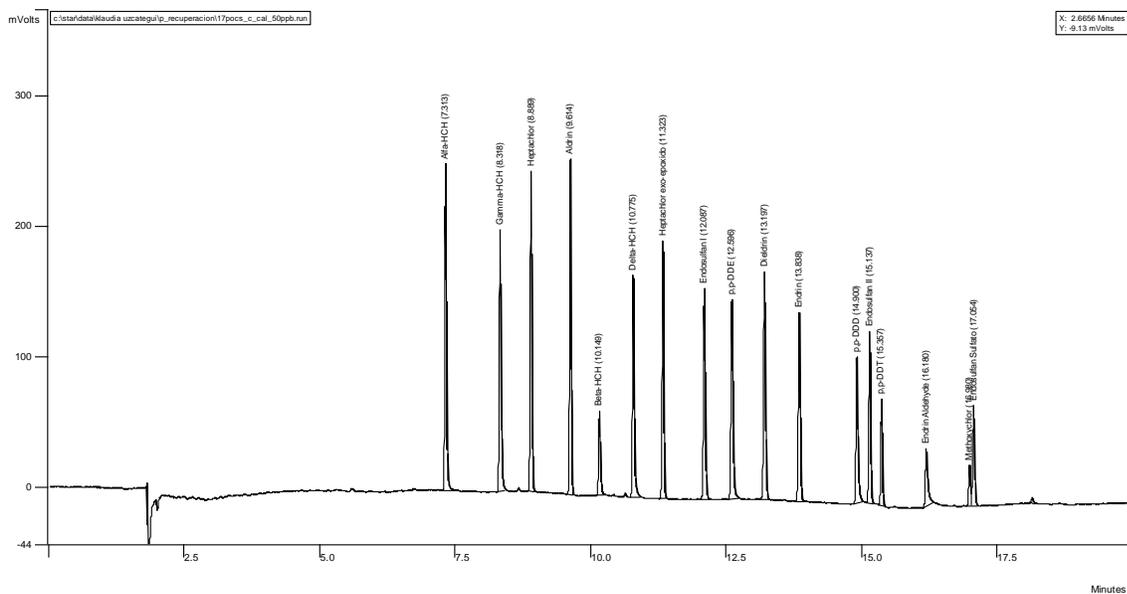
- La metodología empleada para el análisis multiresidual de plaguicidas organoclorados en aguas superficiales, cumple con los criterios de validación analítica (límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión, rango lineal, rango dinámico y porcentaje de recuperación), demostrando ser un método analítico exacto, a excepción del POC endrín aldehído, el cual presenta porcentajes de recuperación muy bajos, que impiden su cuantificación.
- Se determinó presencia importante de plaguicidas organoclorados en puntos específicos de la Cuenca del río Chama, mediante la técnica de cromatografía de gases con detector de captura electrónica.
- Se determinó que tanto el pH como la conductividad presentan un incremento sostenido a partir del quinto punto de muestreo (Santa Juana), debido a las descargas de efluentes y afluentes en las cercanías de los centros de mayor densidad poblacional.
- El plaguicida organoclorado que se encontró en mayor concentración en todos los muestreos realizados fue el metoxicloro ($25,99 \pm 4,60$) $\mu\text{g/l}$.
- Con respecto a los resultados encontrados con relación a la época en la que se recolectaron las muestras (invierno/sequía) no se observa una tendencia definida en cuanto a la concentración de los plaguicidas encontrados, esto se debe principalmente a que la aplicación de los plaguicidas va a depender de las épocas en las que se realicen las siembras, al tiempo que tarda cada cultivo y al tipo o rubro agrícola que se esté cultivando, pues no cumplen ciclos periódicos ni constantes en el tiempo.
- De acuerdo con la normativa venezolana vigente, las aguas del río Chama no presentan valores concentración superiores al nivel máximo permitido, por lo tanto, no pueden catalogarse como aguas contaminadas con plaguicidas organoclorados.
- De acuerdo con la directiva internacional (EPA-USA), las aguas del río Chama presentan valores de concentración superiores a los niveles máximos establecidos, por lo tanto, si presentan contaminación con plaguicidas organoclorados.
- Los plaguicidas delta-HCH y metoxicloro presentan una correlación negativa, con respecto a las variables pH y conductividad.

