

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (BPCS)  
EN SUELO DE LA POBLACIÓN DE SAN NICOLÁS,  
MUNICIPIO DE TEQUISQUIAPAN”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO AMBIENTAL**

PRESENTA

**VIRGILIO ANTONIO GARCÍA GONZÁLEZ**

DIRIGIDA POR

**M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES**

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2011.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (BPCS)  
EN SUELO DE LA POBLACIÓN DE SAN NICOLÁS,  
MUNICIPIO DE TEQUISQUIAPAN”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO AMBIENTAL**

**PRESENTA**

**VIRGILIO ANTONIO GARCÍA GONZÁLEZ**

**DIRIGIDA POR**

**M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES**

**SINODALES**

**M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES** \_\_\_\_\_  
DIRECTOR

**M. en C. HUMBERTO GÓMEZ RUIZ** \_\_\_\_\_  
SINODAL

**M. en C. MARÍA EUGENIA ORTEGA MORÍN** \_\_\_\_\_  
SINODAL

**M. en C. BEATRIZ DEL ROCIO VERDUZCO CUELLAR** \_\_\_\_\_  
SINODAL

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1 San Nicolás, Tequisquiapan	3
II.2 Bifenilos policlorados (BPCs)	3
II.2.1 Propiedades físicas y químicas de los BPCs	8
II.2.2 Toxicidad de los BPCs	10
II. 3 Preparación de las muestras	13
II.3.1 Extracción en muestras sólidas	15
II.3.2 Extracción soxhlet de BPC's en muestras de suelo	16
II. 4 Cromatografía de gases	17
II.4.1 Definiciones fundamentales	20
II. 5 Espectrometría de masas	22
III. HIPÓTESIS	29
IV. OBJETIVOS	30
IV.1 General	30
IV.2 Específicos	30
V. METODOLOGÍA	31
V.1 Materiales y reactivos	31
V.1.1 Lavado del material	32
V.2 Método	32
V.2.1 Optimización de las condiciones cromatográficas del método	33
V.2.2 Preparación de las curvas de calibración de BPC's	33
V.2.3 Determinación de los límites de detección y cuantificación	37
V.2.4 Determinación del tiempo óptimo de extracción	38

V.3 Muestreo	41
V.3.1 Plan de muestreo	41
V.4 Análisis y cuantificación de BPC's en muestras de suelo	43
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
VI.1 Concentraciones de los BPC's cuantificadas en las muestras de San Nicolás	45
VI.2 Distribución de BPC's en la población de San Nicolás	47
VI.3 Comparación de los datos con la norma NOM-133-SEMARNAT-2000	48
VI.4 Comparación de los datos con otras normas internacionales	52
VII. CONCLUSIONES	56
VIII. BIBLIOGRAFÍA	58
IX. ANEXOS	62

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Usos finales de los principales Arocloros (ATSDR, 2000).	6
2	Límites máximos de contaminación (SEMARNAT, 2000).	7
3	Límites máximos permisibles para emisiones al medio ambiente de BPC's en tratamientos térmicos, químicos y biológicos (SEMARNAT, 2000).	7
4	Propiedades físicas de BPC's seleccionados (ATSDR, 2000).	9
5	Propiedades físicas de BPC's seleccionados (ATSDR, 2000).	9
6	Clasificación de los métodos cromatográficos en columna (Skoog, y col., 2001).	19
7	Concentraciones teóricas y reales de las soluciones madre de BPC's e ISTD.	34
8	Concentraciones teóricas y reales de las soluciones de BPC's e ISTD para la curva de calibración.	34
9	Condiciones de operación del GC/EM.	35
10	Cálculo de respuesta de los BPCs para cada estándar de la curva de calibración.	35
11	Respuestas calculadas para el ISTD.	36
12	Cálculo de respuestas y concentraciones relativas.	36
13	Parámetros de la regresión lineal.	37
14	Límites de cuantificación y detección para el instrumento y el método.	38
15	Experimentos de extracción con su tiempo y porcentaje de recobro	40
16	Coordenadas de los puntos de muestreo.	42
17	Concentraciones de BPC's en las muestras 1 a la 31 de San Nicolás.	46
18	Concentraciones de BPC's en las muestras 32 a la 49 de San	47

	Nicolás.	
19	Número de muestras que cumplen con los valores de referencia de la NOM-133.	49
20	Muestras que deben considerarse como residuo peligroso y su concentración.	51
21	Número de muestras que cumplen con los valores de referencia del reporte SC050021/Dioxins SGV.	52
22	Número de muestras que cumplen con los valores de referencia del CCME.	54

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Mapa satelital de San Nicolás, municipio de Tequisquiapan, Querétaro.	4
2	Estructura general y básica de todos los BPCs.	8
3	Clasificación general de las técnicas de extracción.	15
4	Energías de enlace analito-matriz.	15
5	Proceso extractivo de muestras sólidas.	16
6	Diagrama básico de un EM.	24
7	Diagrama básico de una cámara de ionización por EI EM.	25
8	Diagrama de un cuadrupolo sencillo.	28
9	Curva de calibración para los BPC's.	37
10	Diagrama de un extractor soxhlet.	39
11	Gráfica de porcentaje de recobro vs tiempo de extracción.	40
12	Mapa satelital indicando los puntos de muestreo.	43
13	Cromatograma obtenido para la muestra 21.	45
14	Mapa de modelado de distribución de BPC's en la población de San Nicolás.	48
15	Distribución de muestras que cumplen con los diferentes usos de suelo de la NOM-133.	49
16	Mapa de los puntos de muestreo con los límites de uso de suelo que cumplen según la NOM-133-SEMARNAT-2000.	50
17	Mapa de los puntos de muestreo que están considerados como residuo peligroso según la NOM-133-SEMARNAT-2000.	51
18	Mapa satelital de los puntos de muestreo que cumplen o no con los valores de referencia del Reino Unido.	53
19	Distribución de muestras que cumplen con los diferentes usos de suelo de la guía del CCME.	54

20	Mapa satelital de los puntos de muestreo y los límites para los diferentes usos de suelo de acuerdo al CCME.	55
----	--	----



## RESUMEN

La contaminación de suelos es un problema grave que se presenta en diversas zonas del mundo, generada en gran medida por los procesos industriales y el crecimiento poblacional desordenado. Este trabajo tratará sobre los bifenilos policlorados (BPCs), los cuales fueron ampliamente usados como aceites para transformador y retardantes de flama. Sin embargo debido a su toxicidad fueron prohibidos en México obligando a las industrias a retirarlos y disponerlos de forma adecuada. La contaminación del suelo con BPCs en esta zona, así como con los derivados de su combustión (dioxinas y furanos), puede deberse a la práctica inadecuada para disminuir los costos, de mezclar los aceites gastados factibles de usarse con aceites que contienen BPCs. La gestión de los BPCs en el mundo se ha regulado debido a sus características de persistencia en los medios ambientales, bioacumulación y a los daños asociados a la salud de las personas expuestas. Este trabajo abordará el análisis de bifenilos policlorados (BPCs) en suelo provenientes tanto de los derrames de los contenedores que almacenan aceites gastados (combustible), así como de productos emitidos en la combustión (hidrocarburos aromáticos policíclicos HAPs, BPCs, dioxinas y furanos) de aproximadamente 250 hornos ladrilleros artesanales que operan sin un sistema de control de la contaminación y que se encuentran ubicados en San Nicolás y Bordo Blanco en el municipio de Tequisquiapan, Querétaro. Al ser la producción de ladrillos una de las principales actividades económicas de la región es necesario hacer un estudio de contaminación ambiental, que consistirá en identificar los sitios contaminados con BPCs en la región ladrillera de San Nicolás, de acuerdo a la NOM 133-ECOL-2000. Los resultados permitirán proponer otros estudios orientados a minimizar la exposición a estos tóxicos.

## I. INTRODUCCIÓN

La gran cantidad de compuestos químicos, que se han sintetizado en la actualidad, ha traído consigo una serie de nuevos problemas ambientales. Uno de ellos es la contaminación del suelo con productos tóxicos, dicha contaminación puede deberse tanto al uso inadecuado de estos compuestos, a derrames accidentales, así como a una inadecuada disposición. La disposición inadecuada, incluso ilegal, de residuos tóxicos puede originarse debido a los altos costos de transporte y tratamiento requerido por algunos de estos contaminantes; tales como los aceites que contienen BPCs. Cabe señalar que el tratamiento más común para la correcta disposición de estos compuestos es la incineración.

Los BPCs, han sido utilizados mundialmente principalmente en la industria eléctrica, éstos fueron sintetizados por vez primera en 1929; México importó de los E.U aproximadamente 22 toneladas pero debido a su toxicidad fueron retirados del mercado a partir de 1977 y en nuestro país en el año 2000 se emitió la NOM-133-ECOL-2000 la cual establece las especificaciones de manejo para los BPCs, asimismo marca el 31 de diciembre de 2008 como la fecha límite para la eliminación de equipos con estos compuestos y los niveles máximos permisibles de emisión al medioambiente.

La disposición inadecuada de estos compuestos puede causar una severa contaminación del suelo e incluso su migración a acuíferos, ya que no se conocen mecanismos naturales de degradación de los mismos. Aunado a lo anterior se tiene el hecho de que al ser quemados los aceites que contienen BPCs a baja temperatura, se pueden producir compuestos como las dioxinas, los cuales tienen una toxicidad mayor a la de los mismos BPCs. Esto puede estar ocurriendo en los hornos de la región ladrillera de San Nicolás, generando partículas que serían emitidas al aire y depositadas en el suelo. Dadas estas condiciones los residuos provenientes de la combustión de aceites gastados mezclados con aceites que contengan BPCs pueden estarse acumulando en el suelo de la región ladrillera de

San Nicolás y debido que los hornos en esta zona se encuentran en los patios de las casas, puede conllevar la exposición a diversos tóxicos (entre ellos a BPCs) de las población que habita en este sitio con sus consecuentes efectos adversos a la salud. La ubicación de sitios contaminados con BPCs en la región de San Nicolás permitirá por una parte proponer medidas que disminuyan la exposición a los mismos, así como dará la pertinencia de otros estudios de evaluación toxicológica.

Para este trabajo se tomaron 49 muestras de suelo provenientes de la región de ladrillera de San Nicolás, municipio de Tequisquiapan. Estas muestras fueron extraídas siguiendo las recomendaciones del método 625 de la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés), analizando los extractos obtenidos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) usando el método 625 de la EPA.

## II. ANTECEDENTES

### II.1 San Nicolás, Tequisquiapan

La población de San Nicolás, municipio de Tequisquiapan, Qro., cuenta con alrededor de 4,000 habitantes, de los cuales una gran parte se dedica a la fabricación del ladrillo. La importancia económica de dicha actividad puede estimarse bajo el conocimiento de que en este sitio se ubican aproximadamente 300 ladrilleras, las cuales operan sistemáticamente, sin algún tipo de control ambiental. La producción artesanal de los ladrillos consiste en preparar una mezcla de arcilla (suelo de San Nicolás) y agua, con la cual se elaboran los ladrillos, los cuales se dejan secar por uno o dos días, finalmente son cocidos en un horno artesanal usando como combustibles aceites gastados. De acuerdo a análisis previos, se encontró que algunos de estos aceites fueron mezclados con aceites que contenían residuos peligrosos (BPCs); la quema de estos residuos contaminados en los hornos ladrilleros de San Nicolás pudo derivarse del interés de disminuir el costo de disposición de los mismos por parte de quién recolectó estos residuos, así como con la finalidad de aumentar la ganancia en la distribución de los aceites usados como combustibles en las ladrilleras.

Por otro lado, la contaminación del suelo con productos derivados de la combustión de los hornos en la región ladrillera de San Nicolás puede deberse tanto a las características del horno, así como las de los combustibles utilizados lo cual propician una combustión ineficiente, contribuyendo tanto a que el combustible no sea aprovechado adecuadamente, así como a la emisión de subproductos contaminantes de la combustión tales como los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) o las ya mencionadas dioxinas. En la Figura 1 se muestra el mapa satelital de San Nicolás.

### II.2 Bifenilos Policlorados (BPCs)

Estos han sido extensamente estudiados debido a su toxicidad, omnipresencia y persistencia en el ambiente (Lung y col., 2003). Producidos comercialmente desde

1929 hasta 1977 (ATSDR, 2000) fueron ampliamente usados en la industria como fluidos transmisores de calor, fluidos hidráulicos, retardantes de flama, diluyentes orgánicos y fluidos dieléctricos. La inusual versatilidad de los BPCs está directamente relacionada con sus propiedades físicas las cuales incluyen la resistencia a los ácidos y bases, compatibilidad con materiales orgánicos, resistencia a la oxidoreducción, propiedades eléctricas aislantes excelentes, estabilidad térmica y no-inflamabilidad (Mullin y col., 1984).

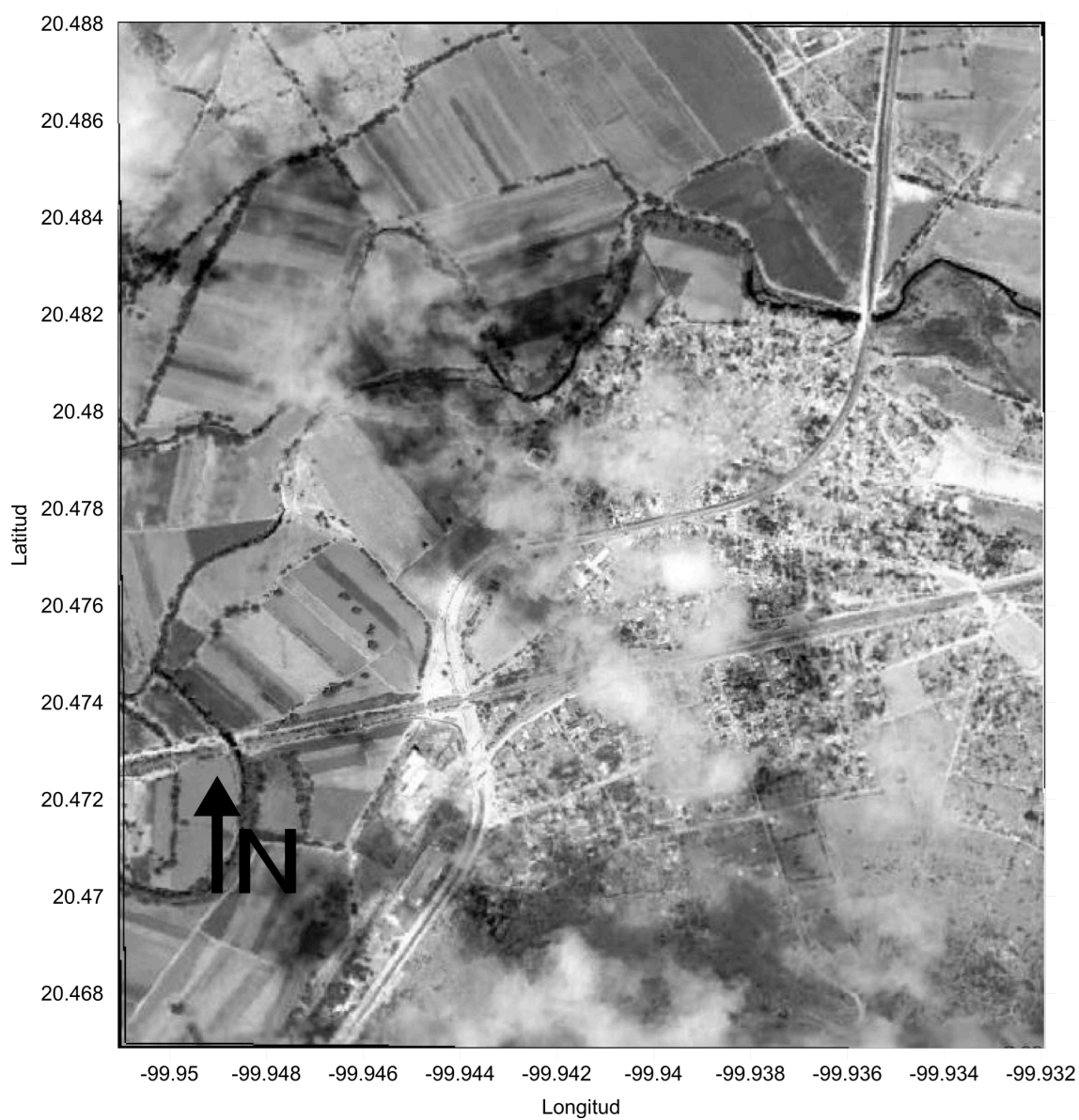


Figura 1. Mapa satelital de San Nicolás, municipio de Tequisquiapan, Querétaro.

Estos compuestos fueron vendidos con nombres comerciales como Aroclor, Askarel, y Therminol. La producción anual máxima de BPCs en los Estados Unidos, alcanzada en 1970, fue de 39 millones de kilogramos de Arocloros (ATSDR, 2000). El proceso de síntesis de los BPCs involucra la cloración de bifenilo con anhídrido clórico en presencia de un catalizador como el cloruro férrico. El grado de cloración, el cual determina la naturaleza del BPC, es controlado por el tiempo de contacto con el cloruro (entre 12 y 36 horas) en el reactor. El Aroclor 1254 era producido, entre 1974 y 1977, mediante una cloración de dos etapas. En la primera etapa, el bifenilo era clorado hasta 42% de cloruro en peso. Después era fraccionado para obtener un destilado vendido como Aroclor 1016 y un residuo que podía contener principalmente los mono-orto tetracloro bifenilos y homólogos superiores. En la segunda etapa, este residuo, que contenía aproximadamente 49% de cloruro, era clorado hasta el 54% en peso de cloruro, resultando el Aroclor 1254 (ATSDR, 2000).

Los volúmenes estimados de producción y consumo de BPCs en los Estados Unidos de 1939 a 1975 fueron:

- Producción total 635 millones de kilogramos.
- Importaciones 1.4 millones de kilogramos.
- Ventas domésticas 568 millones de kilogramos.
- Exportaciones 68 millones de kilogramos.

La mayor productora de BPCs, la Monsanto Corporation, vendía sus productos bajo el nombre de Aroclor. Los Arocloros se identifican con un código numérico de cuatro cifras donde las primeras dos indican, generalmente, el número de átomos de carbono en los anillos fenílicos y las últimas dos cifras indican el contenido aproximado en porcentaje en peso de cloruro (ATSDR, 2000). En el Cuadro 1 se resumen algunos usos finales de los principales Arocloros. En la primera columna se muestran los diferentes usos finales de los Arocloros y en las siguientes columnas a que uso de destina cada Aroclor.

Cuadro 1. Usos finales de los principales Arocloros (ATSDR, 2000).

Uso Final	Aroclor								
	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260	1262	1268
Capacitores	X	X				X			
Transformadores				X		X	X		
Transmisores de calor				X					
Lubricantes en fluidos hidráulicos			X	X	X	X	X		
Lubricante en bombas de vacío					X	X			
Aceite en turbinas de transmisión a gas		X		X					
Plastificante en gomas		X	X	X	X	X			
Plastificante en resinas sintéticas					X	X	X	X	X
Plastificante en papel carbón				X					
Adhesivos		X	X	X	X	X			
Agentes despolvantes						X	X		
Tintas						X			
Aceites de corte						X			
Selladores						X			

No obstante el amplio uso de estos compuestos, el Congreso de los Estados Unidos de América, prohibió su fabricación a partir del 1 de enero de 1978, y ordenó a la Agencia de protección ambiental (EPA) promulgar normas que controlasen la emisión de los bifenilos policlorados.

Las normas de la EPA para la emisión de BPCs también son aplicables a los artículos contaminados con estos residuos que contengan concentraciones de bifenilos policlorados de 50 ppm o más. Los BPCs, tal y como se definen en las normas, incluyen: fluido dieléctrico de aceite mineral y otros líquidos que contienen concentraciones de BPC de 50 ppm o más, pero menores a 500 ppm; los suelos y otros materiales sólidos contaminados con estos residuos, y los materiales dragados y fangos del tratamiento de aguas residuales municipales, además de los artículos con BPCs que incluyen: transformadores, condensadores y otros artículos fabricados que contienen BPCs. Es importante destacar que aunque se han realizado numerosos trabajos de biorrecuperación de suelos contaminados con los BPCs, la investigación aún ésta en sus etapas iniciales (Levin, 1999).

