



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE DIOXINAS, FURANOS Y BIFENILOS
POLICLORADOS EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE QUERÉTARO
UTILIZANDO METODOLOGÍA RECOMBINANTE**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

I.Q. CYNTHIA MARCELA CEDILLO REBOLLOSO

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, FEBRERO 2007.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
Facultad de Química
Maestría en Ciencias Ambientales

DETERMINACIÓN DE DIOXINAS, FURANOS Y BIFENILOS
POLICLORADOS EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE QUERÉTARO
UTILIZANDO METODOLOGÍA RECOMBINANTE

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta:

I.Q. Cynthia Marcela Cedillo Reboloso

Dirigido por:

Dr. Miguel Ángel Rea López

SINODALES

Dr. Miguel Angel Rea López
Presidente

M en C. Antonio Aranda Regalado
Secretario

M en C. Salvador Lecona Uribe
Vocal

M en C. Gustavo Pedraza Aboytes
Suplente

Dra. Maricela González Leal
Suplente

Q.B. Magali Elizabeth Aguilar Ortiz
Director de la Facultad

Firma

Firma

Firma

Firma

Firma

Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval
Director de Investigación y Posgrado

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Toxicología Ambiental del Centro de Estudios Académicos sobre Contaminación Ambiental (CEACA) de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Rea López.

RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos halogenados (HAH) son un grupo de compuestos químicos importantes desde el punto de vista toxicológico y ambiental, son altamente persistentes en el ambiente y su elevada lipofilicidad promueve su bioacumulación y biomagnificación. Los HAH incluyen dibenzodioxinas policloradas, dibenzofuranos policlorados y bifenilos policlorados. Entre los HAH, la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) es la especie más tóxica y es considerada el compuesto sintético más tóxico creado por el hombre. El TCDD produce varios efectos incluyendo cloracné, disrupción endocrina, inmunosupresión, promoción de tumores y letalidad, entre otros. Los efectos de los HAH están mediados por un receptor citosólico, el receptor de hidrocarburos aromáticos (AhR), que a su vez es un factor de transcripción. La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de alta resolución es la técnica estándar para la determinación de dioxinas, pero su elevado costo limita su aplicabilidad. Una estrategia alternativa emplea líneas celulares recombinantes responsivas a HAH. Aquí se empleó el método CALUX (Chemically Activated Luciferase Assay) para determinar la presencia de dioxinas/furanos y bifenilos policlorados en partículas suspendidas totales (PST) recolectadas en la ciudad de Querétaro y se determinó la dirección y velocidad de los vientos dominantes (2002-2005) para estimar la dirección de dispersión de contaminantes. A pesar de que la calidad del aire en la ciudad de Querétaro (estimada por la concentración de PST) está dentro de los límites recomendados, los resultados indicaron la presencia de dioxinas/furanos y bifenilos policlorados en las PST recolectadas y que esos compuestos son probablemente de origen industrial. En el valle de la Ciudad de Querétaro, los vientos dominantes se originan en el NE-SO, excepto en invierno donde se originan en el NO y en el SE. Esos resultados sugieren que la población de la Ciudad de Querétaro puede estar expuesta a HAH.

Palabras clave: partículas suspendidas totales, hidrocarburos aromáticos halogenados, dibenzodioxinas policloradas, TCDD, CALUX.

SUMMARY

Halogenated aromatic hydrocarbons (HAH) are a group of chemicals of toxicological and environmental importance, they are highly persistent and their lipophilicity facilitates bioaccumulation and biomagnification. HAH include polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls. Among HAH, 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) is the most toxic chemical species and it is considered the most toxic manmade compound. TCDD produces several effects including chloracne, endocrine disruption, immunosuppression, tumor promotion and lethality, among others. Effects of HAH are mediated through a cytosolic receptor, the aromatic hydrocarbon receptor (AhR) which is a transcription factor. Gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry is the gold standard to determine dioxins, but its use is limited due to high costs of the analysis. A cheaper alternative includes the use of recombinant cell lines responsive to HAH. In this study we used the CALUX assay (Chemically Activated Luciferase Assay) to determine the presence of dioxins/furans and PCBs on total suspended particles (TSP) collected from Querétaro City and the dominant wind direction speed (2002-2005) to estimate the direction of pollutant dispersion. Although the air quality of Querétaro (estimated by the TSP concentration) is within the recommended limit, the results indicate the presence of dioxins/furans and PCBs associated with the airborne particles and that these compounds are probably from industrial origin. In the Querétaro City valley dominant winds originate in the NE-SW, except on winter when they originate in the NW and SE. These results suggest that Querétaro City's population might be exposed to HAH.