V.11. Recomendaciones

- Realizar campañas de concienciación a los productores agrícolas en lo relativo a los efectos negativos causados por el uso excesivo y el mal manejo de los plaguicidas sobre la calidad del agua.
- Miniaturizar la metodología empleada (extracción líquido-líquido), para futuras investigaciones, debido a los altos costos y dificultad de acceso de los solventes utilizados.
- Establecer un programa de monitoreo consecutivo, con respecto a la contaminación de las aguas del río Chama por plaguicidas organoclorados, que permita obtener datos suficientes, para alcanzar una mejor validación estadística.
- Iniciar programas a través de las instituciones del estado, para dar a conocer a los productores los manejos agroecológicos con bioinsumos y controles biológicos, que permitan disminuir el uso excesivo de productos químicos agrotóxicos y sus efectos negativos tanto para el ambiente, como para la salud humana.
- Promover la actualización de las normativas nacionales vigentes para que se adopten límites máximos menos permisivos e individualizados sobre la cantidad de plaguicidas que pueden estar presentes en cada uno de los tipos de aguas establecidos en dichas normas.

V.12. Anexos

V.12.1. Anexo 1: Cromatograma de la curva de calibrado para 50ppb



www.bdigital.ula.ve

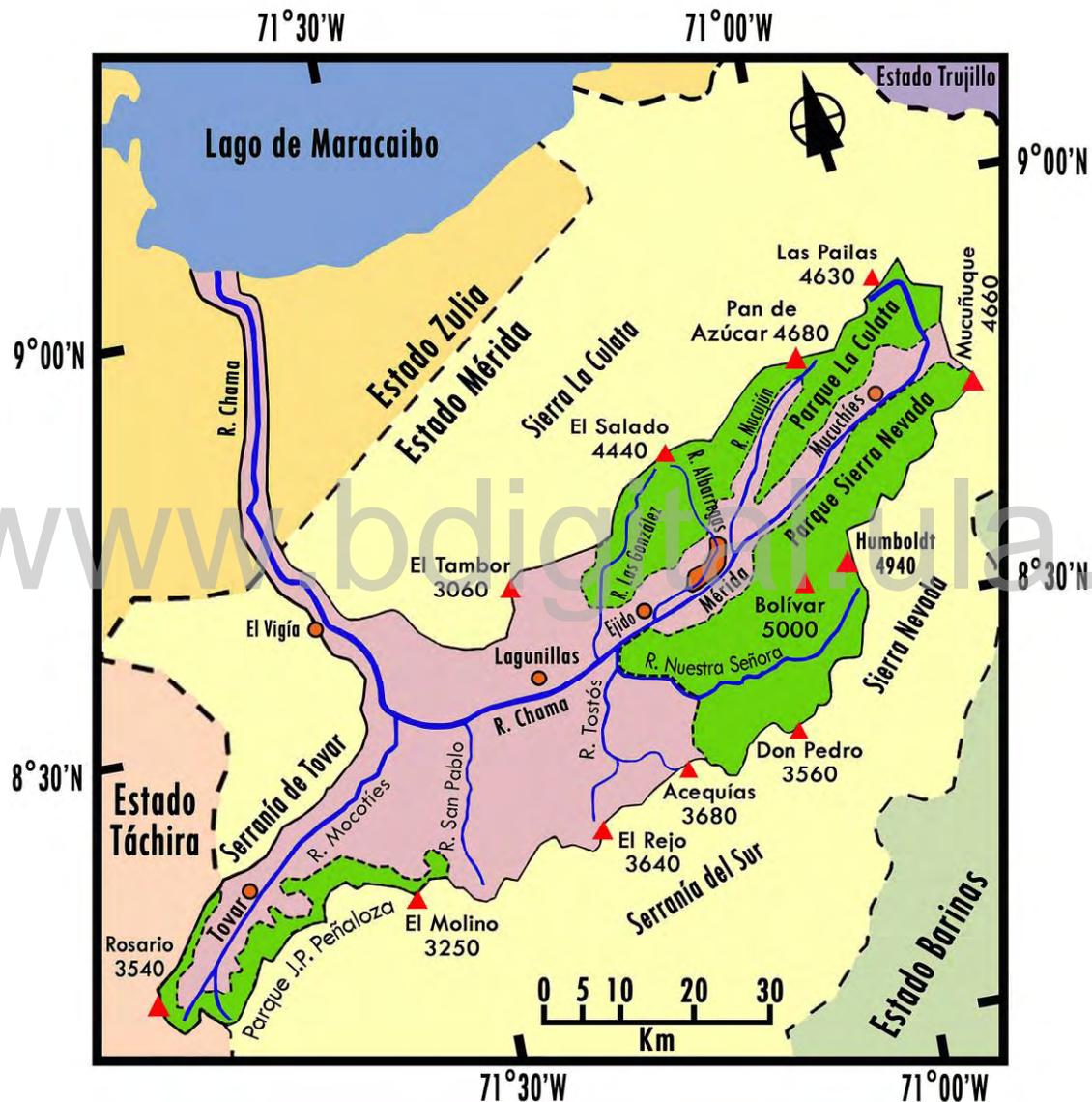
V.12.2. Anexo 2: Ubicación de los puntos de muestreos, Coordenadas geográficas de los puntos de muestreos