En nuestro país, el Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), elaboraron un programa para el manejo y eliminación de los bifenilos policlorados, con el concurso de las empresas paraestatales, este programa en el año 2001 se transformó en una norma oficial mexicana, en el que se establecieron metas cuantitativas y plazos de cumplimiento. La norma NOM-133-ECOL-2000 establece las especificaciones de manejo de estos compuestos; en el Cuadro 2 se muestran los límites máximos de contaminación con BPC's. En la primera columna se muestra el tipo de suelo y en la segunda la concentración máxima permitida de BPCs para cada uno de ellos. Es importante señalar que los datos son cuantificados en base seca y con la sumatoria de todos los congéneres de BPC's detectados.

Cuadro 2. Límites máximos de contaminación (SEMARNAT, 2000).

Uso de suelo	BPC's en mg/Kg B. S.
Agrícola	0.5
Residencial	5
Industrial/comercial	25

Aunado a lo anterior, esta norma determina los límites máximos permisibles de emisiones de BPC's al medio ambiente, como producto de cualquier actividad o proceso que trate equipos, materiales y residuos que contengan cualquier concentración de BPC's; en el Cuadro 3 se muestran dichos límites. En la primera columna se muestra el tipo de emisión y en la segunda su límite máximo

Cuadro 3. Límites máximos permisibles para emisiones al medio ambiente de BPC's en tratamientos térmicos, químicos y biológicos (SEMARNAT, 2000).

	Emisiones	Límite máximo permisible
permisible.	Emisión a la atmósfera	0.5 ug/m <sup>3</sup>
	Agua residual	5 ug/L
	Sólidos residuales (en base seca)	<50 mg/Kg



### II.2.1 Propiedades físicas y químicas de los BPCs

Pueden contener de dos a diez átomos de cloro unidos a una molécula de bifenilo. La estructura general de estos compuestos se presenta en la Figura 2.

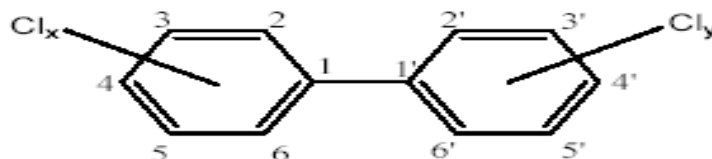


Figura 2. Estructura general y básica de todos los BPCs.

Los BPCs pueden catalogarse de acuerdo a su grado de cloración. El término “homólogo” se utiliza para referirse a todos los BPCs con el mismo número de átomos de cloro. Los homólogos con diferentes patrones de sustitución son isómeros. Existen 209 posibles isómeros y congéneres de BPCs (Acosta, 2003). En general los BPCs son relativamente insolubles en agua, y su solubilidad decrece al aumentar el número de átomos de cloro en la molécula. Son también solubles en solventes orgánicos no polares y en lípidos biológicos. Al utilizarse como combustibles producen compuestos muy tóxicos como las dibenzodioxinas policloradas y los dibenzofuranos policlorados. En los Cuadros 4 y 5 se resumen las propiedades físicas y químicas de algunos BPCs seleccionados por su importancia. Se enlistan las principales propiedades de los arocloros más representativos.

Originalmente valorados por sus muchas aplicaciones industriales, los BPCs, son considerados ahora entre las más peligrosas y ampliamente distribuidas sustancias sintéticas. Los diferentes congéneres tienen distintas propiedades físicas y químicas, y por tanto, diferente toxicidad (Lung y col., 2003).

De los 209 posibles congéneres con número de cloros de uno a diez, 20 tienen cloros no orto, y sus anillos fenilo pueden estar en el mismo plano, es decir son coplanares. Los congéneres coplanares 3,4,3',4'-tetraclorobifenilo (BPC 77) y 3,4,3',4',5'-pentacloro bifenilo (BPC 126) tienen una estructura muy similar en forma y tamaño a la de la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina la cual es la sustancia más tóxica conocida (Chiu y col., 2001).

Cuadro 4. Propiedades físicas de BPCs seleccionados (ATSDR, 2000).

Propiedad	Aroclor			
	1016	1221	1232	1242
Peso molecular	257,9	200,7	323,2	266,5
Color	Claro	Claro	Claro	Claro
Estado físico	Aceite	Aceite	Aceite	Aceite
Punto de fusión °C	No dato	1	No dato	No dato
Punto de ebullición °C	325-358	275-320	290-325	325-366
Densidad a 25°C, g/cm <sup>3</sup>	1,37	1,18	1,26	1,38
<i>Solubilidad</i>				0,24, 0,34 (25°C), 0,10 (24°C)
Agua mg/L	0,42 (25°C)	0,59 (24°)	0,45 (25°C)	
Solventes orgánicos	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble
<i>Coefficientes de partición</i>				
Log Kow	5,6	4,7	5,1	5,6
Log Koc	No dato	No dato	No dato	No dato
Presión de vapor, mTorr a 25°C	0,4	6,7	4,06	0,406
Constante de la ley de Henry, atm-m <sup>3</sup> /mol a 25°C	0,00029	0,0035	No dato	0,00052
Flashpoint °C	170	141-150	152-154	176-180
Límites de flamabilidad °C	Ninguno al punto de ebullición	176	328	Ninguno al punto de ebullición
<i>Factores de conversión</i>				
Aire a 25°C	1 mg/m <sup>3</sup> =0.095ppm	1 mg/m <sup>3</sup> =0.12ppm	1 mg/m <sup>3</sup> =0.105ppm	1 mg/m <sup>3</sup> =0.092ppm

Cuadro 5. Propiedades físicas de BPCs seleccionados (ATSDR, 2000).

Propiedad	Aroclor			
	1254	1260	1262	1268
Peso molecular	328	357,7	389	453
Color	Amarillo ligero	Amarillo ligero	No dato	Claro
Estado físico	Líquido viscoso	Resina pegajosa	No dato	Líquido viscoso
Punto de fusión °C	No dato	No dato	No dato	No dato
Punto de ebullición °C	365-390	385-420	390-425	435-450
Densidad a 25°C, g/cm <sup>3</sup>	1,54	1,62	1,64	1,81
<i>Solubilidad</i>				
Agua mg/L	0,012, 0,057(24°C)	0,0027, 0,08 (24°C)	0,052 (24°C)	0,30 (24°C)
Solventes orgánicos	Muy soluble	Muy soluble	No dato	Soluble
<i>Coefficientes de partición</i>				
Log Kow	6,5	6,8	No dato	No dato
Log Koc	No dato	No dato	No dato	No dato
Presión de vapor, mTorr a 25°C	0,0771	0,0405	No dato	No dato
Constante de la ley de Henry, atm-m <sup>3</sup> /mol a 25°C	0,002	0,0046	No dato	No dato
Flashpoint °C	No dato	No dato	195	195
Límites de flamabilidad °C	Ninguno al punto de ebullición	Ninguno al punto de ebullición	Ninguno al punto de ebullición	Ninguno al punto de ebullición
<i>Factores de conversión</i>				
Aire a 25°C	1 mg/m <sup>3</sup> =0.075ppm	1 mg/m <sup>3</sup> =0.065ppm	1 mg/m <sup>3</sup> =0.061ppm	1 mg/m <sup>3</sup> =0.052ppm

Los BPCs y los pesticidas organoclorados son contaminantes orgánicos persistentes representativos. Debido a su volatilidad, persistencia y lipofilidad, son ubicuos en muestras ambientales, tales como aire, agua, suelo, sedimentos, y tejidos biológicos (Numata y col., 2003).

La hidrofobicidad de los BPCs hace que sean muy acumulables en suelo y sedimentos. La transportación de los BPCs entre la atmósfera y el suelo puede ocurrir por deposición húmeda, deposición seca de partículas, o transformación difusiva del suelo superficial. Los BPCs, que se hayan depositado en el suelo de la región ladrillera de San Nicolás, pueden entonces transferirse constantemente a la atmósfera como una fuente de contaminación con BPCs; los factores que afectan esta partición incluyen la humedad relativa, textura del suelo, materia orgánica y tamaño de poro (Lin y col., 2006).

#### II.2.2 Toxicidad de los BPCs

La exposición a BPCs y retardantes de flama bromados en humanos, primates y roedores está acompañada de cambios neurológicos. Estos incluyen efectos adversos, tanto en la memoria como en el aprendizaje y las habilidades motoras. También se han observado efectos en los sistemas endócrino e inmune (Fonnum y col., 2006).

El efecto que se observa más comúnmente en las personas expuestas a grandes cantidades de BPCs son efectos en la piel como son acné o salpullido. Estudios en trabajadores expuestos manifiestan alteraciones en la sangre y en la orina que pueden indicar daño al hígado. Es improbable que el nivel de exposición del público en general a estos compuestos produzca efectos en la piel o en el hígado (ATSDR, 2000).

Los animales que consumieron grandes cantidades de BPCs en el alimento durante poco tiempo sufrieron daño leve del hígado y algunos murieron. Los animales que comieron alimentos con cantidades más pequeñas durante semanas

o meses presentaron varios tipos de efectos incluyendo anemia; condiciones similares al acné; y daño del hígado, el estómago y la glándula tiroidea. Otros efectos descritos en animales son los que incluyen alteraciones del sistema inmunitario, del comportamiento y deterioro del sistema reproductivo. Los experimentos con animales muestran que los mecanismos de neurotoxicidad de los BPCs, aparentemente, incluyen efectos cerebrales directos; así como la modulación agónística indirecta esteroidea y tiroidea. Además de varios cambios en los sistemas neurotransmisores, incluyendo antagónicos de serotonina y dopamina (Peper y col., 2005).

No hay evidencia de que los BPCs causen defectos de nacimiento. Unos pocos estudios de trabajadores han asociado la exposición a BPCs con cáncer del hígado y del tracto biliar. Otros estudios informan que ratas que comieron alimentos con altos niveles de estos compuestos por dos años contrajeron cáncer del hígado. El Departamento de Salud y Servicios urbanos (DHHS) de los Estados Unidos ha determinado predecir que los BPCs son carcinogénicos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de los Estados Unidos han determinado que los BPCs son probablemente carcinógenos en seres humanos. Los niños de mujeres que comieron pescado contaminado con BPCs también exhibieron alteraciones en exámenes de comportamiento infantil. Ciertas alteraciones de habilidad motora y de memoria de corta duración duraron varios años (ATSDR, 2000).

Los BPCs alteran la homeostasis de las hormonas tiroideas por una gran variedad de mecanismos, uno de los primeros mecanismos observados para el decremento de tiroxina (T4) en suero es por medio del aumento de la UDP-glucoroniltransferasa, la cual está involucrada en la eliminación de la hormona T4 por medio de la conjugación, este mecanismo lo presentan también las dioxinas.

La exposición prenatal, postnatal o durante el desarrollo del niño a BPCs puede dar como resultado cambios hormonales que pueden desencadenar cambios

neurocomportamentales, lo anterior esta asociado con una disminución en circulación de hormonas tiroideas durante el desarrollo (Takser y col., 2005). Por lo que respecta a la exposición prenatal, algunos BPCs atraviesan la barrera placentaria de la madre (Soechitram y col., 2004), por lo que se puede alterar el desarrollo del cerebro del feto, además una deficiencia preclínica de T4 por parte de la madre puede ocasionar efectos sobre el sistema psicomotor del hijo (Pop y col., 2003, Haddow y col., 1999).

El daño a nivel de sistema inmune asociado a una exposición a BPCs se ha observado en personas con una alta exposición a estos compuestos, el efecto observado ha sido una disminución en los niveles de linfocitos y células mononucleares en sangre periférica (Svensson y col., 1994), algunos de los efectos que se han observado en humanos por las características inmunotóxicas de los BPCs ha sido la susceptibilidad a infecciones en el tracto respiratorio en adultos y niños, incremento de las infecciones de oído en infantes, disminución de los niveles de anticuerpos IgA y IgM en suero y altera los niveles de linfocitos T (Chang y col., 1981).

Los congéneres 3,3',4,4'-tetracloro bifenilo (BPCs 77), 3,4,3',4',5'-pentacloro bifenilo (BPC 126), 3,3',4,4',5,5'-hexacloro bifenilo (BPC 169) y, en menor grado, otros congéneres coplanares, se ligan al receptor de hidrocarburo arilo (AhR), receptores estrógenos, y otras proteínas. Muchos de sus efectos toxicológicos son originados por estos procesos. Los BPCs no coplanares son mucho más abundantes y diversos que los coplanares en las formulaciones comerciales de BPCs, y su mecanismos de toxicidad no están actualmente bien definidos. La habilidad de los congéneres de asumir la conformación coplanar provee una base estructural para diferentes modos toxicológicos de acción (Chiu y col., 2001).

Las mayores rutas de exposición en humanos incluyen la ingesta de alimentos, inhalación, y contacto cutáneo. En particular, el aire intramuros de edificios, públicos o privados, ha sido identificado como una fuente significativa de

exposición. El riesgo que se asocia a la exposición a estos compuestos conlleva realizar estudios ambientales (niveles de bifenilos en muestras de suelo) que fue el objetivo del presente trabajo, y de acuerdo a los resultados posteriormente realizar estudios de exposición (niveles de BPCs en sangre) y estudios clínicos (evaluaciones neuropsicológicas y endócrinas en niños y genotóxicas en adultos).

### II.3 Preparación de muestras

El término preparación de muestra significa que la muestra que vaya a emplearse para el método de ensayo elegido debe ser de tamaño y forma correcta. Este es el paso de análisis que requiere de más tiempo, está más expuesto a errores y requiere de más ayuda del laboratorio. Una vez encontradas las propiedades químicas y físicas de los compuestos que deseamos analizar, en este caso los BPCs, se requiere aplicar los principios generales para la preparación de muestras, los cuales son:

- a) Debe realizarse sin perder ninguno de los analitos de interés, en este caso los BPCs. No debe perderse material en la preparación, pero si esto ocurre, debe diseñarse un método para descubrir qué cantidad se pierde; un método muy usado es la adición de estándares internos y subrogados, en las distintas etapas de la preparación de la muestra; en el caso de los BPC's se usará el 4-cloro difenil éter. La medida cuantitativa de la cantidad de analito que se queda para el ensayo se llama "recobro" del procedimiento.
- b) Debe incluir transformar el analito a la mejor forma química para el método de ensayo que va a emplearse; en el análisis de BPC's en suelo, este paso no es necesario, ya que están en una forma adecuada para su análisis por CG/EM. En ocasiones la transformación es verificada por el propio instrumento analítico y en general no se considera como un paso a parte de la técnica. Con frecuencia este paso contribuye en forma considerable a la incertidumbre en la medición analítica.
- c) Incluye en ciertos casos eliminar algunas interferencias de la matriz. Todos los métodos de ensayo responden en menor o en mayor grado a especies de moléculas, átomos o iones diferentes a las que se están determinando. Se

dice que estos materiales interfieren con el ensayo. Cuando el método de ensayo está menos expuesto a interferencias, se dice que tiene mayor especificidad. Si se mejora la especificidad se simplifican los pasos de preparación de la muestra. Por tanto, las propiedades del método de ensayo están estrechamente relacionadas con el método adecuado de preparación de la muestra. El análisis de BPC's en suelo no presenta interferencias importantes, por lo que no se aplican métodos de limpieza a eliminación de interferencias en la muestra.

- d) Debe realizarse sin agregar nuevas interferencias procedentes de los reactivos o recipientes de reacción. El problema más común en esta área es la contaminación cruzada, que ocurre cuando el material de alguna otra muestra se incluye en la muestra que se está analizando.
- e) En caso necesario incluirá la dilución o concentración de los analitos de interés (Rubinson y col., 2000).

Los principales objetivos de la preparación de la muestra son:

- Remoción de las posibles interferencias de la muestra, incrementando la selectividad y sensibilidad de la metodología analítica (aumento de la relación señal/ruido).
- Incremento de la concentración del analito (preconcentración).
- Conversión del analito (derivatización) a una especie que mejore la metodología analítica (extracción, separación, detección) y aumente la relación señal/ruido.
- Generación de una metodología robusta y reproducible que sea independiente a las variaciones de la muestra (Rubinson y Rubinson, 2000).

El tratamiento de muestras es un paso crítico en el desarrollo de cualquier metodología analítica. En la Figura 2 se muestra una clasificación general de las técnicas de extracción más comúnmente utilizadas.

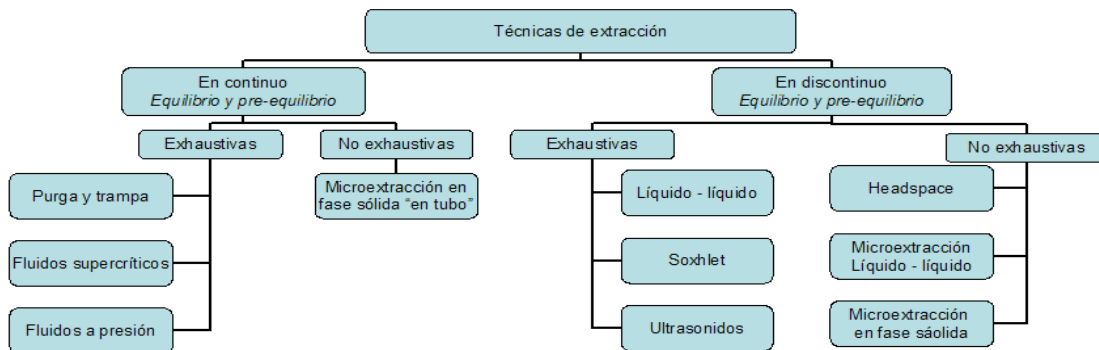


Figura 3. Clasificación general de las técnicas de extracción. Permite apreciar las principales técnicas de extracción dependiendo del tipo de equilibrio.

### II.3.1 Extracción de muestras sólidas

La extracción de muestras sólidas, para este trabajo en particular nos referimos a suelos, es muy complicada ya que se pueden tener muchos tipos de interacciones entre la matriz y los analitos de interés. Dependiendo del tipo de interacciones que se den, será la cantidad de energía necesaria para la extracción de dicho analito. En la Figura 4 se muestra un aproximado de estas energías.

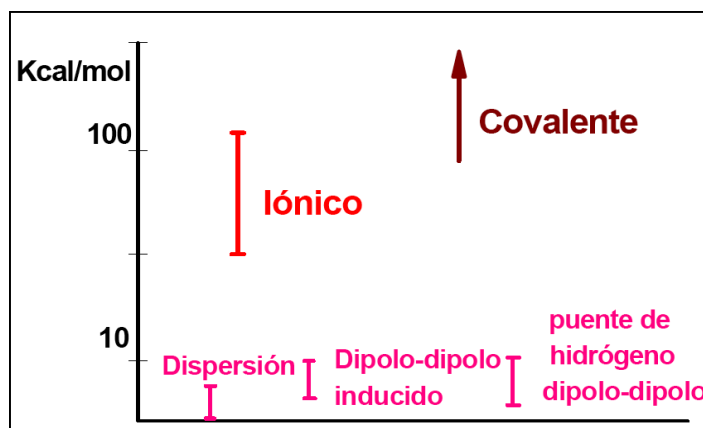


Figura 4. Energías de enlace analito-matriz

La comprensión de las interacciones analito-matriz, es entonces fundamental para el desarrollo de una adecuada metodología de extracción. En la Figura 5 se



presentan los factores que se deben considerar al diseñar un método de extracción en un sólido (Alzaga, 2005).

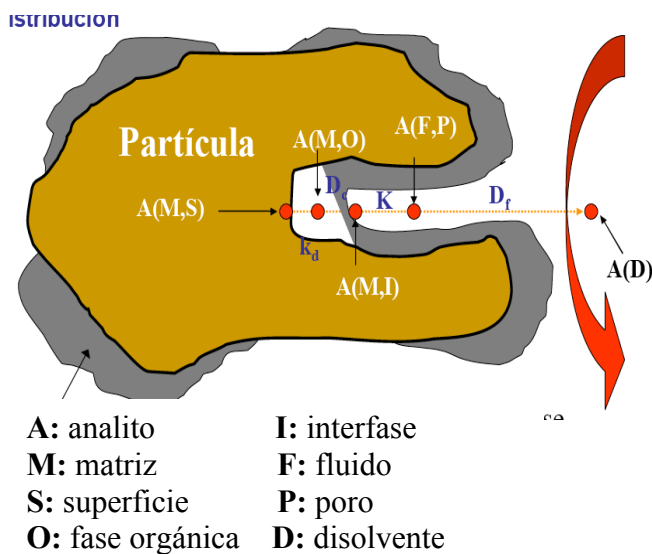


Figura 5. Proceso extractivo de muestras sólidas (Alzaga, 2005)

### II.3.2 Extracción soxhlet de BPCs en muestras de suelo

La extracción soxhlet es un tipo de extracción múltiple que consiste en la destilación y condensación del disolvente. Las extracciones múltiples que se realizan de manera repetida emplean el mismo volumen de disolvente. El disolvente se redestila numerosas veces cayendo en un recipiente que contiene un filtro fibroso, donde se encuentra la muestra. La masa extraída queda disuelta en el matraz inferior. La extracción soxhlet ha sido el método estándar durante muchas décadas, y con frecuencia otros métodos de extracción se comparan con él para comprobar los resultados o verificar el método (Rubinson y col., 2000).