Key words: total suspended particles, halogenated aromatic hydrocarbons, polychlorinated dibenzodioxins, TCDD, CALUX.

DEDICATORIAS

A Dios por darme fortaleza, salud y entereza, a quien le agradezco sus bendiciones y por ser mi gran amigo.

A mis padres Juan y Rosy, quienes me dieron la vida y que siempre juntos me enseñaron los valores más sublimes que rigen mi camino, el amor, la bondad, el apoyo a cada momento, son mi impulso para ser mejor y mi modelo a seguir. Les agradezco todo. Los quiero mucho.

A la memoria de mi padre, que junto a Dios me impulsa y está siempre presente en mi vida, por su amor, por ser un gran ejemplo de padre y persona, por inculcarme la motivación de perseguir mis sueños, y ser a quien le dedico todos mis logros.

A mi mamá, por su gran amor, su fortaleza, por ser a quien admiro, por apoyarme en mis metas estando yo lejos, por ser el mejor ejemplo de madre y una excelente persona, por enseñarme la alegría y sencillez, por ser mi gran amiga y le dedico todos mis logros.

A mis hermanas Gaby y Lyz, que me han enseñado a disfrutar y compartir la alegría de la vida, son mi impulso también, que aún estando yo lejos me han apoyado y dado su amor, además son mis mejores amigas y les dedico este trabajo. Las quiero mucho.

A mi abuelita Celia y a mi tía Martha, quienes siempre me han mostrado su gran amor y su apoyo incondicional, se han preocupado por mí y me han regalado sus bendiciones, son grandes personas. Las quiero mucho.

A las familias Cedillo y Reboloso por todo su respaldo y sus buenos deseos.

A José, esa persona tan especial para mí, por mostrarme su amor, su ayuda, por ser parte importante de mí, por escucharme y aconsejarme, por compartir grandes momentos y por su grata compañía.

A Joel, porque ha sido mi gran amigo, por sus consejos, por compartir juntos muchas experiencias, por su valiosa amistad, y por estar siempre ahí.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Querétaro, por recibirme y acogerme durante 3 años saciando mi inquietud de sabiduría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo otorgado para que estudiantes foráneos como yo sigamos adquiriendo conocimientos y por su fomento a la investigación que contribuye al crecimiento científico del país.

Al Centro de Estudios Académicos sobre Contaminación Ambiental por permitirme realizar el presente proyecto en sus instalaciones.

Al Dr. Miguel Rea por su acertada asesoría en la realización de este proyecto, por sus consejos, su ayuda y por su aportación para cumplir una de mis mayores metas.

Al Dr. Guillermo Cabrera, Mtro. Marco A. Carrillo y al M en C. Salvador Lecona por su valiosa ayuda.

Al I.Q.M. Humberto Meraz por su apreciable ayuda en la obtención de muestras de PSTs, por su apoyo, sus consejos y su valiosa amistad.

A todos los maestros que nos impartieron clase en la Maestría en Ciencias Ambientales por transmitirnos las herramientas necesarias para construir un futuro de grandeza científica, así como también a les agradezco sinceramente a cada uno de los sinodales.

A mis amigos del Instituto Tecnológico de la Laguna por compartir tanto a lo largo de varios años; a Samuel, Pablo, Alejandro, Andrés y Oswaldo, a mis amigos del Tercer Verano de la Ingeniería, a mis amigos de la Facultad de Química de la UAQ Beto M, Ana Luz, Isabel, Raquel, Gloria, Eliseo, Agustín, Lety Mancilla y a mis nuevos amigos Ana y Beto, a todos ellos los agradezco por compartirme su amistad.