Punto de muestreo	Altura	Coordenadas UTM	
		E	W
Apartaderos	3500	295658	974460
Mucuchíes	2920	290600	968225
Mucurubá	2470	282924	964154
Tabay	1640	270676	954423
Santa Juana	1250	260947	947551
Ejido	1041	254926	944973
Puente Real	604	234693	937203
Los Estanques	426	221365	936476

www.bdigital.ula.ve

V.12.3. Anexo 3: Cuenca del río Chama. Los triángulos rojos identifican los principales picos que marcan la divisoria de agua de la cuenca. En verde las áreas ocupadas por los parques nacionales dentro de la cuenca del Chama.⁷²

El mapa es una modificación del publicado por Silva (1999).



V.13. Referencias bibliográficas

1. Molina-Morales, Flores García, Balza-Quintero, Benítez-Díaz, Miranda-Contreras. Niveles de plaguicidas en aguas superficiales de una región agrícola del estado Mérida, Venezuela, entre 2008 y 2010. Octubre 2012. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 28(4):289-301.
2. Sagardoy, j. A. 1993. Una visión global de la contaminación del agua por la agricultura. En: prevención de la contaminación del agua por la agricultura y actividades afines. Informe sobre temas hídricos. FAO. Roma. Italia. P. 50-52.
3. Aguilar y Triago. (1997). Introducción a la Toxicología Ambiental, Plaguicidas Remedios que Matan, primera y segunda edición, Instituto de Desarrollo y Medio Ambiente (IDMA). http://www.digesa.Minsa.gob.pe/DEPA/informes_tecnicos/GRUPO%20DE%20USO%203.pdf
4. Coscolla, R. 1983. Residuos de plaguicidas en alimentos vegetales. Mundi Prensa. Madrid, España.
5. Romero T., T., C. Cortinas N. y V. J. Gutiérrez A. 2009. Diagnóstico nacional de los contaminantes orgánicos persistentes en México. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. México, D. F.
6. Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) (2009). https://www.wipo.int/edocs/trtdocs/es/unep-pop/trt_unep_pop_2.pdf
7. Rafaela Stela Benítez Leite. (2012). Plaguicidas y efectos sobre la salud humana: un estado del arte <http://www.serpajpy.org.py/wp-content/uploads/2014/03/Plaguicidas-y-efectos-sobre-la-salud-humana.pdf>
8. COFEPRIS (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios). 2004. Catálogo de plaguicidas. 2004. <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/.CatalogoPlaguicidas.aspx>.
9. República Bolivariana de Venezuela, Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. “Informe preliminar de inventario sobre contaminantes orgánicos persistentes”. Archivo Nacional de la República. Referencias Bibliográficas 62.
10. Koning, H., Cantahede, A., Benavides, L., (1994) “Desechos peligrosos y salud en América Latina y el Caribe”. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS) de la OPS.