Esta forma de extracción de compuestos orgánicos de muestras sólidas es una metodología estándar empleada por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA). Es un proceso lento que, generalmente, tiene una duración de 24 horas. Para este tipo de extracción se emplean grandes volúmenes de solvente, más de 150 mL, así como grandes cantidades de muestra (Saifuddin y Chua, 2003).

La extracción Soxhlet es el método tradicional para la extracción de BPCs del suelo y sedimentos, seguida de un proceso de limpieza con sílica ácida; este método requiere gran cantidad de solventes y tiempo (Sporring y col., 2005).

#### II.4 Cromatografía de gases

La cromatografía es un poderoso método de separación de compuestos orgánicos, entre ellos los BPC's, que tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia. Las aplicaciones de la cromatografía han aumentado en gran medida en los últimos cincuenta años debido no solo al desarrollo de nuevos y diversos tipos de técnicas cromatográficas, sino también a las necesidades crecientes, por parte de los científicos, de mejores métodos para la caracterización de mezclas complejas (Skoog y col., 2001).

La definición oficial de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) nos dice que la cromatografía: "es un método de separación física, en la cual, los componentes a separar son distribuidos entre dos fases, una de ellas es estacionaria mientras que la otra se mueve en una dirección definida. La cromatografía de elusión es un proceso en el cual la fase móvil pasa continuamente a través o sobre de una cama cromatográfica y la muestra es introducida en el sistema como un pulso finito" (McNair y Miller, 1998).

La cromatografía es esencialmente un método físico de separación en el cual los componentes a separar son distribuidos entre dos fases; una de ellas constituye una cama estacionaria, la otra es un fluido que percola a través o sobre esta cama estacionaria.

El proceso cromatográfico ocurre como resultado de los repetidos eventos de sorción y desorción durante el movimiento de los componentes de la muestra a lo largo de la cama estacionaria, y la separación es debida a las diferencias en los coeficientes de distribución de cada uno de los componentes de la muestra; para este trabajo estaríamos hablando de la sorción/desorción, de los BPC's extraídos

de las muestras de suelo. Todo el proceso puede tener lugar en una columna que contenga la fase estacionaria a través de la cual la fase móvil está fluyendo (cromatografía en columna), sin embargo, en la cromatografía plana, la fase estacionaria ocupa una superficie plana (Ettre, 1973). Para el análisis de BPC's se utiliza la cromatografía en columna; particularmente la de columnas capilares con fase estacionaria líquida.

En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de la fase estacionaria con la que es inmisible. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyan de modo distinto en la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente (Skoog y col., 2001).

Los BPC's pueden ser separados utilizando helio como gas acarreador y una fase estacionaria de metil polisiloxano con 5% de fenilo. En el Cuadro 6 se presenta la clasificación de los métodos cromatográficos en columna.

En cromatografía de gases, la muestra es vaporizada y acarreada por una fase móvil gaseosa (gas acarreador) a través de la columna. La partición de las muestras (equilibrio) en la fase estacionaria está basada en su solubilidad a una temperatura dada. Los componentes de la muestra (llamados solutos o analitos) son separados unos de otros basados en sus presiones de vapor relativas y sus afinidades con la fase estacionaria.

La cromatografía de gases es un método adecuado para el análisis de BPC's ya que estos son compuestos semivolátiles, por lo cual pueden ser vaporizados, y la

presencia de distinto número de cloros hace que cada uno de los congéneres tenga una afinidad diferente a la fase estacionaria; facilitando así la separación de los mismos. Este proceso cromatográfico es llamado elución.

Cuadro 6. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna (Skoog y col., 2001)

<b>Clasificación General</b>	<b>Método Específico</b>	<b>Fase Estacionaria</b>	<b>Tipo de Equilibrio</b>
Cromatografía de líquidos (LC) Fase móvil: líquida	Líquido-líquido o reparto	Líquido adsorbido sobre un sólido	Distribución entre líquidos inmiscibles
	Líquido-fase unida químicamente	Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el líquido y la superficie enlazada
	Líquido-sólido o adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio iónico	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Exclusión por tamaño	Líquido en los intersticios de un sólido polimérico	Distribución/Exclusión
Cromatografía de gases (GC) Fase móvil: gas	Gas-líquido	Líquido adsorbido sobre un sólido	Distribución entre un gas y un líquido
	Gas-fase unida químicamente	Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el gas y la superficie enlazada
	Gas-sólido	Sólido	Adsorción
Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) fase móvil: fluido supercrítico		Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el fluido supercrítico y la superficie enlazada

La tendencia de un compuesto dado de ser atraído a la fase estacionaria se expresa en términos químicos como una constante de equilibrio llamada constante de distribución, **K<sub>c</sub>**, llamada también coeficiente de partición. Esta constante es similar al coeficiente de partición que controla la extracción líquido – líquido. En cromatografía, mientras más grande sea el valor de la constante, más grande será la atracción a la fase móvil.

La atracción puede clasificarse de acuerdo al tipo de sorción del soluto. La sorción sobre la superficie de la fase estacionaria es llamada adsorción y la sorción dentro de una fase estacionaria líquida se absorción. La constante de distribución provee un valor numérico para la sorción total de un soluto sobre o en la fase estacionaria. En suma, las diferencias en las constantes de distribución (parámetros controlados por la termodinámica) son las que efectúan la separación cromatográfica. La constante de distribución se define como la concentración de soluto A en la fase estacionaria dividida entre la concentración del soluto en la fase móvil. Esta constante es un valor termodinámico y expresa la tendencia relativa de un soluto de distribuirse entre dos fases.

$$K_C = [A]_S / [A]_M$$

Como se dijo con anterioridad, la constante de distribución es un valor termodinámico y al ser una constante de equilibrio, debe de asumirse que la cromatografía es un proceso al equilibrio. Esto no es real, ya que la fase móvil está moviendo constantemente moléculas de soluto a través de la columna. Sin embargo, si la cinética en la transferencia de masa es rápida, el sistema cromatográfico puede operar cercano al equilibrio, y entonces la constante de distribución será adecuada y útil para describir el proceso. Otra consideración que debe hacerse es que los solutos no interactúan entre si. Esa consideración es razonable puesto que las concentraciones de soluto presentes en la columna son bajas, y estos se van separando cada vez más conforme atraviesan la columna.

#### II.4.1 Definiciones fundamentales

En cromatografía existen una serie de definiciones que permiten describir el proceso cromatográfico así como su eficiencia. Todas las definiciones que se muestran a continuación fueron tomadas del “Compendium of Analytical Nomenclature” editado en 1997 por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 1997).

- Volumen (tiempo) de Retraso  $V_M$ ,  $t_M$

Es el volumen de fase móvil (o el tiempo correspondiente) requerido para eluir un componente cuya concentración en la fase estacionaria es despreciable en comparación a su concentración en la fase móvil. Es decir, un componente que no es retenido por la fase estacionaria. Entonces, el volumen de retraso (tiempo) es igual al volumen de retención (tiempo) de un compuesto no retenido e incluye los volúmenes de la muestra, detector y conectores. Este volumen es también conocido como volumen muerto (tiempo). Donde  $F_c$  es el flujo de fase móvil en la columna.

$$t_M = V_M / F_c$$

- Volumen (tiempo) total de retención  $V_R, t_R$

Es el volumen de fase móvil que entra a la columna entre la inyección y el máximo de señal del componente de interés, o su correspondiente tiempo. Este incluye el volumen (tiempo) de retraso:

$$t_R = V_R / F_C$$

- Volumen (tiempo) de retención ajustado  $V_R', t_R'$

Es el volumen (tiempo) total de retención menos el volumen (tiempo) de retraso:

$$V_R' = V_R - V_M$$

$$t_R' = t_R - t_M = (V_R - V_M) / F_C = V_R' / F_C$$

- Factor de retención  $k$

El factor de retención es una medida del tiempo que un componente de la muestra reside en la fase estacionaria, en relación con el tiempo que reside en la fase móvil; expresa que tanto un componente de la muestra es retardado por la fase estacionaria mientras debería ser arrastrado a través de la columna con la velocidad de la fase móvil. Matemáticamente, es la relación entre el volumen (tiempo) de retención ajustado y el volumen (tiempo) de retraso:

$$k = V_R' / V_M = t_R' / t_M$$

Si la constante de distribución es independiente de la concentración del componente en la muestra, entonces el factor de retención es también igual a la relación de las cantidades del componente de interés en las fases estacionaria y móvil, respectivamente, al equilibrio:

$$k = \frac{\text{cantidad del componente de interés en la fase estacionaria}}{\text{cantidad del componente de interés en la fase móvil}}$$

Si la fracción del componente de interés en la fase móvil es R, entonces la fracción en la fase estacionaria es 1-R; por lo tanto:

$$k = (1-R)/R$$

En algunas bibliografías se hace referencia a este término como radio de partición, factor de capacidad o radio de distribución de masa.

- Factor de separación  $\alpha$

Se obtiene, para dos picos adyacentes ( $V_{R2}' > V_{R1}'$ ), de la siguiente manera:

$$\alpha = V_{R2}'/V_{R1}' = V_{N2}/V_{N1} = t_{R2}'/t_{R1}' = k_2/k_1$$

Por definición, este valor siempre es mayor a la unidad. El factor de separación es idéntico a la relación de las constantes de distribución correspondientes.

Este factor es conocido también como “selectividad”, pero el uso de este término es poco recomendado.

## II.5 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es el estudio de la materia, a través de la formación de iones gaseosos, que son caracterizados por su masa y carga (Murray y col., 2006). Es una técnica de análisis químico sumamente poderosa, utilizada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar compuestos específicos y elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. Esta técnica permite detectar cantidades muy pequeñas en mezclas complejas; aproximadamente 1 parte por billón.

Un espectrómetro de masas (EM) es un instrumento que mide las masas, de moléculas individuales, que han sido convertidas en iones. Los espectrómetros de masas usan las diferencias en las relaciones masa-carga, de los iones en fase gaseosa, para separarlos unos de otros. La espectrometría de masas es útil para cuantificar átomos o moléculas, así como para determinar información química y estructural de las mismas; estas cuentan con patrones de fragmentación característicos, que ofrecen información estructural para identificar a la molécula.

Actualmente, un EM no mide las masas moleculares directamente, sino la relación masa-carga ( $m/z$ ) de los iones formados por las moléculas; esta relación representa los daltons por unidad de carga fundamental.

La EM es una poderosa herramienta de estudio para todas las sustancias debido a que provee mayor información, acerca de la composición y la estructura, con menor cantidad de muestra que cualquier otra técnica. Además es muy útil para análisis cuantitativos, por ejemplo, pueden identificarse y detectarse femtogramos ( $10^{-15}$ g) de pesticida en una fruta (Sparkman, 2005).

La operación general de un EM es la siguiente:

- Producción de iones en fase gas
- Separación basada en la relación  $m/z$ , en espacio o tiempo, de los iones producidos
- Medición de la cantidad de iones de cada relación  $m/z$

Como en muchas reacciones químicas usadas para análisis, el objetivo principal de la espectrometría de masas, es convertir la muestra en productos mensurables; que sean indicativos de la molécula original. En la Figura 6 se muestra el diagrama básico de un EM:



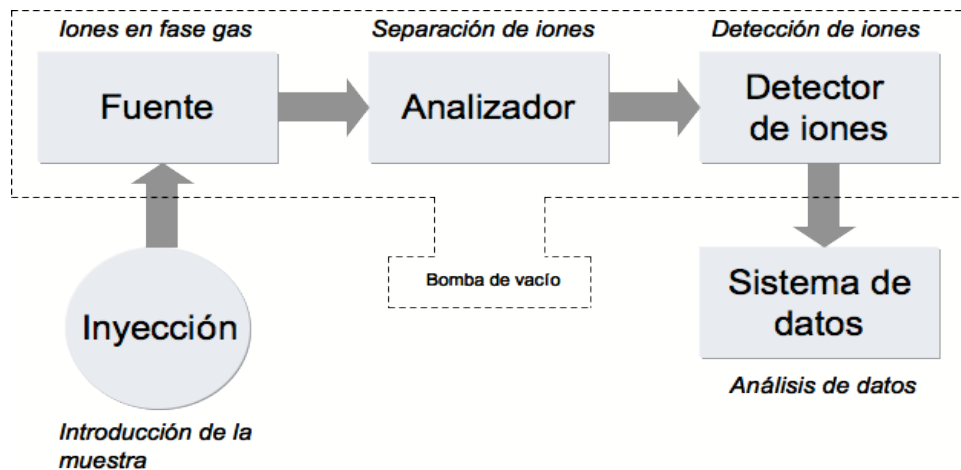


Figura 6. Diagrama básico de un EM (ASMS, 2001)

En EM los productos obtenidos son, generalmente, iones positivos gaseosos; cuyas masas y abundancias relativas son mostradas en el espectro de masas. Los iones negativos pueden proporcionar una mayor sensibilidad para las moléculas electronegativas; sin embargo, sus fragmentaciones no son muy utilizadas para la determinación de estructuras.

Las técnicas de ionización se dividen en dos tipos, las duras y las suaves. Ionizaciones duras son aquellas que producen una gran cantidad de moléculas ionizadas, con tan alta energía interna, que estas se fragmentan antes de salir de la fuente; este tipo de ionización produce espectros con muchas señales, lo cual es muy útil para conocer la estructura de la molécula. Por otro lado, las ionizaciones suaves minimizan la fragmentación; lo que las hace muy útiles para caracterizar mezclas u obtener masas moleculares.

El método de ionización más común es el impacto electrónico (EI), el cual se considera una ionización dura. En esta, se utiliza un haz de electrones de alta energía (generalmente 70 eV), los cuales son obtenidos de un filamento incandescente; los electrones viajan a través de la cámara hasta un ánodo en el

lado opuesto. Para el análisis de BPC's la técnica más común es utilizar un EM con ionización por impacto electrónico y un filtro de masas cuadrupolar. En Figura 7 se muestra una cámara de ionización por impacto electrónico.

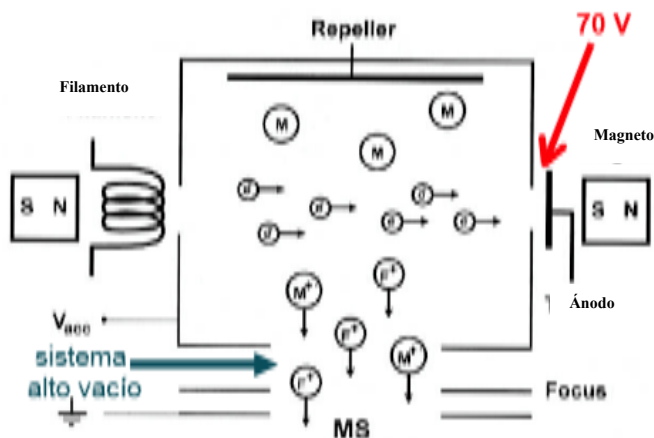


Figura 7. Diagrama básico de una cámara de ionización por EI EM (Font, 2006)

La fuente de EI es tiene una presión de alrededor de 0.1 Pa, mientras que la presión a su alrededor es de cerca de  $10^{-4}$  Pa, esto para garantizar que las reacciones sean unimoleculares y que los fragmentos iónicos no interactúen antes de ser analizados. Los electrones son producidos calentando un filamento, generalmente de renio. Normalmente la EI tiene lugar a 70 eV, pero este es un valor arbitrario; esto con la finalidad de estandarizar la ionización y poder construir bases de datos comparables.

La fuente de EI se encuentra entre un par de magnetos, que originan, que el haz de electrones se mueva en una ruta elíptica tridimensional; esto incrementa la probabilidad de interacción entre los analitos y los electrones. Debido a la baja masa de los electrones, estos no impactan directamente a las moléculas, su baja energía cinética sería insuficiente para ionizar a las moléculas. Lo que ocurre es que, la energía interna de las moléculas, aumenta debido a la interacción de su nube electrónica con el electrón ionizante. La molécula energizada, trata de

descender a un estado de menor energía, expulsando uno de sus electrones (Sparkman, 2005).

Los iones formados tienen una variedad de energías internas, aquellas que estén lo suficientemente “frías”, no se descompondrán y aparecerán como iones moleculares en el espectro. Si están lo suficientemente excitadas, los iones pueden descomponerse en una variedad de reacciones dependiendo de su energía; cada una resulta en la formación de especies iónicas o neutrales. Estos primeros productos iónicos pueden tener suficiente energía como para descomponerse nuevamente. En este tipo de reacciones, las abundancias relativas de cada producto, dependerán del grado en que se formen o descompongan.

Por otro lado, las ionizaciones suaves, se llevan a cabo a presiones de alrededor de 100 Pa; esto para garantizar que la molécula colisione antes de salir de la cámara de ionización. El bombardeo de electrones, a metano u otros gases, a esas presiones produce una gran cantidad de iones “reactivos” como el  $\text{CH}_5^+$ . Estos reaccionarán con las moléculas de analito, a través de una variedad de interacciones ion-molécula; algunas serán suaves, y producirán iones estables, que representan moléculas de analito no disociadas. Con este tipo de ionización pueden ionizarse diferentes moléculas, de forma selectiva, con iones reactivos positivos o negativos. Este tipo de ionizaciones son útiles para obtener el peso molecular de compuestos desconocidos o caracterizar mezclas (McLafferty y Turecek, 1993).

Una vez producidos los iones o fragmentos iónicos estos deben ser analizados, de acuerdo a su relación  $m/z$ , y posteriormente detectados. Existen una variedad de analizadores de masa, dependiendo de la resolución que se desea y del rango de  $m/z$  que se desee analizar. Los más comunes son:

- Cuadrupolo

- Trampa iónica
- Sector magnético
- Tiempo de vuelo
- Ciclotrón de transformada de Fourier

El más popular en la actualidad es el cuadrupolo. Este consiste en dos pares de superficies paralelas, cuya sección cruzada, forma dos hipérbolas ortogonales entre si; estas superficies conductoras son los polos. Estos pueden ser construidas como barras con superficie hiperbólica, como cilindros o como una sola pieza; teniendo la sección hiperbólica ortogonal con material conductor, depositado en las superficies apropiadas.

Dos de las superficies, que constituyen una hipérbola, tienen un voltaje directo (DC) positivo. Las otras dos tienen un voltaje (DC) negativo. Una fuente de voltaje de radiofrecuencia (RF), que cuenta con una frecuencia que tiene una amplitud que oscila entre positivo y negativo, es aplicada a las cuatro superficies. Los iones, de diferentes relaciones  $m/z$ , son acelerados en el cuadrupolo y separados en función de una relación dada de DC y RF. Los iones son atraídos y repelidos a través del cuadrupolo.

Sólo los iones de una relación  $m/z$  dada serán capaces de atravesar el cuadrupolo. El resto de los iones chocarán con el cuadrupolo, perderán su carga y serán succionados por el sistema de vacío. Manteniendo constante la relación entre RF y DC, la amplitud es incrementada, para permitir que el valor siguiente de  $m/z$  pase a través del cuadrupolo para su detección. Este incremento paso a paso de la amplitud de los voltajes de RF y DC, manteniendo su relación constante, es lo que forma el espectro de masas. El factor limitante, en el tope del rango de  $m/z$ , es qué tanta amplitud puede lograrse sin desintegración de la onda. Los cuadrupolos están limitados, en su habilidad de separar iones de valores  $m/z$ , con una resolución de alrededor de 0.3; la mayoría de los instrumentos operan con una

resolución unitaria de  $m/z$ . Lo anterior significa que, conforme los iones tienen un número mayor de cargas, los picos isotópicos empiezan a juntarse hasta que no pueden ser diferenciados uno de otro (Spakman, 2005). En la Figura 8 se muestra un diagrama de un cuadrupolo sencillo.

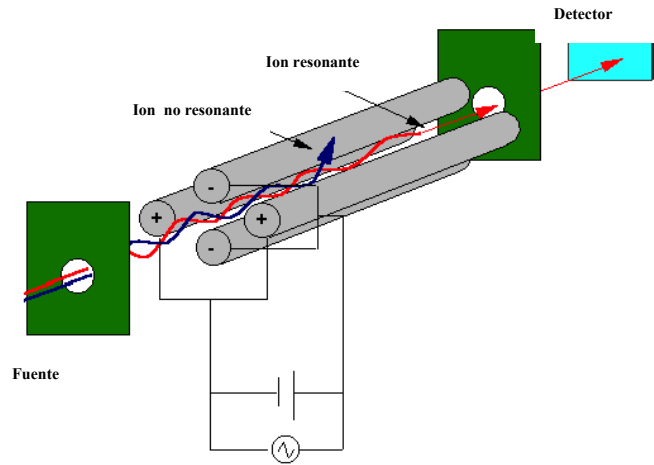


Figura 8. Diagrama de un cuadrupolo sencillo

Los iones, después de haber atravesado el analizador, chocan en un colector produciendo un flujo de electrones proporcional a la abundancia iónica; esta corriente puede medirse con gran exactitud y sensibilidad con las técnicas modernas. Los multiplicadores de electrones hacen posible la detección de un solo ion que llegue al colector. Sin embargo, la eficiencia de la ionización y transmisión en el EM, ocasiona que solo 1 ion de cada  $10^5$  moléculas llegue al colector. Es posible obtener espectros de masas útiles para muestras de subnanogramos y detección específica de muestras de suppicogramos.

### **III. HIPÓTESIS**

El uso no controlado de aceites residuales en la fabricación de ladrillo ha originado contaminación del suelo por BCP's en la región de San Nicolás, Tequisquiapan, Qro.

## **IV. OBJETIVO**

### IV.1 General

Determinar los niveles de BPCs en el suelo de la región ladrillera de San Nicolás, determinando los sitios que sobrepasan los niveles permitidos para suelo residencial establecidos en la NOM-133.ECOL-2000.

### IV.2 Específicos

- Tomar muestras en diferentes sitios de la región ladrillera de San Nicolás.
- Determinar la concentración de BPCs en las muestras tomadas en la región de San Nicolás.

## V. METODOLOGÍA

### V.1 Materiales y reactivos

Para el lavado de material:

- Agua
- Agua tridestilada
- Metanol grado HPLC
- Mezcla Crómica (solución de 5 g  $K_2Cr_2O_7$  en 100 mL de  $H_2SO_4$  concentrado)
- Detergente Libre de Fosfatos
- Escobillones
- Esponja

Para las curvas de calibración de BPC's mediante estándar interno:

- Matraces aforados
- Pipetas volumétricas
- Pipetas Pasteur
- Viales de cristal con tapa de PTFE
- Cromatógrafo de gases (CG) Agilent Technologies 6850
- Espectrómetro de masas (EM) Agilent Technologies 5973N
- Automuestreador de líquidos Agilent Technologies 7683B
- Columna cromatográfica HP-5 de 30 m x 0.25 mm, DI 0.25  $\mu$ m EF de 5% fenil metil siloxano
- Estándar de BPCs y 4-dicloro-difenil éter
- Balanza analítica
- Metanol grado HPLC
- Jeringa cromatográfica

Para la determinación del límite de detección del método:

- Soportes universales
- Pinzas tres dedos
- Pinzas para crisol
- Platos calientes
- Recirculadores
- Mangueras
- Tina
- Hielo
- Mezcla acetona-hexano 1:1 grado reactivo
- Agua
- Algodón
- Balanza
- Desecador
- Muestras de suelo
- Estándar de BPCs
- Equipos de extracción soxhlet
- Cartuchos de extracción



- Equipo de concentración con nitrógeno

Para el muestreo en campo:

- Pala
- Bolsas de papel
- Bolsas de plásticos
- Etiquetas
- Plumones
- Sistema de posicionamiento satelital (GPS)
- Hieleras
- Hielo
- Bitácora de campo
- Cadenas de custodia
- Papel aluminio

#### V.1.1 Lavado del material

El procedimiento que se empleo para el lavado del material de análisis fue el recomendado en el capítulo 4 del método SW-846 de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos; el cual se encuentra en el anexo 1.

- Se enjuagó y talló todo el material para eliminar partículas flotantes.
- El material fue remojado en agua caliente (entre 40 y 50°C) con extrán durante aproximadamente 30 min.
- Todo el material se enjuagó y talló nuevamente.
- Se sumergió en mezcla crómica a 50°C por aproximadamente 30 minutos para destruir trazas de compuestos orgánicos.
- Enjuague de todo el material con abundante agua.
- Se volvió a enjuagar el material ahora con agua tridestilada para remover cualquier traza de compuestos metálicos.
- Por último se realizó un enjuague con metanol para remover cualquier residuo orgánico.

#### V.2 Método

La metodología general que se utilizó y adecuó del método de análisis de BPC's en este trabajo fue la siguiente:

- Optimización de las condiciones cromatográficas para los compuestos de interés.

- Preparación de curvas de calibración para BPC's.
- Determinación de los límites de detección y cuantificación.
- Determinación del tiempo óptimo de extracción.

#### V.2.1 Optimización de las condiciones cromatográficas del método.

Se decidió usar las condiciones del método 625 de la EPA, esto ya que dicho método ya está probado y validado por esta agencia reguladora.

#### V.2.2 Preparación de las curvas de calibración para BPC's.

- Se eligieron, en base a las propiedades de los BPC's, las concentraciones de 5, 10, 15, 20 y 25  $\mu\text{g}$  de BPC's/mL para tener los 5 puntos requeridos para preparar la curva.
- Se determinó el peso requerido para la preparación de las soluciones y se partió de una solución madre de 50  $\mu\text{g}$  BPC's/mL, preparada en un matraz de 25 mL; por lo tanto se requirió pesar 1.25 mg de BPC's. El 4-cloro bifenil éter se utilizó como estándar interno (ISTD por sus siglas en inglés), usando los mismos cálculos.
- El estándar de BPC's se pesó, asumiendo una densidad de 1 mg/ $\mu\text{L}$ . Para esto, se colocó en la balanza un matraz aforado; con metanol hasta aproximadamente la mitad de su volumen, se taró la balanza y se colocó con la jeringa cromatográfica el estándar de BPC's. Hecho esto, se anotó el peso obtenido y se aforó con metanol grado HPLC. Esta solución madre de BPC's, se transfirió a un frasco ámbar con tapa de teflón y para conservarse en refrigeración. El mismo procedimiento se repitió para el ISTD, en el Cuadro 7 se muestran los pesos y concentraciones reales obtenidas.
- Se prepararon las diluciones necesarias de las soluciones madres para obtener los cinco puntos de la curva de calibración. Todas las soluciones se ajustaron para tener el estándar interno en la misma concentración. Para esto se colocaron, en matraces aforados de 10 mL, 1, 2, 3, 4 y 5 mL de solución madre de BPC's y 3 mL de solución madre del estándar interno. Todas las soluciones

se aforaron con metanol. En el Cuadro 8 se resumen los datos de las diluciones y sus concentraciones respectivas.

Cuadro 7. Concentraciones teóricas y reales de las soluciones madre de BPC's e ISTD.

Estándar	Peso teórico (mg)	Concentración teórica (ug/mL)	Peso real (mg)	Concentración real (ug/mL)
BPC's	1.25	50	1.6011	64.04
ISTD	1.25	50	1.6791	67.16

Cuadro 8. Concentraciones teóricas y reales de las soluciones de BPC's e ISTD para la curva de calibración.

Volumen de solución madre BPCs (mL)	Concentración teórica de BPCs (ug/mL)	Concentración real de BPCs (ug/mL)	Volumen de solución madre ISTD (mL)	Concentración teórica de ISTD (ug/mL)	Concentración real de ISTD (ug/mL)
1	5	6.40	3	15	20.15
2	10	12.80	3	15	20.15
3	15	19.21	3	15	20.15
4	20	25.62	3	15	20.15
5	25	32.02	3	15	20.15

- Las soluciones del punto anterior se inyectaron por triplicado en el CG, en orden ascendente de concentración. Las condiciones de operación del CG/EM están las indicadas en el Cuadro 9.
- Debido a la gran cantidad de congéneres de los BPC's se determinó cuantificar los BPC's de forma total y no cada congénere de forma independiente. Se sumaron las áreas obtenidas de todos los picos de BPC's y se obtuvo el promedio de la suma de áreas de las tres réplicas usando la fórmula siguiente:

$$R_{BPCs} = \frac{\sum A_{BPCs}}{N}$$

Donde:

$R_{BPCs}$  es la respuesta para los BPC's

$A_{BPCs}$  es la suma de las áreas bajo los picos cromatográficos de los BPCs

$N$  es el número de réplicas de cada estándar.

En el Cuadro 10 se muestra la tabla de respuestas de los BPC's.

Cuadro 9. Condiciones de operación del GC/EM

Volumen de inyección	1 $\mu$ L
Modo de inyección	Con división en proporción 1:20
Temperatura del inyector	275 °C
Flujo	1 mL He/min
Temperatura inicial del horno	50 °C por 5 min
Rampa de temperatura	7 °C/min
Temperatura final	280 °C por 5 min
Temperatura de la línea de transferencia	280 °C
Tipo de ionización	Impacto electrónico a 70 eV
Filtro de masas	Cuadrupolo sencillo
Modo de trabajo del EM	Monitoreo selectivo de iones
Iones detectados (m/z)	35 y 154

Cuadro 10. Cálculo de respuesta de los BPCs para cada estándar de la curva de calibración.

Concentración BPC's (mg/L)	Área réplica 1	Área réplica 2	Área réplica 3	$R_{BPCs}$
6.40	178192.31	172409.19	169608.22	173403.24
12.80	238601.43	230607.72	234703.63	234637.59
19.21	324447.64	347750.41	336308.43	336168.83
25.62	427532.28	429491.57	428511.49	428511.78
32.02	527800.59	534588.28	531212.03	531200.30

- Se obtuvo la respuesta del ISTD usando la misma fórmula del punto anterior. En el Cuadro 11 se muestran las respuestas para cada concentración del ISTD. Con estos datos se obtuvo la respuesta relativa usando la siguiente fórmula:

$$R_{Rel} = \frac{R_{BPCs}}{R_{ISTD}}$$

Cuadro 11. Respuestas calculadas para el ISTD.

Concentración IST (mg/L)	Área réplica 1	Área réplica 2	Área réplica 3	R <sub>ISTD</sub>
20.15	361619.41	353918.01	355803.12	357113.51
20.15	364113.61	358391.97	361176.89	361227.49
20.15	393014.39	392483.28	392602.36	392700.01
20.15	366695.08	370539.31	368912.12	368715.50
20.15	356217.12	352295.09	354429.81	354314.01

- Con los datos reales de concentración de los estándares de BPC's (C<sub>BPCs</sub>) e ISTD (C<sub>ISTD</sub>) se obtuvo la concentración relativa (C<sub>Rel</sub>) , usando la fórmula:

$$C_{Rel} = \frac{C_{BPCs}}{C_{ISTD}}$$

En el Cuadro 12 se muestran las respuestas y concentraciones relativas para cada punto de la curva de calibración.

Cuadro 12. Cálculo de respuestas y concentraciones relativas.

C <sub>BPCs</sub> (mg/L)	C <sub>ISTD</sub> (mg/L)	C <sub>Rel</sub>	R <sub>BPCs</sub>	R <sub>ISTD</sub>	R <sub>Rel</sub>
6.40	20.15	0.32	173403.24	357113.51	0.49
12.80	20.15	0.64	234637.59	361227.49	0.65
19.21	20.15	0.95	336168.83	392700.01	0.86
25.62	20.15	1.27	428511.78	368715.50	1.16
32.02	20.15	1.59	531200.30	354314.01	1.50

- El valor obtenido de respuesta relativa se gráfico contra el valor de concentración relativa y se ajustó a una recta siguiendo la fórmula:

$$R_{Rel} = a * C_{Rel} + b$$

En la Figura 9 Se muestra la curva de calibración y en el Cuadro 13 la ecuación obtenida; cabe señalar que la regresión lineal se llevó a cabo usando el programa Qtiplot 0.9.

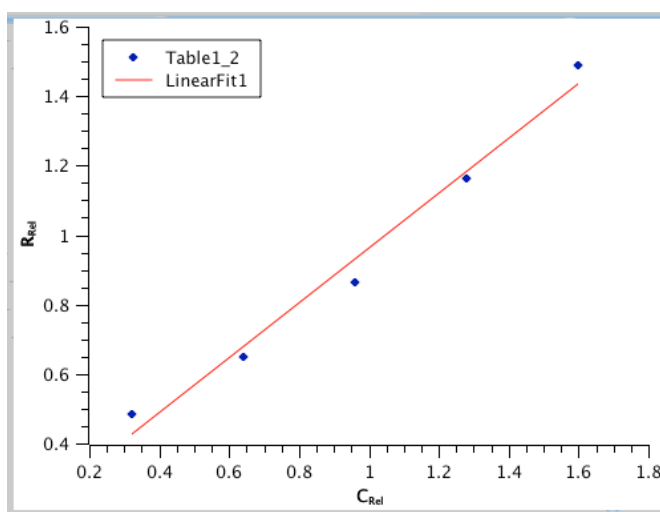


Figura 9. Curva de calibración para los BPC's

Cuadro 13. Parámetros de la regresión lineal.

a	b	r	r <sup>2</sup>
0.78843508375	0.1734972998	0.991	0.9812

### V.2.3 Determinación de los límites de detección y cuantificación.

Se determinaron de la siguiente manera:

- ✓ A partir de los datos de la curva de calibración obtenida en el punto anterior se calculó la desviación de los residuales ( $S_{y/x}$ ) usando la siguiente fórmula:

$$S_{y/x} = \left[ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right]^{1/2}$$

- ✓ Los límites de detección instrumental (LDI) y de cuantificación instrumental (LCI) se calcularon a partir del valor de b de la curva de calibración, así como del valor obtenido en el inciso anterior, siguiendo las fórmulas:

$$LDI = \frac{3 * S_{y/x}}{b}$$

$$LCI = \frac{10 * S_{y/x}}{b}$$

- ✓ Los límites de detección del (LDM) y de cuantificación del método (LCM) se calcularon a partir del valor de b de la curva de calibración, así como del valor obtenido en el inciso anterior, siguiendo las fórmulas:

$$LDM = FD * LDI$$

$$LCM = FD * LCI$$

- ✓ Los valores obtenidos se muestran en el Cuadro14.

Cuadro 14. Límites de cuantificación y detección para el instrumento y el método.

$S_{y/x}$	LDI (mg/L)	LCI (mg/L)	LDM (mg/L)	LCM (mg/L)
0.0136561	4.758062623	15.86020874	0.475806262	1.58602087

#### V.2.4 Determinación del tiempo óptimo de extracción

- Todo el material se lavó y puso a peso constante.
- Las muestras de suelo se dejaron secar al sol.
- Se pesó, en los cartuchos de extracción, aproximadamente 5 g de suelo y el peso exacto fue registrado; el material siempre fue manipulado con pinzas.

- A cada cartucho se le agregó exactamente 1 mL de estándar de BPCs, colocando un poco de algodón y cerrando el cartucho.
- Los cartuchos se colocaron en las cámaras de extracción soxhlet, las cuales fueron montadas como se muestra en la Figura 10.
- A cada cámara de extracción se le agregó una mezcla acetona-hexano 1:1 hasta que descargaron tres veces.
- Los equipos se colocaron sobre los platos calientes, regulando la temperatura para mantener un reflujo de aproximadamente 15 gotas por minuto.
- Se extrajeron las muestras por 4, 8, 12, 16 y 24 horas.

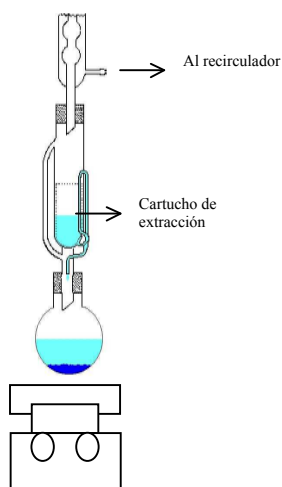


Figura 10. Diagrama de un extractor soxhlet

- Una vez fríos los aparatos se forzó el desagüe de la cámara de extracción a fin de que todo el extracto quedara en el matraz bola. Esto con cuidado de nunca manipular el matraz con las manos.
- El matraz con el extracto colocó en el equipo de concentración con nitrógeno, evaporando todo el solvente y poniendo el matraz a peso constante en el desecador.
- El mismo procedimiento se repitió con todos los matraces y se obtuvo el peso de cada uno de ellos. Se restó al peso final de cada matraz su peso inicial a fin de obtener el peso de extracto.



- Los diferentes pesos obtenidos se graficaron en función del tiempo de extracción y se obtuvo de dicha gráfica el tiempo óptimo de extracción; es decir, el tiempo al cual el aumento en el peso de extracto no es significativo. En el Cuadro 15 se muestran los porcentajes de recobro obtenido y en la Figura 11 la gráfica de porcentaje de recobro obtenida.

Cuadro 15. Experimentos de extracción con su tiempo y porcentaje de recobro

Experimento	Tiempo de extracción (hrs)	Porcentaje de recobro
1	4	55.43
2	8	88.83
3	12	91.17
4	16	91.85
5	24	92.90

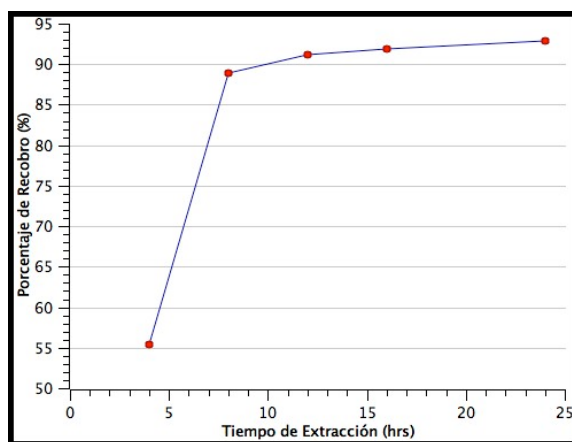


Figura 11. Gráfica de porcentaje de recobro vs tiempo de extracción

En la Figura 11 se observa claramente que a partir de 8 horas de tiempo de extracción el porcentaje de recobro no aumenta significativamente; por lo que se decidió usar 8 hrs como tiempo óptimo de extracción.

### V.3 Muestreo

Se recolectaron muestras de suelo que contenían derrames de combustible, así como ceniza procedente de las emisiones derivadas de la combustión de los hornos ladrilleros de la región (San Nicolás y Bordo Blanco), para su procesamiento y análisis de BPCs.

Las muestras se tomaron del suelo ubicado en la entrada y los alrededores de los hornos ladrilleros (patios de las casas y de recreo, así como en calles y al exterior de la población de San Nicolás), con el propósito de evaluar la cantidad de BPCs que quedan adsorbidos en los residuos de la combustión y así identificar los sitios de mayor contaminación dentro de la región.

Tamaño de muestra:

El total de muestras recolectadas fue de 49, en sitios elegidos al azar dentro de la población de San Nicolás.

#### V.3.1 Plan de muestreo

Las muestras se recolectaron bajo un sistema aleatorio, para lo cual se sortearon en primer término los polígonos que representan cada manzana de la población y posteriormente los lados de cada polígono, así como el interior del mismo.

En el Cuadro 16, se pueden identificar las coordenadas planeadas para la recolección de las muestras, así como las coordenadas de campo donde se llevó a cabo la recolección de las muestras en las periferias de la población de San Nicolás. En la Figura 12 se muestra el mapa satelital indicando los puntos de muestreo.

Procedimiento del muestreo en campo:

- ✓ Se localizaron con el GPS las coordenadas planeadas del punto de muestreo.
- ✓ Se recolectó aproximadamente 1 kg de muestra suelo de la superficie del suelo.