11. Proaño, (2010). UAE Proyectos de Investigación. https://sites.google.com/site/uae_proyecto_deinvestigacion/menu/meals
12. Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021, Decreto N° 883 (1995). <http://www.adan.org.ve/documentos/decreto-883.pdf>
13. Segnini, Samuel E. (2017). El Chama: un río andino en riesgo. [pdf]. Mérida, Venezuela. https://www.researchgate.net/publication/313838244_El_Chama_un_rio_andino_en_riesgo
14. Coy, (2006). Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Colombia. http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38152/Estandarizacion_metodos_analaticos.pdf/934bd941-dd47-4501-8507-d2721ef4f316
15. Guharay, F, Monterrey, J, Monterroso, D. & Staver, C. (2000) Manejo integrado de plagas en el cultivo del café. Managua: Catie
16. Cárdenas, Márquez, Guevara y Rey, (2015). Caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, Venezuela. Tecnología y ciencias del agua. 9(5), 131-169. 2015.
17. Benítez y Contreras, (2013). Contaminación de las aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica. Rev. Int. Contam. Ambie. 29 (Número especial sobre plaguicidas) 7-23 septiembre 2013.
18. Molina, Flores, Balza, Benítez y Contreras, (2012). Niveles de plaguicidas en aguas superficiales de una región agrícola del estado Mérida, Venezuela entre 2008 y 2010. Rev. Int. Contam. Ambient vol.28 no.4 México. Nov. 2012.
19. Astiz, (2012). Deterioro del recurso agua en el río Cataniapo, Amazonas, Venezuela. Tecnol. cienc. agua vol.3 no.3 Jiutepec jul./sep. 2012
20. Pérez, (2011). Determinación de plaguicidas organoclorados en agua de pozos adyacentes a zonas agrícolas mediante CG-MS. Carabobo, Venezuela. <http://mriuc.bc.uc.edu.ve/bitstream/handle/123456789/802/2168.pdf?sequence=4>
21. Molina, (2009). Determinación de la contaminación por plaguicidas mediante HPLC-DAD en aguas superficiales del municipio Rivas Dávila Estado Mérida Venezuela. <http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v28n4/v28n4a5.pdf>

22. Climent, Sanchez, Rodríguez, Pedreros, Urrutia y Herrero, (2018). Determinación de pesticidas en aguas superficiales del río en Chile Central mediante el método multi-residuo de SPE-GC-MS. J. Chil. Chem. Soc. vol.63 no.2 Concepción jun. 2018.
23. Navarrete, M. Tee, Racquel S. Unson y V. Hallare, (2018). Residuos de pesticidas organoclorados en aguas superficiales y subterráneas a lo largo del río Pampanga, Filipinas.
24. Sun, Lv, Yu, Lin, Zhang, (2018). Estudio del estado y las características de los residuos de pesticidas organoclorados en el cuerpo de agua superficial de las fuentes de agua potable del depósito Jinxiuchuan de China D. (ICEEP 2018).
25. Bai, Ruan, Van der Hoek, (2018). Residuos de pesticidas organoclorados (POC) en el ambiente acuático y evaluación de riesgos a lo largo del río Shaying, China. Environmental Geochemistry and Health December 2018, Volume 40, Issue 6, pp 2525–2538.
26. Ndunda, Madadi, Wandiga, (2018). Residuos de pesticidas organoclorados en sedimentos y agua del río Nairobi, Kenia: niveles, distribución y evaluación de riesgo ecológico. Environmental Science and Pollution Research. December 2018, Volume 25, Issue 34, pp 34510–34518.
27. Almirón, E. (1993). El agua como elemento vital en el desarrollo del hombre. http://www.observatoriomercosur.org.uy/libro/el_agua_como_elemento_vital_en_el_desarrollo_del_hombre_17.php
28. E.D. Ongley, (1997). Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. Situación de los Recursos Hídricos en Venezuela. Capítulo 1- Contaminación agrícola de los recursos hídricos. Burlington, Canadá.
29. Cañizalez, Peñuela, Díaz, Febres, Caldera, Valderrama y Mujica, (2006). Gestión Integrada de los Recursos Hídricos en Venezuela. Caracas, Venezuela.
30. El agua para la agricultura de las Américas (IIICA), (2017). México.
31. Informe sobre el desarrollo mundial 2008. Agricultura para el desarrollo. Banco Mundial Washington, D.C.
32. Estudio de los recursos de tierras y aguas del mundo para la alimentación y agricultura. FAO, 2012.
33. Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo 2015.