Cuadro 16. Coordenadas de los puntos de muestreo

Muestra	Latitud	Longitud	Elevación (m)
1	20°28'54.37"N	99°56'21.43"O	1892
2	20°28'50.23"N	99°56'23.04"O	1893
3	20°28'47.49"N	99°56'23.66"O	1894
4	20°28'44.89"N	99°56'24.89"O	1895
5	20°28'44.40"N	99°56'32.47"O	1891
6	20°28'42.95"N	99°56'26.40"O	1895
7	20°28'43.37"N	99°56'17.24"O	1895
8	20°28'48.79"N	99°56'17.31"O	1894
9	20°28'53.71"N	99°56'12.89"O	1891
10	20°28'48.23"N	99°56'10.57"O	1892
11	20°28'46.97"N	99°56'08.76"O	1891
12	20°28'43.37"N	99°56'09.02"O	1892
13	20°28'48.95"N	99°56'03.37"O	1889
14	20°28'45.52"N	99°56'58.65"O	1889
15	20°28'39.01"N	99°56'00.05"O	1891
16	20°28'39.08"N	99°56'09.97"O	1896
17	20°28'37.12"N	99°56'16.84"O	1897
18	20°28'39.80"N	99°56'19.41"O	1896
19	20°28'33.59"N	99°56'26.50"O	1898
20	20°28'31.91"N	99°56'15.49"O	1897
21	20°28'29.31"N	99°56'28.51"O	1899
22	20°28'33.49"N	99°56'37.11"O	1892
23	20°28'25.71"N	99°56'31.64"O	1901
24	20°28'21.44"N	99°56'36.84"O	1898
25	20°28'20.58"N	99°56'28.35"O	1905
26	20°28'18.42"N	99°56'23.34"O	1909
27	20°28'26.10"N	99°56'22.55"O	1901
28	20°28'27.33"N	99°56'17.07"O	1901
29	20°28'23.87"N	99°56'09.92"O	1904
30	20°28'27.27"N	99°56'10.95"O	1902
31	20°28'28.87"N	99°56'07.55"O	1900
32	20°28'27.06"N	99°56'05.46"O	1901
33	20°28'32.16"N	99°56'02.34"O	1895
34	20°28'28.54"N	99°56'56.14"O	1898
35	20°28'14.89"N	99°56'28.16"O	1913
36	20°28'11.72"N	99°56'35.27"O	1913
37	20°28'41.49"N	99°56'35.65"O	1888
38	20°28'52.43"N	99°56'27.31"O	1891
39	20°28'53.07"N	99°56'58.86"O	1887
40	20°28'44.45"N	99°56'45.69"O	1886
41	20°28'19.26"N	99°56'03.34"O	1909
42	20°28'06.12"N	99°56'47.42"O	1893
43	20°28'37.61"N	99°56'29.59"O	1894
44	20°28'22.72"N	99°56'23.94"O	1903
45	20°28'19.81"N	99°56'14.81"O	1907
46	20°28'15.33"N	99°56'14.37"O	1915
47	20°28'25.80"N	99°56'25.10"O	1893
48	20°29'12.60"N	99°56'17.01"O	1896
49	20°28'33.70"N	99°56'11.03"O	1901

- ✓ Para cada muestra se llenó la cadena de custodia (anexo 2) y se etiquetaron las bolsas de las muestras con la información del sitio de muestreo, el número de muestra, la fecha de recolección y el nombre del muestreador.

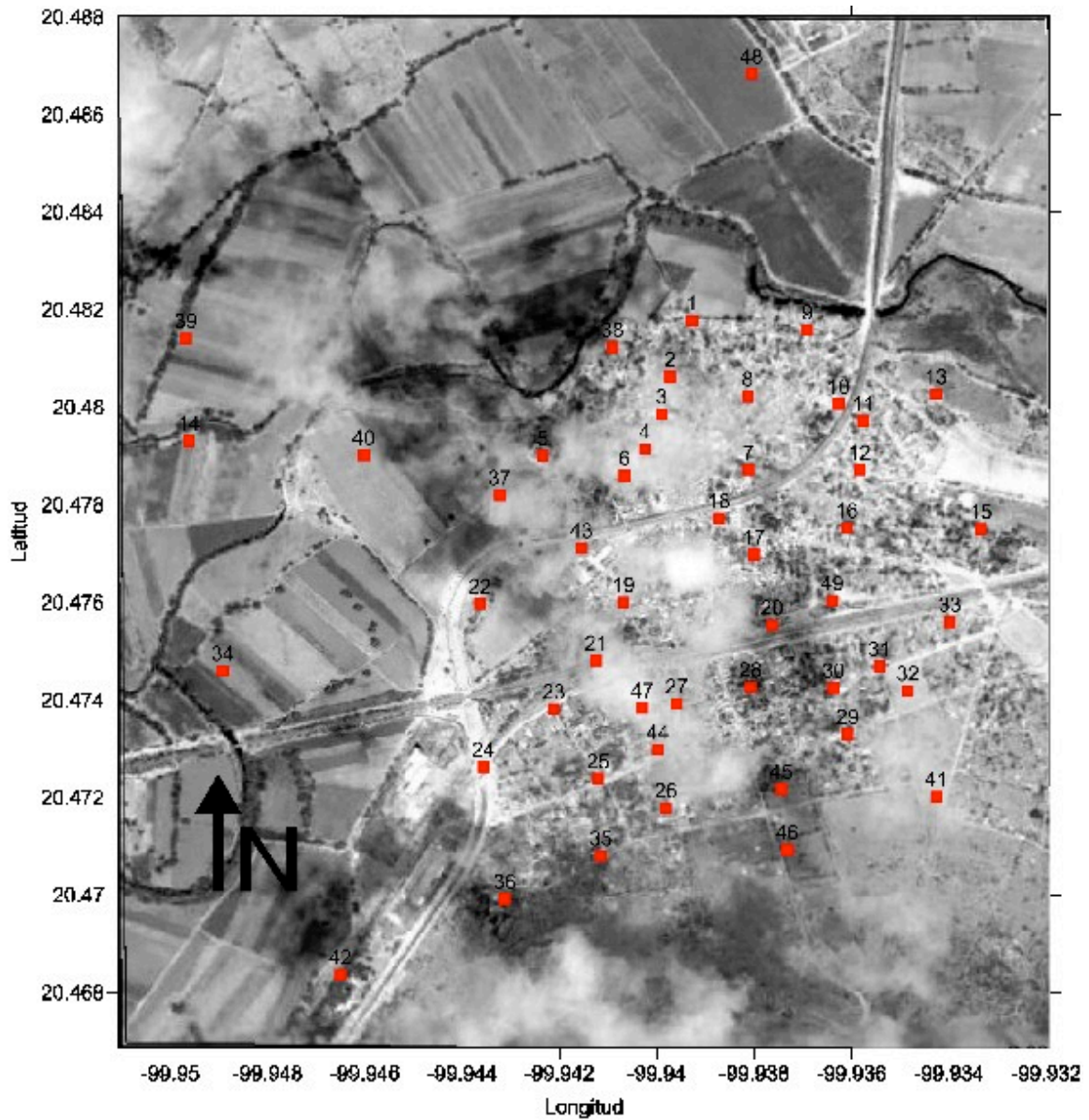


Figura 12. Mapa satelital indicando los puntos de muestreo

#### V.4 Análisis y cuantificación de BPC's en muestras de suelo

El análisis de los BPCs en las muestras de suelo de la región de San Nicolás, Tequisquiapan se realizó de la siguiente manera:

- Extracción de los BPCs de las muestras de suelo.
- Preparación de curvas de calibración.
- Cuantificación de los BPCs en las muestras de suelo.

Para la cuantificación de BPC's en las muestras de suelo se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Integrar los cromatogramas obtenidos del análisis de las muestras de suelo extraídas.
- Sumar las áreas de todos los congéneres de los BPC's; debido a que las inyecciones son por triplicado hay que sacar el promedio de estas sumatorias.
- Promediar las áreas del estándar interno de cada repetición.
- Obtener el valor de RRel.
- Calcular el valor de CRel sustituyendo el valor del punto anterior en la ecuación obtenida para la curva de calibración del punto V.2.2.
- Con la CRel y la CISTD calcular la CBPC's en la solución.
- Los resultados deben estar en mg BPC's por Kg de muestra, por lo que se aplicó la fórmula siguiente:

$$C_{Muestra} = \frac{C_{BPC's} * 0.01L}{M_{Muestra}}$$

Donde  $C_{Muestra}$  es la concentración de BPC's en la muestra y  $M_{Muestra}$  es el peso de la muestra.

Los resultados del análisis de las muestras de suelo se compararon con lo establecido en la NOM-133-ECOL-2000.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VI.1 Concentraciones de los BPC's cuantificadas en las muestras de San Nicolás

Las 49 muestras obtenidas fueron procesadas y fueron analizadas siguiendo la metodología propuesta; En la Figura 13 se muestra el cromatograma obtenido para la muestra 21.

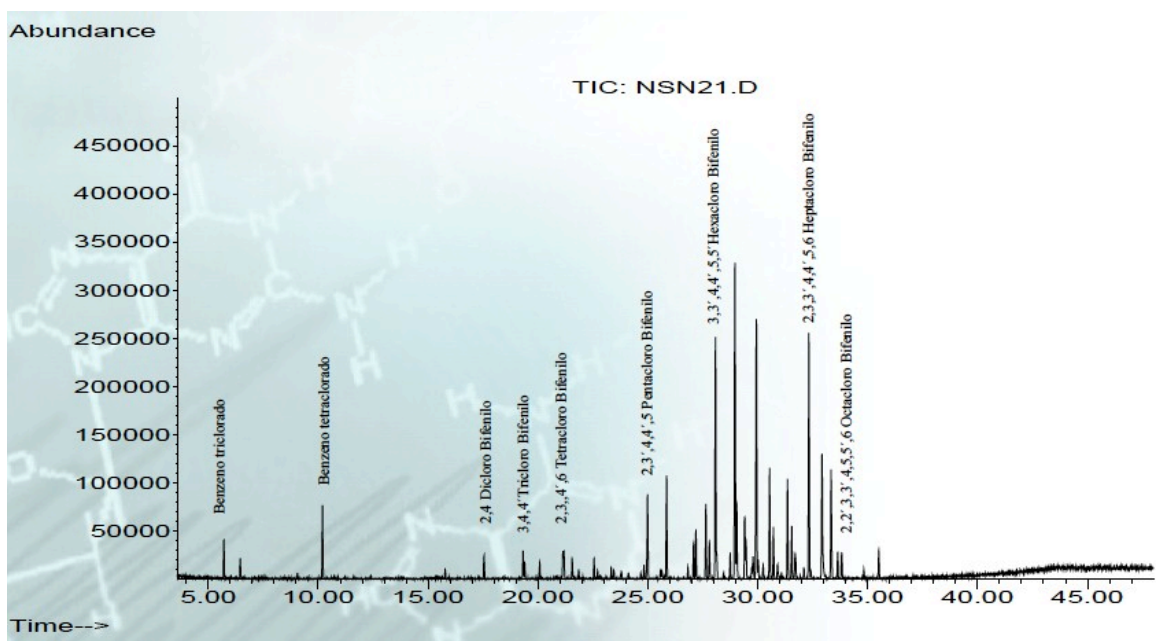


Figura 13. Cromatograma obtenido para la muestra 21

Las concentraciones de BPC's obtenidas se muestran en los Cuadros 17 y 18. En los resultados mostrados en estos cuadros se observa que todas las muestras tienen presencia de BPC's. Como se mencionó anteriormente, los BPC's no pueden destruirse térmicamente a bajas temperaturas, lo cual indica que el combustible usado por las diferentes ladrilleras del lugar, pudiera estar contaminado con estos compuestos. Lo cual puede considerarse como un indicador de riesgo a la salud de la población de la localidad.

Cuadro 17. Concentraciones de BPC's en las muestras 1 a la 31 de San Nicolás.

Muestra	R <sub>Rel</sub>	C <sub>Rel</sub>	M <sub>Muestra</sub> (g)	C <sub>Muestra</sub> (mg BPC's/Kg)
1	7.41	0.009114685	10.5697	4.31
2	15.66	0.019513994	12.9817	15.03
3	3.28	0.003922053	12.387	3.17
4	109.11	0.137190229	12.74	53.84
5	4.98	0.006061392	12.25	2.47
6	53.49	0.067155562	14.5168	23.13
7	5.33	0.006499181	12.8604	2.53
8	9.74	0.012055045	12.4647	9.67
9	5.48	0.006692955	12.23	2.74
10	2.97	0.003525762	11.99	1.47
11	6.56	0.008046412	13.09	3.07
12	14.82	0.0184541	10.15	9.09
13	11.19	0.013884577	17.98	3.86
14	136.64	0.171868714	16.98	50.60
15	4.65	0.005647099	14.25	1.98
16	4.31	0.005217783	13.91	1.88
17	3.66	0.0043958	18.70	1.18
18	5.46	0.006658052	13.01	2.56
19	8.70	0.010741867	11.60	9.26
20	1.61	0.001819619	13.28	0.69
21	10.33	0.012799556	12.53	5.11
22	3.88	0.004670253	10.06	2.32
23	15.51	0.0193194	17.48	5.52
24	14.68	0.018269649	16.51	5.53
25	4.71	0.005722912	13.46	2.13
26	9.72	0.012025213	9.95	6.04
27	1.15	0.001238293	14.05	0.44
28	4.18	0.005047702	15.83	1.59
29	673.42	0.847848422	11.43	370.76
30	198.38	0.249613111	12.60	99.05
31	12.68	0.015750573	14.34	5.49

Cuadro 18. Concentraciones de BPC's en las muestras 32 a la 49 de San Nicolás.

Muestra	R <sub>Rel</sub>	C <sub>Rel</sub>	M <sub>Muestra</sub> (g)	C <sub>Muestra</sub> (mg BPC's/Kg)
32	7.60	0.009354773	14.31	3.27
33	8.99	0.011105442	14.01	3.96
34	4.60	0.005587015	10.69	2.61
35	2.47	0.002903702	17.60	0.83
36	2.26	0.002630208	11.01	2.39
37	2.31	0.002691841	14.43	0.93
38	2.09	0.002421362	15.22	0.80
39	43.86	0.055028462	10.77	51.08
40	0.37	0.000256028	8.34	0.15
41	20.32	0.025378406	8.39	30.26
42	4.09	0.004940128	12.18	2.03
43	17.23	0.021491476	12.99	16.55
44	2.13	0.002474301	12.19	1.02
45	4.02	0.004852925	15.30	1.59
46	12.10	0.015022027	13.60	11.05
47	287.86	0.362300584	14.39	125.92
48	4222.65	5.317528122	17.52	1517.39
49	30.10	0.037696994	11.80	31.94

Los rangos de concentración de BPC's encontrados en las muestras fueron de 1.02 a 1,517.39 mg/Kg, es importante mencionar que 10 muestras tuvieron valores por debajo de límite de cuantificación del método; de las cuales 2 estuvieron también por debajo del límite de detección del método.

#### VI.2 Distribución de BPC's en la población de San Nicolás

Se procedió a hacer un modelado de la distribución de BPC's en la población de San Nicolás, para esto se usó el programa Surfer versión 9. La interpolación se realizó utilizando el método de Kriging. En la Figura 14 se muestra el mapa obtenido.



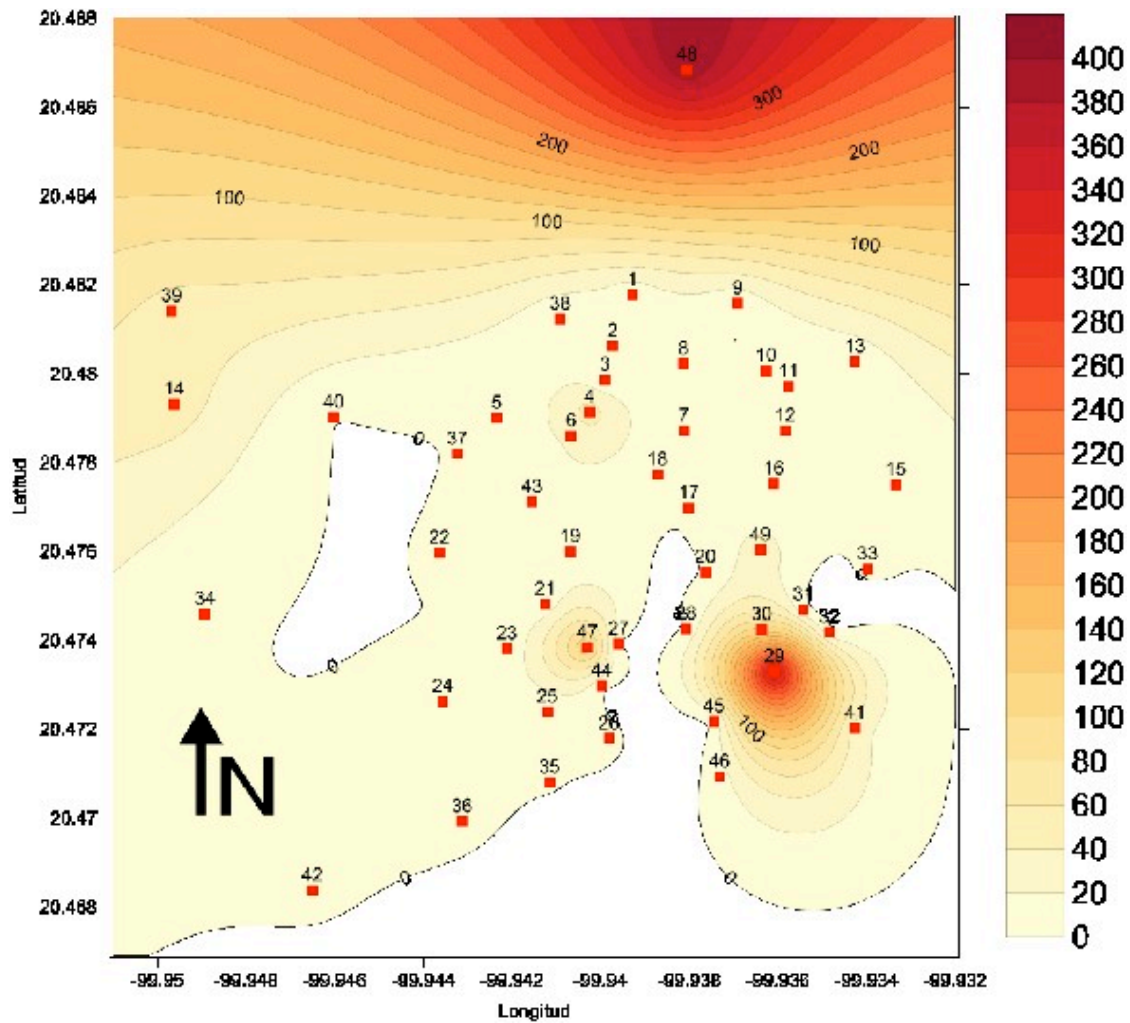


Figura 14. Mapa de modelado de distribución de BPC's en la población de San Nicolás.

Como puede observarse en el mapa prácticamente toda la zona muestra presencia de BPC's, concentrándose principalmente en la parte norte y noreste de la población. Es importante que la concentración de la muestra 48 es tan alto que pudiera influir en los resultados arrojados por el modelo.

### VI.3 Comparación de los datos con la norma NOM-133-SEMARNAT-2000

Las concentraciones de BPC's obtenidas fueron comparadas con los valores de referencia de la NOM-133-SEMARNAT-2000 para suelo agrícola, residencial e

industrial. En el Cuadro 19 se muestra este análisis y en la Figura 15 se muestra el porcentaje de muestras que cumplen cada uno de los usos de suelo.

Cuadro 19. Número de muestras que cumplen con los valores de referencia de la NOM-133

Uso de suelo	Muestras que cumplen	Porcentaje de muestras que cumplen
Agrícola (menor a 0.5 mg BPC's/Kg)	2	4.1
Residencial (entre 0.5 y 5 mg BPC's/Kg)	26	53.1
Industrial (entre 5 y 25 mg BPC's/Kg)	12	24.5
Mayor 25 mg BPC's/Kg	9	18.4

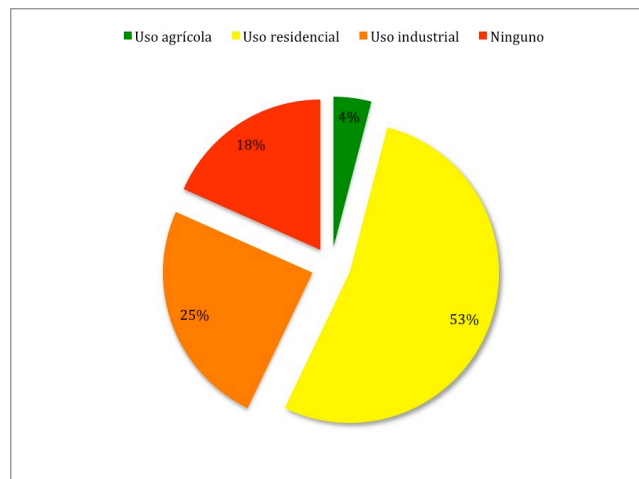


Figura 15. Distribución de muestras que cumplen con los diferentes usos de suelo de la NOM-133.

En los resultados se observa claramente que casi la mitad de los sitios de muestreo no son aptos para vivienda. Siendo esto un claro indicador del riesgo a la

salud que puede existir en los habitantes de esta zona. Para tener un mejor panorama de los puntos de muestreo que cumplen con los diferentes usos de suelo, se preparó un mapa satelital marcando los puntos de muestreo y el límite de uso de suelo con el que cumplen, el mapa se muestra en la Figura 16.

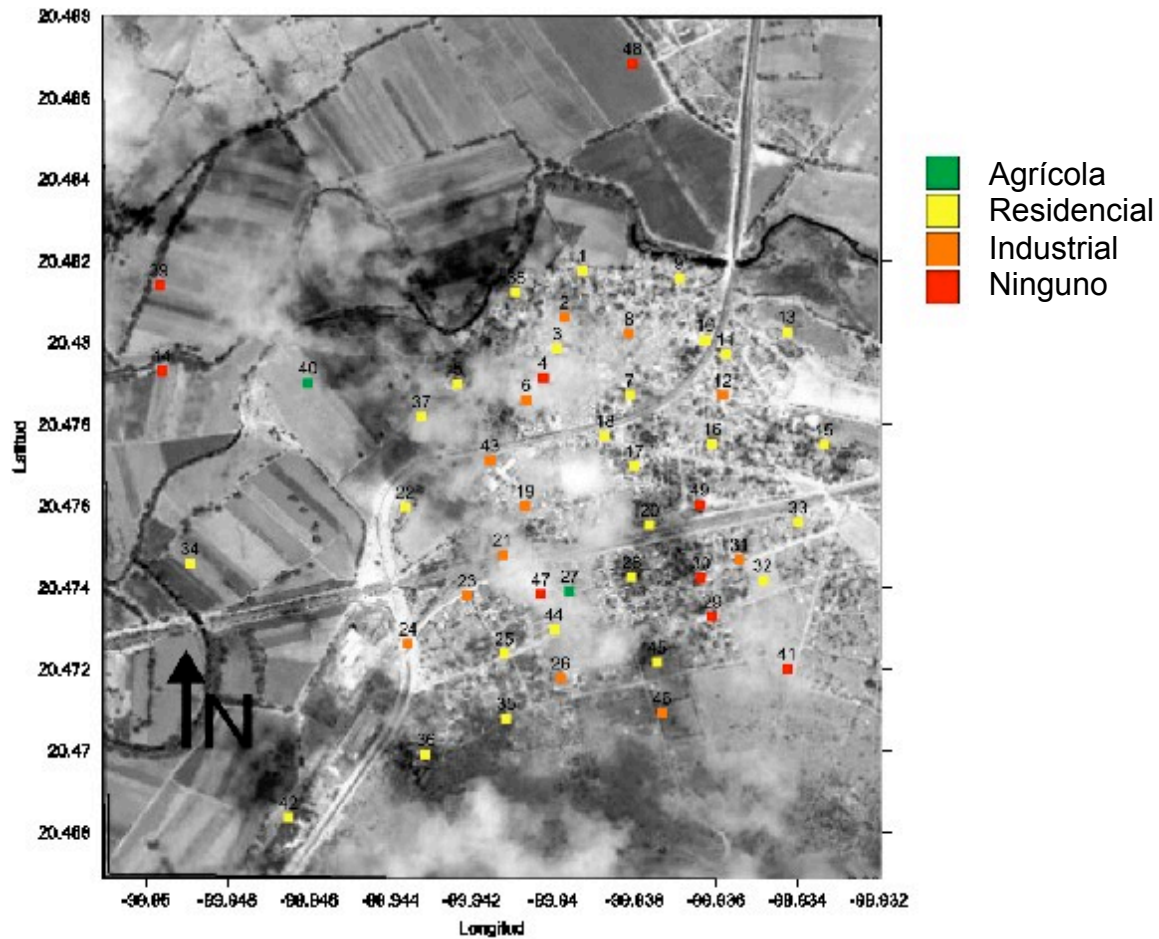


Figura 16. Mapa de los puntos de muestreo con los límites de uso de suelo que cumplen según la NOM-133-SEMARNAT-2000

Esta misma norma establece que, todos aquellos residuos o materiales que contengan una concentración igual o mayor a 50 mg/Kg de BPC's, deberán considerarse como residuo peligroso y ser descontaminados o confinados. En el Cuadro 20 se presentan las muestras que están por encima de este límite.

Cuadro 20. Muestras que deben considerarse como residuo peligroso y su concentración

Muestra	Concentración de BPC's (mg/Kg)
4	53.84
15	50.6
30	370.76
31	99.05
40	51.08
48	125.92
49	1517.39

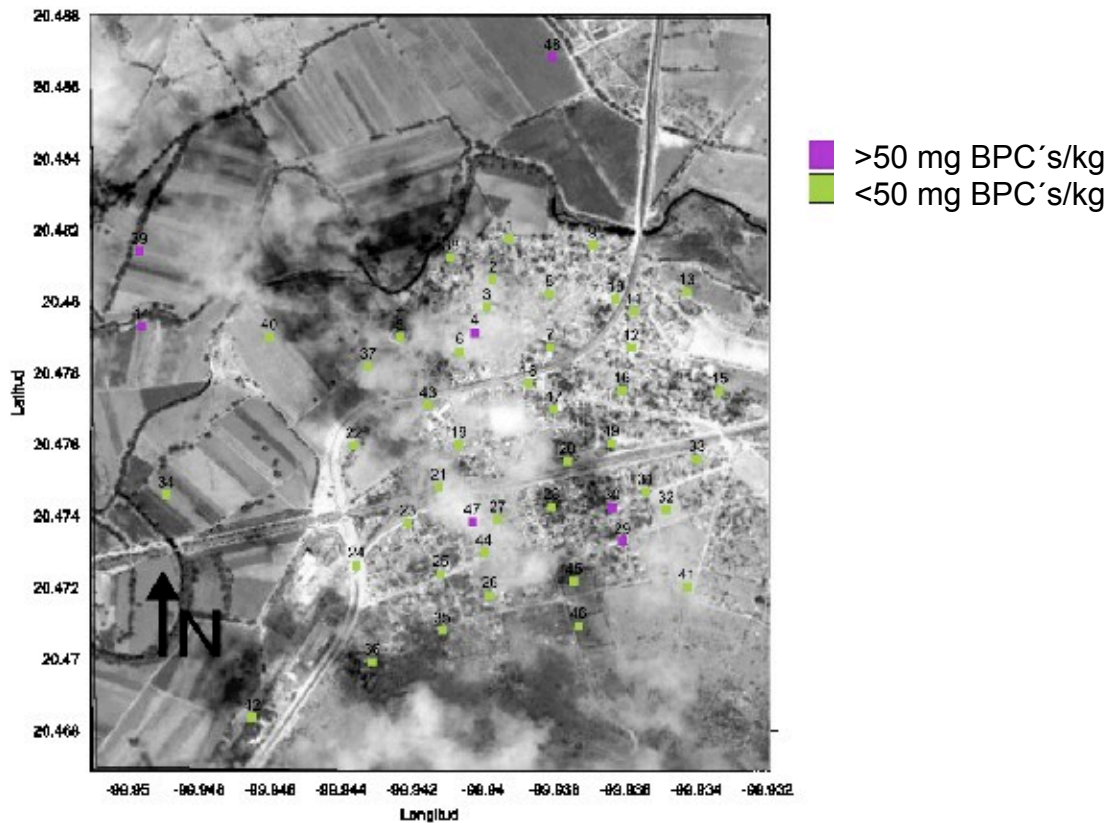


Figura 17. Mapa de los puntos de muestreo que están considerados como residuo peligroso según la NOM-133-SEMARNAT-2000

Como puede observarse en 7 puntos de muestreo se tienen concentraciones equivalentes a las de un residuo peligroso, lo cual equivale a un 14% de los sitios

muestreados en este trabajo. Esto pudiera indicar un grave problema, ya que la misma norma establece que cualquier material o residuo con estas concentraciones debe ser descontaminado o confinado; lo cual en este caso es sumamente difícil de llevar a cabo. En la Figura 17 se marcan los puntos de muestreo que están por encima de este límite.

#### VI.4 Comparación de los datos con otras normas internacionales

Para dar tener un panorama más amplio del posible riesgo a la salud, se decidió comparar los resultados con las normas del Reino Unido y Canadá.

El reporte científico Science Report SC050021/Dioxins SGV, de la Agencia Ambiental del Reino Unido, hace un análisis del potencial de exposición a BPC's, Dioxinas y otros compuestos similares. En este documento se establecen los valores guía para los distintos usos de suelo, en el Cuadro 21 se presentan estos valores así como el número de muestras de San Nicolás que no cumplen con estos valores.

Cuadro 21. Número de muestras que cumplen con los valores de referencia del reporte SC050021/Dioxins SGV

Uso de suelo	Muestras que cumplen	Porcentaje de muestras que cumplen
Agrícola (máximo 0.008 mg BPC's/Kg)	0	0
Residencial (máximo 0.008 mg BPC's/Kg)	0	0
Comercial (máximo 0.24 mg BPC's/Kg)	1	0.5

Como puede observarse solamente la muestra 40, de las 49 tomadas en San Nicolás, cumple con los valores de referencia establecidos por el Reino Unido. En

la Figura 18 se presenta un mapa satelital marcando los puntos de muestreo y los límites para uso de suelo que cumplen con estos valores de referencia.

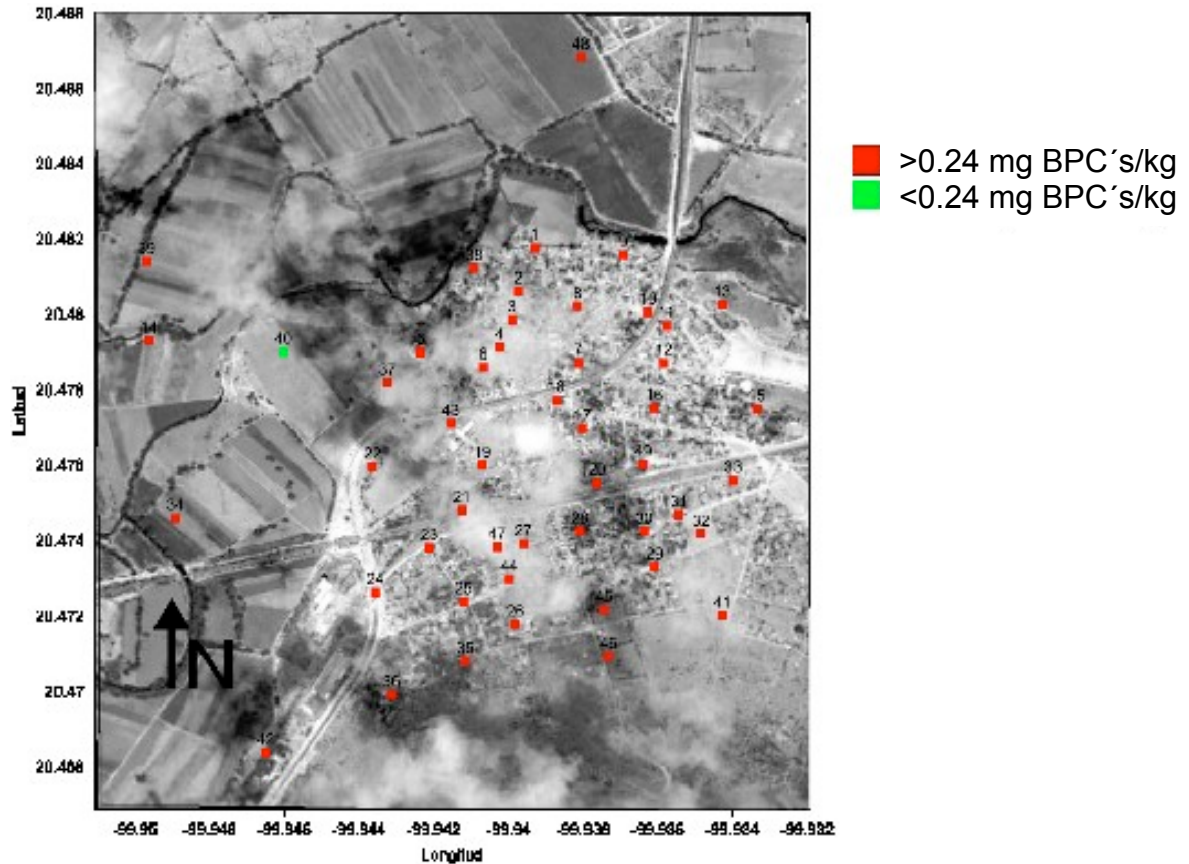


Figura 18. Mapa satelital de los puntos de muestreo que cumplen o no con los valores de referencia del Reino Unido.

En Canadá el Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente (CCME por sus siglas en inglés) emitió, para los BPC's totales, una guía de calidad del suelo para la protección al ambiente y la salud humana. En el Cuadro 22 se presentan las muestras de San Nicolás que cumplen con estos valores.

En la Figura 19 se muestra la distribución porcentual de las muestras que cumplen con los diferentes valores de la guía del CCME.

Cuadro 22. Número de muestras que cumplen con los valores de referencia del CCME

Uso de suelo	Muestras que cumplen	Porcentaje de muestras que cumplen
Agrícola (máximo 0.5 mg BPC's/Kg)	2	4.1
Residencial (máximo 1.3 mg BPC's/Kg)	6	12.2
Comercial o Industrial (máximo 33 mg BPC's/Kg)	34	69.4
Mayor a 33 mg BPC's/Kg	7	14.3

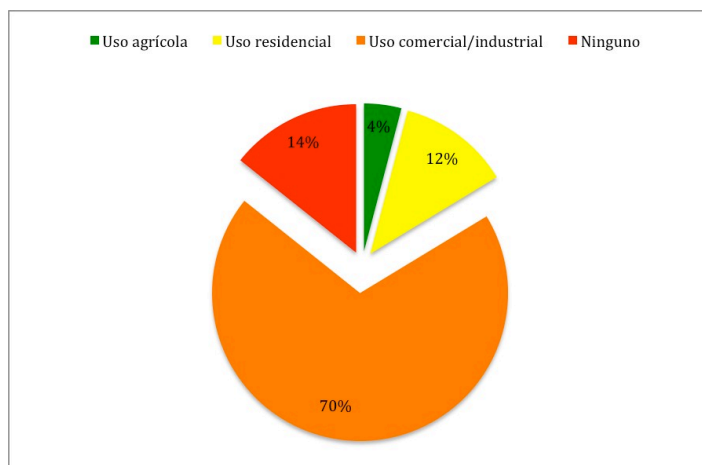


Figura 19. Distribución de muestras que cumplen con los diferentes usos de suelo de la guía del CCME.

Como puede apreciarse, únicamente el 12% de los lugares de muestreo son propicios para uso residencial, de acuerdo a las guías del CCME. Tomando en cuenta que todas las muestras fueron tomadas dentro de la población, esto es un indicador de que la salud de las personas puede estar en riesgo. Además 14% de las muestras tienen concentraciones que están por encima del valor máximo permitido y, por lo tanto, corresponden a suelo contaminado que debe ser

remediado o confinado como residuo peligroso. En la Figura 20 se muestra un mapa satelital con los puntos de muestreo y los usos de suelo con que cumplen.

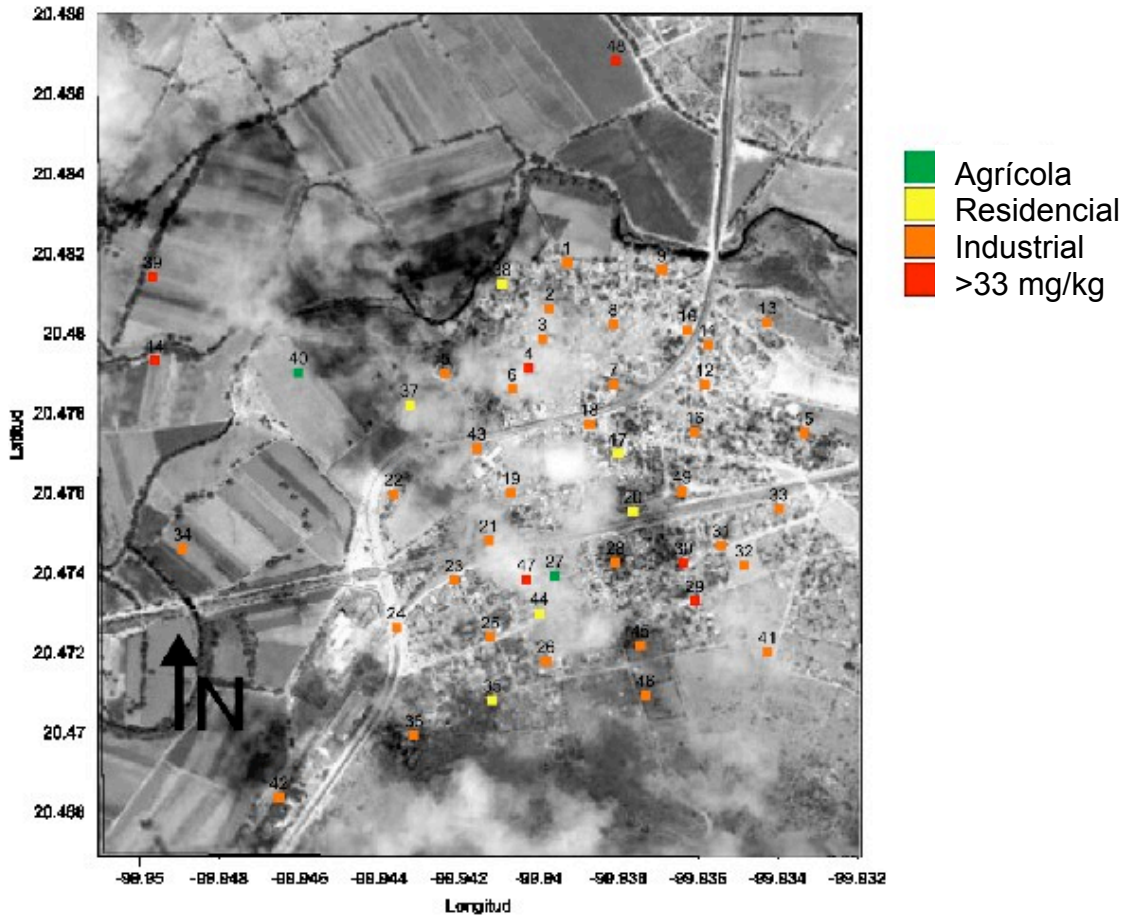


Figura 20. Mapa satelital de los puntos de muestreo y los límites para los diferentes usos de suelo de acuerdo al CCME.

Debido a los daños asociados a la salud por parte de los BPC's, las concentraciones encontradas en el suelo de San Nicolás y su distribución en la comunidad representan un probable riesgo a la salud. Esto ya que los niveles encontrados rebasan los límites establecidos por la Norma Mexicana NOM-133-SEMARNAT-2000, tanto para suelo de uso residencial como industrial, y además un 14% de las muestras está dentro de la categoría de residuo peligroso. Además sólo el 12% cumple con los requisitos para uso residencial, según la guía del CCME y apenas el 0.5% de acuerdo a la agencia ambiental del Reino Unido.



## VII. CONCLUSIONES

Siguiendo la metodología propuesta se lograron cuantificar los BPC's presentes en la comunidad de San Nicolás, utilizando CG/EM. Asimismo se pudo identificar su distribución en la población, como resultado del tipo de combustible usado por la industria ladrillera.