34. E.D. Ongley, (1997). Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. Situación de los Recursos Hídricos en Venezuela. Capítulo 2- contaminación provocada por los sedimentos. Burlington, Canadá.
35. Guida, (2017). Salinización del suelo en tierras secas irrigadas: perspectivas de restauración en Cuyo, Argentina. Rev. Fac. Cienc. Agrar., Univ. Nac. Cuyo [online].
36. Morote, Pérez, (2018). La comprensión del riesgo de inundación a través del trabajo de campo: una experiencia didáctica en San Vicente del Raspeig (Alicante, España).
37. Zamora, Rodríguez, Torres y Yendis, (2008). Efecto del riego con aguas residuales sobre propiedades químicas de suelos de la planicie de Coro, estado Falcón. Venezuela. Bioagro (20)3: 193-199. 2008.
38. García, Rodríguez y Palacios, (2000). Impacto del riego con aguas contaminadas, evaluado a través de la presencia de metales pesados en suelos. México DF, México.
39. Vargas, (2018). Evaluación del impacto por aguas subterráneas en suelo utilizado para sistemas agrícolas en la vereda el Guarumo del municipio de Alpujarra (Tolima). Colombia.
40. Salazar, (2017). Efecto del *Trichoderma harzianum*. en el agua de regadío y la microbiología del suelo. Cevallos, Ecuador.
41. Libro electrónico Ciencias de la Tierra (on-line) 2012. <http://www1.ceit.es/Asignaturas/Ecologia/Hipertexto/11CAgu/100CoAcu.htm>
42. Sarabia, Cisneros, Aceves, Durán y Castro. (2011). Calidad del agua de riego en suelos agrícolas y cultivos del Valle de San Luis Potosí, México. Rev. Int. Contam. Ambient vol.27 no.2 México abr. 2011.
43. Tejedor, M. (2011). Bioquímica ambiental, [Manual on-line]. http://www2.uah.es/tejedor_bio/bioquimica_ambiental/
44. Calva, L. y Torres, M. (2005). Hidrobiología. http://www.arap.gob.pa/index.php?option=com_content&view=article&id=91:unidadambiental&catid=34:demo-category&Itemid=140
45. Iwata H, Tanabe S, Sakai N, Nishimura A, Tatsukawa R. 1994. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. Environmental Pollution 85: 15-33