Podemos concluir que el sitio se encuentra contaminado, esto ya que la población es urbana y casi el 50% de los sitios de muestreo no cumplen con los límites establecidos en la NOM-133. Además solo el 25% cumple con el límite máximo permitido para uso de suelo industrial, de acuerdo a la misma norma. Aunado a lo anterior el 14% de las muestras debería considerarse como residuo peligroso y debería establecerse un plan de remediación.

Al comparar los datos obtenidos con los valores de referencia establecidos por la Agencia Ambiental del Reino Unido solo 1 punto de muestreo cumple con el valor para no considerar el sitio como contaminado. Asimismo al comparar con los valores de referencia del Consejo Canadiense de Ministros del Medioambiente, solamente 12% de los puntos de muestreo pueden servir para uso residencial. Esto también muestra que la NOM-133 es mucho más limitada y menos estricta que las normas que se aplican en otros países. También es importante tomar en cuenta que la NOM-133 no contempla ningún riesgo a la salud, ni hace referencia a alguna otra norma mexicana que legisle sobre este tema.

Las condiciones de operación de la industria ladrillera, que debido a los bajos costos y a la baja eficiencia de sus hornos, favorece el uso de combustibles de muy baja calidad que pueden estar contaminados con residuos peligrosos; en este caso claramente se demostró que con BPC's. Esto debería ser investigado por las autoridades tanto de PROFEPA como de SEMARNAT, ya que la disposición clandestina de residuos peligrosos es un delito federal contemplado en la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente así como sus

reglamentos. Además estos combustibles de baja calidad, sumado a la ineficiencia de los hornos utilizados, genera presumiblemente otros compuestos contaminantes tales como hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's).

Todo esto nos permite considerar a San Nicolás como un lugar contaminado y prioritario en la atención de esta problemática, ya que es un lugar donde viven más de 5000 habitantes y que como se ha visto anteriormente los BPC's son compuestos muy persistentes y asociados a graves daños a la salud tales como el cáncer. En esta condición, las autoridades competentes como la SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), la PROFEPA (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente), SEDESU (Secretaría de Desarrollo Sustentable) y SSA (Secretaría de Salud) deben involucrarse, ya que esto no solo es un problema de contaminación, sino un problema social y económico.

Se recomienda realizar análisis biológicos en personas de la población de San Nicolás, esto para determinar si los BPC's están siendo absorbidos y presentan un riesgo a la salud.

Es importante que se lleven a cabo acciones de educación a la población para que conozcan los riesgos a los que están expuestos, así como la forma de minimizarlos. También debe entrenarse al personal de salud de la región para poder identificar la sintomatología de una intoxicación por BPC's, ya que generalmente los síntomas se asocian a enfermedades y no a intoxicaciones.

La industria ladrillera es un pilar económico para esta comunidad, por lo que se debe fomentar la formación de cooperativas, que le permitan a la población establecer la fabricación industrial de ladrillo. Usando para esto hornos de alta eficiencia y gas natural como combustible, esto para disminuir las emisiones y evitar el uso de combustibles de baja calidad y/o adulterados.

## IX. BIBLIOGRAFÍA

**Abad, E., Martínez, K., Caixach, J. y Rivera, J. 2006.** Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. *Chemosphere.*: Vol. 63: 570-580.

**ATSDR.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **2000.** Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs).

**ATSDR.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **2001.** Introduction to Toxicology.

**ASMS.** American Society for Mass Spectrometry. **2001.** What is mass spectrometry?. <http://www.asms.org/whatisms/index.html>.

**Chang, K., Hsieh, K. y Lee, T. 1981.** Immunologic evaluation of patients with polychlorinated biphenyl poisoning: Determination of lymphocyte subpopulations. *Toxicol Appl Pharmacol.* Vol. 61: 58-63.

**Chiu, Y., Li, Q. y Karu, A. 2001.** Selective binding of polychlorinated biphenyl congeners by a monoclonal antibody: analysis by kinetic exclusion fluorescence immunoassay. *Analytical Chemistry.* Vol. 73 No. 22: 5477-5484.

**Conka, K., Drobná, B., Kocan, A. y Petrík, J. 2005.** Simple solid-phase extraction method for determination of polychlorinated biphenyls and selected organochlorine pesticides in human serum. *Journal of Chromatography.* Vol. 1084: 33-38.

**EPA.** Environmental Protection Agency. **2009.** Revisions to the PCB Q and A manual. <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/qacombed.pdf>

**Ettre, L. 1973.** Practical Gas Chromatography. 2a. Ed. Perkin Elmer, Norwalk: 1.

**Fries, L. y Costabeber, I. 2006.** Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by *Staphylococcus xylosus* in liquid media and meat mixture. *Food and chemical toxicology.*: Vol. 44: 847-854.

**Fonnum, F., Mariussen, E. y Reistad, T. 2006.** Molecular Mechanisms Involved in the Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls (pcbs) and Brominated Flame Retardants (bfrs). *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part. A.*: Vol. 69: 21-35.

**Font, M. 2006.** La Espectrometría de Masas. Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica, Universidad de Navarra. [www.unav.es/organica/docencia/espectroscopia\\_d/masas/masas.pdf](http://www.unav.es/organica/docencia/espectroscopia_d/masas/masas.pdf)

**Haddow, J., Palomaki, G., Allan, W., Williams, J., Knight, G., Gagnon, J., O'Heir, Ch., Mitchell, M., Hermos, R., Waisbren, S., Faix, J. y Klein, R. 1999.** Maternal thyroid deficiency during pregnancy and subsequent neuropsychological development of the child. *The New England Journal of Medicine*. Vol. 341(8):549-555

**IUPAC.** International Union of Pure and Applied Chemistry. **1997.** Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules 1997. 3a. Ed. IUPAC, Paris.

**Jonson, B. L., Hicks, H. E., Cibulas, W., Faroon, O., Ashizawa, A. E., De Rosa, C. T., Cogliano, V. y Clark, M.** Public health implications of exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. EUA.

**Jursa, S., Chovancová, J. y Loksa, J. 2006.** Dioxin-like and non-dioxin-like PCBs in human serum of Slovak population. *Chemosphere.*: Vol. 64: 686-691.

**Leães, F., Daniel, A., Mello, G., Battisti, V., Bogusz Jr, S., Emanuelli, T., Lin, Y., Liu, H., Hseu, Z. y Wu, W. 2006.** Study of transportation and distribution of PCBs using an ecologically simulated growth chamber. *Chemosphere.*: Vol. 64: 565-573.

**Lum, M. y Tinker, T. 1997.** Fundamentos de Principios y Prácticas para la Comunicación sobre Riesgos para la Salud. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos.

**Lung, S., Chen, C., Hu, S. y Bau, Y. 2003.** Exposure of Taiwan Residents to Polychlorinated Biphenyl Congeners from Farmed, Ocean-Caught, and Imported Fish. *Environmental Science and Technology.*: Vol. 37 No. 20: 4579.

**Ma, R. y Sassoon, D. A. 2006.** PCBs Exert an Estrogenic Effect through Repression of the Wnt7a Signaling Pathway in the Female Reproductive Tract. *Environmental Health Perspectives*. Vol. 114 No. 6: 898-904.

**Majors, R. E. 1991.** An Overview of Sample Preparation. *LC-GC*. Vol. 9 No. 1.

**McLafferty, F. y Turecek, F. 1993.** Interpretation of Mass Spectra. 4<sup>a</sup> Ed. University Science Books., Sausalito.

**Mc Nair, H. y Miller, J. 1998.** Basic Gas Chromatography. 1<sup>a</sup>. Ed. John Wiley & Sons Inc., New York.

**Mullin, M. D., Pochini, C. M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S. H., Safe, L. M. 1984.** High resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. Environmental Science and Technology.: Vol. 18: 468-476.

**Murray, K., Boyd, R., Eberlin, M., Langley, G., Li, L. y Naito, Y. 2006.** Standard Definitions of Terms Relating to Mass Spectrometry. 3<sup>rd</sup> draft. Internacional Union of Pure and Applied Chemistry.,

**Numata, M., Yarita, T., Aoyagi, Y. y Takatsu, A. 2003.** Microwave-assisted steam distillation for simple determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments. Analytical Chemistry. Vol. 75 No. 6: 1450-1457.

**Peper, M., Klett, M. y Morgenstern, R. 2005.** Neuropsychological Effects of Chronic Low-dose Exposure to Polychlorinated Biphenyls (PCBs): A Cross-sectional Study. Environmental Health: A Global Access Since Source. Vol. 4, No. 22.

**Pop, V., Brouwers, E., Vader, H., Vulsma, T., van Baar, A. y Vijlder, J. 2003.** Maternal hypothyroxinaemia during early pregnancy and subsequent child development: a 3-year follow-up study. Clinical Endocrinology (Oxf). Vol. 59:282–288.

**Punín Crespo, M. O. y Lage Yusty, M. A. 2005.** Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in seaweed samples. Chemosphere. Vol. 59: 1407-1413.

**Rubinson, J. y Rubinson, K. 2000.** Química Analítica Contemporánea. 1<sup>a</sup>. Ed., Pearson Educación, México: 93,94.

**Saifuddin, N. y Chua, K. 2003.** Extraction of Tetrachloroethylene from Weathered Soils: A Comparison between Soxhlet Extraction and Microwave-Assisted Extraction. Malaysian Journal of Chemistry. Vol. 5, No. 1: 30-33

**SEMARNAT.** Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana NOM-133-ECOL-2000, Protección Ambiental – Bifenilos Policlorados (BPC's) – Especificaciones de Manejo.

**Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T. 2001.** Principios de Análisis Instrumental. 5ª. Ed., Mc Graw Hill, México: 730,732.

**Soechitram, S. D., Athanasiadou, M., Hovander, L., Bergman, A. y Sauer, P. 2004.** Fetal exposure to PCBs and their hidroxyated metabolites in a Dutch cohort. Environmental Health Perspectives. Vol. 112 No. 11: 1208-1212.

**Sparkman, D. 2005.** Mass Spectrometry: A primer. Ed. John Wiley and Sons.  
<http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/detail.cda?id=10162&type=EducationFeature&chId=4&page=1>

**Sporring, S., Bowadt, S., Svensmark, B. y Björklund, E. 2005.** Comprehensive comparison of classic Soxhlet extraction with Soxtec extraction, ultrasonication extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil. Journal of Chromatography. Vol. A, No. 1090: 1-9

**Svensson, B., Hallberg, T., Nilsson, A., Schutz, A. y Hagmar, L. 1994.** Parameters of immunological competence in subjects with high consumption of fish contaminated with persistent organochlorine compounds. Int Arch Occup Environmental Health. Vol. 65:351–358.

**Takasuga, T., Senthilkumar, K., Matsumura, T., Shiozaki, K. y Sakai, S. 2006.** Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global comercial PCB formulations by high resolution gas chromatography–high resolution mass spectrometry. Chemosphere.: Vol. 64: 469-484.

**Takser, L., Mergler, D., Baldwin, M., Grosbois, S., Smargiassi, A., Lafond, J. 2005.** Thyroid Hormones in Pregnancy in Relation to Environmental Exposure to Organochlorine Compounds and Mercury. Environmental Health Perspectives.: Vol. 113: 1039-1045.

**Tinker, T. y Silberberg, P. 1997.** Fundamentos de Evaluación para los Programas de Comunicación de Riesgos a la Salud y sus Resultados. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos.

Anexo I  
Capítulo IV del Método  
SW-846 de la Agencia de  
Protección Ambiental  
(EPA)

## CHAPTER FOUR

### ORGANIC ANALYTES

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in this chapter is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

#### 4.1 SAMPLING CONSIDERATIONS

##### 4.1.1 Introduction

Following the initial and critical step of designing a sampling plan (Chapter Nine) is the implementation of that plan such that a representative sample of the solid waste is collected. Once the sample has been collected it must be stored and preserved to maintain the chemical and physical properties that it possessed at the time of collection. The sample type, type of containers and their preparation, possible forms of contamination, and preservation methods are all items which must be thoroughly examined in order to maintain the integrity of the samples. This section highlights considerations which must be addressed in order to maintain a sample's integrity and representativeness. This section is, however, applicable only to trace analyses.

Quality Control (QC) requirements need not be met for all compounds presented in the Table of Analytes for the method in use, rather, the requirements must be met for all compounds reported. A report of non-detect is considered a quantitative report, and must meet all applicable QC requirements for that compound and the method used.

##### 4.1.2 Sample handling and preservation

This section deals separately with volatile and semivolatile organics. Refer to Chapter Two and Table 4-1 of this section for sample containers, sample preservation, and sample holding time information.

##### Volatile organics

Samples that contain analytes that are subject to biological degradation prior to analysis need to be preserved. Samples where aromatic hydrocarbons are target analytes, which are most subject to biological degradation, need to be preserved, unless they are to be analyzed immediately on-site, even if other VOA compound classes are present. Chemical preservation may be inappropriate for highly reactive compounds, e.g., styrene, vinyl chloride, 2-chloroethyl vinyl ether, acrylamide, etc., since it may accelerate loss by polymerization or other rapid chemical reaction. Samples for which chlorinated aliphatic hydrocarbons are the only target analytes generally do not need to be preserved. However, all aqueous samples containing free chlorine must be preserved with a dechlorinating agent in order to prevent formation of trihalomethanes and other possible chemical reactions.



Although VOA samples may be held for up to 7 days unpreserved or 14 days or longer preserved, it is not recommended as good laboratory practice to hold them that long. VOA samples should be run as soon as possible after receipt by the laboratory. Samples containing highly reactive compounds, e.g., styrene, vinyl chloride, 2-chloroethyl vinyl ether, acrylamide, etc., as target analytes should not be preserved and should be analyzed as soon as they are received in the laboratory.

Standard 40-mL glass screw-cap VOA vials with PTFE-lined silicone septa may be used for liquid matrices. Special 40-mL VOA vials for purge-and-trap of solid samples are described in Method 5035. VOA vials for headspace analysis of solid samples are described in Method 5021. Standard 125-mL wide-mouth glass containers may be used for Methods 5031 and 5032 for high concentration samples only. However, the sampling procedures described in Method 5035 may minimize sample preparation analyte loss better than the procedures described in Methods 5031 and 5032. The vials and septa should be washed with soap and water and rinsed with distilled deionized water. After thoroughly cleaning the vials and septa, they should be placed in an oven and dried at 100 °C for approximately one hour.

**NOTE:** Do not heat the septa for extended periods of time (i.e., more than one hour, because the silicone begins to slowly degrade at 105 °C).

When collecting the samples, liquids and solids should be introduced into the vials gently to reduce agitation which might drive off volatile compounds.

In general, liquid samples should be poured into the vial without introducing any air bubbles within the vial as it is being filled. Should bubbling occur as a result of violent pouring, the sample must be poured out and the vial refilled. The vials should be completely filled at the time of sampling, so that when the septum cap is fitted and sealed, and the vial inverted, no headspace is visible. The sample should be hermetically sealed in the vial at the time of sampling, and must not be opened prior to analysis to preserve their integrity.

- Due to differing solubility and diffusion properties of gases in LIQUID matrices at different temperatures, it is possible for the sample to generate some headspace during storage. This headspace will appear in the form of micro bubbles, and should not invalidate a sample for volatiles analysis.
- The presence of a macro bubble in a sample vial generally indicates either improper sampling technique or a source of gas evolution within the sample. The latter case is usually accompanied by a buildup of pressure within the vial, (e.g. carbonate-containing samples preserved with acid). Studies conducted by the USEPA (EMSL-Ci, unpublished data) indicate that "pea-sized" bubbles (i.e., bubbles not exceeding 1/4 inch or 6 mm in diameter) did not adversely affect volatiles data. These bubbles were generally encountered in wastewater samples, which are more susceptible to variations in gas solubility than are groundwater samples.
- Pre-testing of a representative soil or aqueous sample, prior to collection, with acid or bisulfate may show effervescence if carbonaceous materials are present. If bubbling occurs during chemical preservation, an increased potential for loss of volatile constituents exists and samples should therefore be collected without preserving with acid or bisulfate.

Immediately prior to analysis of liquid samples, the aliquot to be analyzed should be taken from the vial using the instructions from the appropriate sample introduction technique:

- For smaller analysis volumes, a gas-tight syringe may be inserted directly through the septum of the vial to withdraw the sample.
- For larger analysis volumes, (e.g. purge-and-trap analyses) the sample may be carefully poured into the syringe barrel. Opening a volatile sample to pour a sample into a syringe destroys the validity of the sample for future analysis. Therefore, if there is only one VOA vial, it is strongly recommended that the analyst fill a second syringe at this time to protect against possible loss of sample integrity. This second sample is maintained only until such time as the analyst has determined that the first sample has been analyzed properly.

If these guidelines are not followed, then the validity of the data generated from the samples may be suspect.

VOA vials for samples with solid or semi-solid matrices (e.g., sludges) should be filled according to the guidance given in the appropriate 5000 series sample introduction method (see Table 4-1) to be used. When 125-mL wide-mouth glass containers are used for high-concentration samples only, the containers should be filled as completely as possible. The 125-mL vials should be tapped slightly as they are filled to try and eliminate as much free air space as possible. A minimum of two vials should also be filled per sample location.

At least two VOA vials should be filled and labeled immediately at the point at which the sample is collected. They should NOT be filled near a running motor or any type of exhaust system because discharged fumes and vapors may contaminate the samples. The two vials from each sampling location should then be sealed in separate plastic bags to prevent cross-contamination between samples, particularly if the sampled waste is suspected of containing high levels of volatile organics. (Activated carbon may also be included in the bags to prevent cross-contamination from highly contaminated samples.) VOA samples may also be contaminated by diffusion of volatile organics through the septum during shipment and storage. To monitor possible contamination, a trip blank prepared from organic-free reagent water (as defined in Chapter One) should be carried throughout the sampling, storage, and shipping process. Reactive compounds such as 2-chloroethyl vinyl ether, vinyl chloride, and styrene can readily be lost under acidic conditions. If these types of compounds are analytes of interest, collect a second set of samples without acid preservatives and analyze as soon as possible.

#### Semivolatile organics (including pesticides, PCBs and herbicides)

Containers used to collect samples for the determination of semivolatile organic compounds should be soap and water washed followed by methanol (or isopropanol) rinsing (see Sec. 4.1.4 for specific instructions on glassware cleaning). The sample containers should be of glass, and have screw-caps with PTFE-lined septa. In situations where PTFE liners are not available, solvent-rinsed aluminum foil may be used as a liner. However, acidic or basic samples may react with the aluminum foil, causing eventual contamination of the sample. Plastic containers or lids may NOT be used for the storage of samples due to the possibility of sample contamination from the phthalate esters and other hydrocarbons within the plastic. Sample containers should be filled with care so as to prevent any portion of the collected sample coming in contact with the sampler's

gloves, thus causing contamination. Samples should not be collected or stored in the presence of exhaust fumes. If the sample comes in contact with the sampler (e.g., if an automatic sampler is used), run organic-free reagent water through the sampler and use as a field blank.

#### 4.1.3 Safety

The methods in this chapter do not address all safety issues associated with their use. The laboratory is responsible for maintaining a safe work environment and a current awareness file of OSHA regulations regarding the safe handling of the chemicals used in these methods. A reference file of material safety data sheets (MSDSs) should be available to all personnel involved in these analyses.

Safety should always be the primary consideration in the collection of samples. A thorough understanding of the waste production process, as well as all of the potential hazards making up the waste, should be investigated whenever possible. The site should be evaluated just prior to sampling to determine additional safety measures. Minimum protection of gloves and safety glasses should be worn to prevent sample contact with the skin and eyes. A respirator should be worn even when working outdoors if organic vapors are present. More hazardous sampling missions may require the use of supplied air and special clothing.

#### 4.1.4 Cleaning of glassware

In the analysis of samples containing components in the parts per billion range, the preparation of scrupulously clean glassware is necessary. Failure to do so can lead to a myriad of problems in the interpretation of the final chromatograms due to the presence of extraneous peaks resulting from contamination. Particular care must be taken with glassware such as Soxhlet extractors, Kuderna-Danish evaporative concentrators, sampling-train components, or any other glassware coming in contact with an extract that will be evaporated to a smaller volume. The process of concentrating the compounds of interest in this operation may similarly concentrate the contaminating substance(s), which distort the results.