46. Goldberg ED. 1995. Emerging problems in the coastal zone for the twenty-first century. *Marine Pollution Bulletin* 31: 152-158. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00102-S](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00102-S)
47. Restrepo, I. 1988. *Naturaleza Muerta: Los plaguicidas en México*. Andr6meda. M6xico, D.F. 221 pp
48. Helfrich, LA, Weigmann, DL, Hipkins, P, and Stinson, ER (June 1996), Helfrich, A, Weigmann, L, Hipkins, P, and Stinson, E. (1996). *Pesticides and Aquatic Animals: A Guide to Reducing Impacts on Aquatic Systems*. <http://pubs.ext.vt.edu/420/420-013/420-013.html#L4>
49. Retrieved, (2007). The benefits of pesticides. *Thebenefitsofpesticides:A/story-worthtelling*. Purdue.edu.
50. Kellogg RL, Nehring R, Grube A, Goss DW, and Plotkin S. (2007). United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service. <http://pubs.ext.vt.edu/420/420-013/420013.html#L4>
51. Kuniuki S (2001). *Japanese Journal of Crop Science* Vol. 70, N6mero 4, P6g, 530-540.
52. Knutson, R. (1999). Economic impacts of reduced pesticide use in The United States measurement of costs and benefits. [Pdf] <https://www.afpc.tamu.edu/pubs/1/148/99-2.pdf>
53. Fait A, Colosio C, (1998). Recent advances and current concepts in pesticide hazards. En: Emmett EA, Frank AL, Gochfeld M, Hez SM, editores. *The year book of occupational and environmental medicine*. St. Louis: Mosby, 1998; 15- 29.
54. Ram6rez, J. (2001). Organizaci6n Mundial de la Salud (OMS), Organizaci6n Panamericana de la Salud (OPS), *Plaguicidas: clasificaci6n, uso, toxicolog6a y medici6n de la exposici6n Arch Prev Riesgos Labor* 2001;4(2):67-75.
55. Organizaci6n Mundial de la Salud (OMS), Organizaci6n Panamericana de la Salud (OPS), Divisi6n Salud y Am-74 Ram6rez, J. A. y Lacasa6a, M. - *Plaguicidas: clasificaci6n, uso, toxicolog6a y medici6n de la exposici6n Arch Prev Riesgos Labor* 2001;4(2):67-75
56. Moses M. (1993). Editor. *Occupational and environmental reproductive hazards: a guide for clinicians*. Baltimore: Williams & Wilkins, pag. 296-305.
57. Saleh. (1994). Toxicidad por insecticidas organofosforados. [Al-SalehIA.Pesticides:a#review article.-J Environ%Pathol/%%Toxicol Oncol.htm](#)

58. Hill RH Jr, Head SL, Baker S, Gregg M, Shealy DB, Bailey DB et al. Pesticide residues in urine of adults living in the United States: reference range concentrations. *Environ Res* 1995; 71: 99-108.
59. Kupper LL. (2010). The relationship between environmental monitoring and biological markers in exposure assessment. Pag: 49-53.
60. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. US Public Health Service. Toxicological profile for DDT, DDE and DDD, EE.UU.: ATSDR/PHS, 1989; 93-100.
61. Shealy DB, Bonin MA, Wooten JV, Ashley DL, Needham LL. Application of an improved method for the analysis of pesticides and their metabolites in the urine of farmer applicators and their families. *Environ Int* 1996; 22: 661-667.
62. McNair, Harold M. & Miller, James M. (1998). *Basic Gas Chromatography*. Canada: John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-17260-X (alk. paper); ISBN 0-471-17261-8 (pbk.: alk. paper).
63. Rodríguez, H. y Olguín, P (2004). *Cromatografía de Gases*. [Pdf]. http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/cromatografia_de_gases.pdf
64. Ortiz, (2009). *Cromatografía de gases (guía-online)*. http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf
65. González, C. (2012). *Introducción a los Métodos Cromatográficos*. [Manual]. http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_10.pdf
66. Fallas, Jorge. (2012). *Correlación Lineal*. http://www.ucipfg.com/Repositorio/mgap/mgap-05/bloque-academico/Unidad-2/complementarias/correlacion_lineal_2012.pdf
67. Cabrera, Enrique. (2009). *Correlación de Spearman*. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1729-519X2009000200017
68. Smith, Lindsay I. (2002). *Análisis de Componentes Principales (ACP)*. http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf
69. Iturbe y Sandoval (2011). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. *Análisis de Alimentos, Fundamentos y Técnicas*. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/curvadecalibracion_23498.pdf
70. Lucas Hernández Hernández, Claudio González Pérez – 2002 *Introducción al análisis instrumental* página 21.

71. Skoog, D. A., & West, D. M. (1969). Fundamentals of analytical chemistry. In Fundamentals of analytical chemistry. Holt, Rinehart and Winston.
72. Silva León G. (1999). Análisis hidrográfico e hipsométrico de la cuenca alta y media del río Chama, estado Mérida, Venezuela. Revista Geográfica Venezolana. 40(1): 9-41.
73. Environmental Protection Agency. United States. Office of Science and Technology (2004) <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/nc-criteria-wqs.pdf>

www.bdigital.ula.ve