The basic cleaning steps are:

1. Removal of surface residuals immediately after use;
2. Hot soak to loosen and float most particulate material;
3. Hot water rinse to flush away floated particulates;
4. Soak with an oxidizing agent to destroy traces of organic compounds;
5. Hot water rinse to flush away materials loosened by the deep penetrant soak;
6. Distilled water rinse to remove metallic deposits from the tap water;
7. Alcohol, e.g., isopropanol or methanol, rinse to flush off any final traces of organic materials and remove the water; and
8. Flushing the item immediately before use with some of the same solvent that will be used in the analysis.

Comments regarding each of the eight fundamental steps are discussed here in the order in which they appeared above:

Step 1: As soon as possible after glassware (i.e., beakers, pipets, flasks, or bottles) has come in contact with sample or standards, the glassware should be flushed with alcohol before it is placed in the hot detergent soak. If this is not done, the soak bath may serve to contaminate all other glassware placed therein.

Step 2: The hot soak consists of a bath of a suitable detergent in water of 50 °C or higher. The detergent, powder or liquid, should be entirely synthetic and not a fatty acid base. There are very few areas of the country where the water hardness is sufficiently low to avoid the formation of some hard-water scum resulting from the reaction between calcium and magnesium salts with a fatty acid soap. This hard-water scum or curd would have an affinity particularly for many chlorinated compounds and, being almost wholly water-insoluble, would deposit on all glassware in the bath in a thin film.

There are many suitable detergents on the wholesale and retail market. Most of the common liquid dishwashing detergents sold at retail are satisfactory but are more expensive than other comparable products sold industrially. Alconox, in powder or tablet form, is manufactured by Alconox, Inc., New York, and is marketed by a number of laboratory supply firms. Sparkleen, another powdered product, is distributed by Fisher Scientific Company.

Step 3: No comments required.

Step 4: **Chromic acid should not be used to clean glassware.** Commercial, non-chromate products (e.g., Nochromix) may be used in place of chromic acid, if adequate cleaning is documented by an analytical quality control program. Chromic acid should also not be used with plastic bottles.

The potential hazards of using chromic-sulfuric acid mixture are great and have been well publicized. There are now commercially available substitutes that possess the advantage of safety in handling. These are biodegradable concentrates with a claimed cleaning strength equal to the chromic acid solution. They are alkaline, equivalent to ca. 0.1 N NaOH upon dilution, and are claimed to remove dried blood, silicone greases, distillation residues, insoluble organic residues, etc. They are further claimed to remove radioactive traces and will not attack glass or exert a corrosive effect on skin or clothing. One such product is "Chem Solv 2157," manufactured by Mallinckrodt and available through laboratory supply firms. Another comparable product is "Detex," a product of Borer-Chemie, Solothurn, Switzerland. Other similarly effective products are Nochromix (Godax Laboratories) and Contrad 70 (Decon Labs).

Steps 5, 6, and 7: No comments required.

Step 8: There is always a possibility that between the time of washing and the next use, the glassware could pick up some contamination from either the air or direct contact. To prevent this, it is good practice to flush the item immediately before use with some of the same solvent that will be used in the analysis.

The drying and storage of the cleaned glassware is of critical importance to prevent the beneficial effects of the scrupulous cleaning from being nullified. Pegboard drying is not recommended. It is recommended that laboratory glassware and equipment be dried at 100 °C. Under no circumstances should such small items be left in the open without protective covering. The dust cloud raised by the daily sweeping of the laboratory floor can most effectively recontaminate the clean glassware.

As an alternate to solvent rinsing, the glassware can be heated to a minimum of 300 °C to vaporize any organics. Do not use this high temperature treatment on volumetric glassware, glassware with ground glass joints, or sintered glassware.

#### 4.1.5 High concentration samples

Cross contamination of trace concentration samples may occur when prepared in the same laboratory with high concentration samples. Ideally, if both type samples are being handled, a laboratory and glassware dedicated solely to the preparation of high concentration samples would be available for this purpose. If this is not feasible, as a minimum when preparing high concentration samples, disposable glassware should be used or, at least, glassware dedicated entirely to the high concentration samples. Avoid cleaning glassware used for both trace and high concentration samples in the same area.

TABLE 4-1  
 RECOMMENDED SAMPLE CONTAINERS, PRESERVATION TECHNIQUES, AND HOLDING TIMES<sup>a</sup>  
 (Note: Footnotes are located on the last page of the table.)

VOLATILE ORGANICS			
Sample Matrix	Container	Preservative <sup>1</sup>	Holding Time <sup>1</sup>
Concentrated waste samples	Method 5035: See the method. Method 5021: See the method. Methods 5031 and 5032: See the methods. Use PTFE-lined lids for all procedures.	Cool to $\leq 6$ °C.	14 days
Aqueous samples with no residual chlorine present	Methods 5030, 5031, and 5032: 2 x 40-mL vials with PTFE-lined septum caps	Cool to $\leq 6$ °C and adjust pH to less than 2 with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, or solid NaHSO <sub>4</sub>  <i>If carbonaceous materials are present, or if MTBE and other fuel oxygenate ethers are present and a high temperature sample preparative method is to be used, do not acid preserve the samples.</i>  <i>If vinyl chloride, styrene, or 2-chloroethyl vinyl ether are analytes of interest, collect a second set of samples without acid preservatives and analyze as soon as possible.</i>	14 days  7 days  7 days

VOLATILE ORGANICS (continued)

Sample Matrix	Container	Preservative <sup>1</sup>	Holding Time <sup>1</sup>
Aqueous samples WITH residual chlorine present	Methods 5030, 5031, and 5032: 2 x 40-mL vials with PTFE-lined septum caps	Collect sample in a 125-mL container which has been pre-preserved with 4 drops of 10% sodium thiosulfate solution. Gently swirl to mix sample and transfer to a 40-mL VOA vial. Cool to $\leq 6$ °C and adjust pH to less than 2 with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, or solid NaHSO <sub>4</sub> .	14 days
		<i>If carbonaceous materials are present, or if MTBE and other fuel oxygenate ethers are present and a high temperature sample preparative method is to be used, do not acid preserve the samples.</i>	7 days
		<i>If vinyl chloride, styrene, or 2-chloroethyl vinyl ether are analytes of interest, collect a second set of samples without acid preservatives and analyze as soon as possible.</i>	7 days
Acrolein and acrylonitrile in aqueous samples	Methods 5030, 5031, and 5032: 2 x 40-mL vials with PTFE-lined septum caps	Adjust to pH 4-5. Cool to $\leq 6$ °C.  <i>These compounds are highly reactive and should be analyzed as soon as possible.</i>	7 days
Solid samples (e.g. soils, sediments, sludges, ash)	Method 5035: See the method. Method 5021: See the method. Methods 5031 and 5032: See the methods.	See the individual methods.	14 days
		<i>If vinyl chloride, styrene, or 2-chloroethyl vinyl ether are analytes of interest, collect a second set of samples without acid preservatives and analyze as soon as possible.</i>	7 days

TABLE 4-1 (Continued)

SEMIVOLATILE ORGANICS/ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND HERBICIDES			
Sample Matrix	Container	Preservative <sup>1</sup>	Holding Time <sup>1</sup>
Concentrated waste samples	125-mL wide-mouth glass with PTFE-lined lid	None	Samples extracted within 14 days and extracts analyzed within 40 days following extraction.
Aqueous samples with no residual chlorine present	4 x 1-L amber glass container with PTFE-lined lid, or other size, as appropriate, to allow use of entire sample for analysis.	Cool to $\leq 6$ °C.	Samples extracted within 7 days and extracts analyzed within 40 days following extraction.



TABLE 4-1 (Continued)

SEMIVOLATILE ORGANICS/ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND HERBICIDES (continued)			
Sample Matrix	Container	Preservative <sup>1</sup>	Holding Time <sup>2</sup>
Aqueous samples WITH residual chlorine present	4 x 1-L amber glass container with PTFE-lined lid, or other size, as appropriate, to allow use of entire sample for analysis.	Add 3-mL 10% sodium thiosulfate solution per gallon (or 0.008%). Addition of sodium thiosulfate solution to sample container may be performed in the laboratory prior to field use. Cool to $\leq 6$ °C.	Samples extracted within 7 days and extracts analyzed within 40 days following extraction.
Solid samples (e.g. soils, sediments, sludges, ash)	250-mL wide-mouth glass container with PTFE-lined lid	Cool to $\leq 6$ °C.	Samples extracted within 14 days and extracts analyzed within 40 days following extraction.
POLYCHLORINATED BIPHENYLS, POLYCHLORINATED DIBENZO- <i>p</i> -DIOXINS, AND POLYCHLORINATED DIBENZOFURANS			
Sample Matrix	Container	Preservative <sup>1</sup>	Holding Time <sup>2</sup>
Concentrated waste samples	125-mL wide-mouth glass with PTFE-lined lid	None	None
Aqueous samples with no residual chlorine present	4 x 1-L amber glass container with PTFE-lined lid, or other size, as appropriate, to allow use of entire sample for analysis.	Cool to $\leq 6$ °C.	None

TABLE 4-1 (Continued)

POLYCHLORINATED BIPHENYLS, POLYCHLORINATED DIBENZO- <i>p</i> -DIOXINS, AND POLYCHLORINATED DIBENZOFURANS (continued)			
Sample Matrix	Container	Preservative <sup>1</sup>	Holding Time <sup>2</sup>
Aqueous samples WITH residual chlorine present	4 x 1-L amber glass container with PTFE-lined lid, or other size, as appropriate, to allow use of entire sample for analysis.	Add 3-mL 10% sodium thiosulfate solution per gallon (or 0.008%). Addition of sodium thiosulfate solution to sample container may be performed in the laboratory prior to field use.  Cool to ≤6 °C	None
Solid samples (e.g. soils, sediments, sludges, ash)	250-mL wide-mouth glass container with PTFE-lined lid.	Cool to ≤6 °C.	None

<sup>a</sup> The information presented in this table does not represent EPA requirements, but rather it is intended solely as guidance. Selection of containers, preservation techniques and applicable holding times should be based on the stated project-specific data quality objectives.

<sup>1</sup> The exact sample, extract, and standard storage temperature should be based on project-specific requirements and/or manufacturer's recommendations for commercially available standards. Furthermore, alternative storage temperatures may be appropriate based on demonstrated analyte stability in a given matrix, provided the stated data quality objectives for a project-specific application are still attainable.

<sup>2</sup> A longer holding time may be appropriate if it can be demonstrated that the reported analyte concentrations are not adversely affected from preservation, storage and analyses performed outside the recommended holding times.

## 4.2 SAMPLE PREPARATION METHODS

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

### 4.2.1 Extractions and preparations

The following methods are included in this section:

<b>Method 3500C:</b>	Organic Extraction and Sample Preparation
<b>Method 3510C:</b>	Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction
<b>Method 3520C:</b>	Continuous Liquid-Liquid Extraction
<b>Method 3535A:</b>	Solid-Phase Extraction (SPE)
<b>Method 3540C:</b>	Soxhlet Extraction
<b>Method 3541:</b>	Automated Soxhlet Extraction
<b>Method 3542:</b>	Extraction of Semivolatile Analytes Collected Using Method 0010 (Modified Method 5 Sampling Train)
<b>Method 3545A:</b>	Pressurized Fluid Extraction (PFE)
<b>Method 3546:</b>	Microwave Extraction
<b>Method 3550C:</b>	Ultrasonic Extraction
<b>Method 3560:</b>	Supercritical Fluid Extraction of Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons
<b>Method 3561:</b>	Supercritical Fluid Extraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
<b>Method 3562:</b>	Supercritical Fluid Extraction of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides
<b>Method 3580A:</b>	Waste Dilution
<b>Method 3585:</b>	Waste Dilution for Volatile Organics
<b>Method 5000:</b>	Sample Preparation for Volatile Organic Compounds
<b>Method 5021:</b>	Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis
<b>Method 5030B:</b>	Purge-and-Trap for Aqueous Samples
<b>Method 5031:</b>	Volatile, Nonpurgeable, Water-Soluble Compounds by Azeotropic Distillation
<b>Method 5032:</b>	Volatile Organic Compounds by Vacuum Distillation
<b>Method 5035:</b>	Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples
<b>Method 5041A:</b>	Analysis for Desorption of Sorbent Cartridges from Volatile Organic Sampling Train (VOST)

## 4.2 Sample preparation methods

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

### 4.2.2 Cleanup

The following methods are included in this section:

<b>Method 3600C:</b>	Cleanup
<b>Method 3610B:</b>	Alumina Cleanup
<b>Method 3611B:</b>	Alumina Column Cleanup and Separation of Petroleum Wastes
<b>Method 3620C:</b>	Florisil Cleanup
<b>Method 3630C:</b>	Silica Gel Cleanup
<b>Method 3640A:</b>	Gel-Permeation Cleanup
<b>Method 3650B:</b>	Acid-Base Partition Cleanup
<b>Method 3660B:</b>	Sulfur Cleanup
<b>Method 3665A:</b>	Sulfuric Acid/Permanganate Cleanup

## 4.3 DETERMINATION OF ORGANIC ANALYTES

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

### 4.3.1 Gas chromatographic methods

The following methods are included in this section:

<b>Method 8000B:</b>	Determinative Chromatographic Separations
<b>Method 8011:</b>	1,2-Dibromoethane and 1,2-Dibromo-3-chloropropane by Microextraction and Gas Chromatography
<b>Method 8015C:</b>	Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography
<b>Method 8021B:</b>	Aromatic and Halogenated Volatiles by Gas Chromatography Using Photoionization and/or Electrolytic Conductivity Detectors
<b>Method 8031:</b>	Acrylonitrile by Gas Chromatography
<b>Method 8032A:</b>	Acrylamide by Gas Chromatography
<b>Method 8033:</b>	Acetonitrile by Gas Chromatography with Nitrogen-Phosphorus Detection
<b>Method 8041A:</b>	Phenols by Gas Chromatography
<b>Method 8061A:</b>	Phthalate Esters by Gas Chromatography with Electron Capture Detection (GC/ECD)
<b>Method 8070A:</b>	Nitrosamines by Gas Chromatography
<b>Method 8081B:</b>	Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography
<b>Method 8082A:</b>	Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography
<b>Method 8085:</b>	Compound-independent Elemental Quantitation of Pesticides by Gas Chromatography with Atomic Emission Detection (GC/AED)
<b>Method 8091:</b>	Nitroaromatics and Cyclic Ketones by Gas Chromatography
<b>Method 8095:</b>	Explosives by Gas Chromatography
<b>Method 8100:</b>	Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
<b>Method 8111:</b>	Haloethers by Gas Chromatography
<b>Method 8121:</b>	Chlorinated Hydrocarbons by Gas Chromatography: Capillary Column Technique
<b>Method 8131:</b>	Aniline and Selected Derivatives by Gas Chromatography
<b>Method 8141B:</b>	Organophosphorus Compounds by Gas Chromatography
<b>Method 8151A:</b>	Chlorinated Herbicides by GC Using Methylation or Pentafluorobenzoylation Derivatization

#### 4.3.2 Gas chromatographic/mass spectrometric methods

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

The following methods are included in this section:

**Method 8260B:** Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

**Method 8261:** Volatile Organic Compounds by Vacuum Distillation in Combination with Gas Chromatography/Mass Spectrometry (VD/GC/MS)

**Method 8270D:** Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

**Method 8275A:** Semivolatile Organic Compounds (PAHs and PCBs) in Soils/Sludges and Solid Wastes Using Thermal Extraction/Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TE/GC/MS)

**Method 8280B:** Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS)

**Method 8290A:** Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)

**Appendix A:** Procedures for the Collection, Handling, Analysis, and Reporting of Wipe Tests Performed within the Laboratory

### 4.3.3 High performance liquid chromatographic methods

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

The following methods are included in this section:

- Method 8310:** Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
- Method 8315A:** Determination of Carbonyl Compounds by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- Appendix A:** Recrystallization of 2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH)
- Method 8316:** Acrylamide, Acrylonitrile and Acrolein by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- Method 8318A:** *N*-Methylcarbamates by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- Method 8321B:** Solvent-Extractable Nonvolatile Compounds by High-Performance Liquid Chromatography/Thermospray/Mass Spectrometry (HPLC/TS/MS) or Ultraviolet (UV) Detection
- Method 8325:** Solvent Extractable Nonvolatile Compounds by High Performance Liquid Chromatography/Particle Beam/Mass Spectrometry (HPLC/PB/MS)
- Method 8330A:** Nitroaromatics and Nitramines by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- Method 8331:** Tetrazene by Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- Method 8332:** Nitroglycerine by High Performance Liquid Chromatography

#### 4.3.4 Infrared methods

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

The following methods are included in this section:

- Method 8410:** Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared (GC/FT-IR) Spectrometry for Semivolatile Organics: Capillary Column
- Method 8430:** Analysis of Bis(2-chloroethyl) Ether and Hydrolysis Products by Direct Aqueous Injection GC/FT-IR
- Method 8440:** Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons by Infrared Spectrophotometry



#### 4.3.5 Miscellaneous spectrometric methods

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

The following method is included in this section:

**Method 8520:** Continuous Measurement of Formaldehyde in Ambient Air

#### 4.4 IMMUNOASSAY METHODS

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

The following methods are included in this section:

<b>Method 4000:</b>	Immunoassay
<b>Method 4010A:</b>	Screening for Pentachlorophenol by Immunoassay
<b>Method 4015:</b>	Screening for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Immunoassay
<b>Method 4020:</b>	Screening for Polychlorinated Biphenyls by Immunoassay
<b>Method 4030:</b>	Soil Screening for Petroleum Hydrocarbons by Immunoassay
<b>Method 4035:</b>	Soil Screening for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Immunoassay
<b>Method 4040:</b>	Soil Screening for Toxaphene by Immunoassay
<b>Method 4041:</b>	Soil Screening for Chlordane by Immunoassay
<b>Method 4042:</b>	Soil Screening for DDT by Immunoassay
<b>Method 4050:</b>	TNT Explosives in Soil by Immunoassay
<b>Method 4051:</b>	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in Soil by Immunoassay
<b>Method 4425:</b>	Screening Extracts of Environmental Samples for Planar Organic Compounds (PAHs, PCBs, PCDDs/PCDFs) by a Reporter Gene on a Human Cell Line
<b>Method 4670:</b>	Triazine Herbicides as Atrazine in Water by Quantitative Immunoassay

#### 4.5 MISCELLANEOUS SCREENING METHODS

Prior to employing the methods in this chapter, analysts are advised to consult the disclaimer statement at the front of this manual and the information in Chapter Two for guidance on the allowed flexibility in the choice of apparatus, reagents, and supplies. In addition, unless specified in a regulation, the use of SW-846 methods is not mandatory in response to Federal testing requirements. The information contained in each procedure is provided by EPA as guidance to be used by the analyst and the regulated community in making judgements necessary to meet the data quality objectives or needs for the intended use of the data.

The following methods are included in this section:

<b>Method 3815:</b>	Screening Solid Samples for Volatile Organics
<b>Method 3820:</b>	Hexadecane Extraction and Screening of Purgeable Organics
<b>Method 8510:</b>	Colorimetric Screening Procedure for RDX and HMX in Soil
<b>Method 8515:</b>	Colorimetric Screening Method for Trinitrotoluene (TNT) in Soil
<b>Method 8535:</b>	Screening Procedure for Total Volatile Organic Halides in Water
<b>Method 8540:</b>	Pentachlorophenol by UV-Induced Colorimetry
<b>Method 9074:</b>	Turbidimetric Screening Method for Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons in Soil
<b>Method 9078:</b>	Screening Test Method for Polychlorinated Biphenyls in Soil
<b>Method 9079:</b>	Screening Test Method for Polychlorinated Biphenyls in Transformer Oil

# Anexo II

## Cadena de custodia

Cadena de Custodia												
Num. Proy.	Nombre del Proyecto					No. De contenedores						
Nombre y firma del muestreador												
Fecha	Hora	Matriz	Simple	Compuesta	Identificador de la muestra	Comentarios						
Entregado por: (firma)			Fecha / Hora	Recibido por: (firma)			Entregado por: (firma)		Fecha/Hora	Recibido por: (firma)		
Entregado por: (firma)			Fecha / Hora	Recibido por: (firma)			Entregado por: (firma)		Fecha/Hora	Recibido por: (firma)		
Recibido en el laboratorio por: (firma)			Fecha / Hora	¿Sellos intactos? (si/no)		Temp.	Condiciones/Comentarios:					