A mis compañeros de la Generación 2003-2005 de la Maestría en Ciencias Ambientales por convertirse además en mis amigos.

A la M en C. Eustolia Rodríguez y al M en C. Miguel Rico por su apoyo constante.

Al Institute for the University of California for Mexico and the United States (UC-MEXUS), especialmente al Dr. David Baston y al Dr. Michael Denison.

INDICE

RESUMEN.....	i
SUMMARY.....	ii
DEDICATORIAS.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
INDICE.....	v
INDICE DE CUADROS.....	vii
INDICE DE FIGURAS.....	viii
ABREVIATURAS.....	x
I. INTRODUCCION	1
II. REVISION DE LITERATURA	4
2.1 Hidrocarburos Aromáticos Halogenados	4
2.2 ¿Porqué las dioxinas son un problema?.....	7
2.3 Destino ambiental.....	7
2.4 Fuentes de dioxinas.....	9
2.4.1 Procesos de combustión.....	9
2.4.1.1 Incineradoras.....	9
2.4.1.2 Combustibles de automóviles.....	10
2.4.1.3 Combustión.....	10
2.4.2 Fuentes Industriales.....	11
2.4.2.1 Fabricación de papel.....	11
2.4.2.2 Industria química.....	11
2.4.2.3 Procesos metalúrgicos.....	12
2.5. Exposición a Dioxinas.....	13
2.5.1 Medios Ambientales	13
2.5.2 Alimentos	13
2.5.3 Dioxinas presentes en sangre, suero y leche materna	14
2.6 Mecanismo de Acción de las Dioxinas	15
2.7 Toxicidad de las dioxinas.....	17
2.7.1 Efectos en humanos	17
2.7.2 TCDD y cáncer.....	18
2.7.3 Efectos producidos por exposición accidental	18
2.7.4 Efectos en animales.....	19
2.7.5 Equivalentes de Toxicidad (TEQ)	20
2.8 Metodologías para la Evaluación de Riesgo producido por dioxinas adoptadas por Organizaciones Internacionales	20
2.8.1 Método de Evaluación de riesgo de la OMS.....	20
2.8.2 Método de Evaluación de la EPA.....	21
2.8.3 Convenio de Estocolmo.....	23

2.9 Contaminación del Aire.....	25
2.9.1 Partículas Suspendidas Totales (PST)	25
2.9.1.1 Partículas.	25
2.9.1.2 Efectos.	25
2.9.2 Efectos de los vientos sobre los contaminantes	26
2.9.2.1 Rosa de los vientos.	26
HIPOTESIS.....	27
OBJETIVOS.....	28
Objetivo General.....	28
Objetivos Particulares.....	28
III. MATERIAL Y METODOS	29
Reactivos. Material. Equipo.....	29
3.1 Recolección de partículas.....	30
3.1.1 Localización de puntos de muestreo.....	30
3.1.2 Zonas de estudio.....	30
3.1.3 Recolección de partículas suspendidas totales	31
3.2 Determinación de dioxinas/furanos y bifenilos policlorados.....	32
3.2.1 Extracción y limpieza de la muestra.....	32
3.2.2 Extracción y separación de analitos.....	33
3.2.4 Línea celular recombinante.....	34
3.2.5 Análisis de fracciones de PCDDs/PCDFs y PCBs por CALUX.....	34
3.2.6 Blancos	35
3.3 Determinación de la dirección de vientos dominantes.....	36
3.4 Análisis Estadístico.....	36
IV. RESULTADOS Y DISCUSION.....	37
4.1 Recolección de Partículas Suspendidas Totales.....	37
4.2 Determinación de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados por CALUX	41
4.2.1 Blancos	43
4.2.2 Actividad CALUX en las fracciones de PCBs y PCDDs/PCDFs de muestras de PST	50
4.2.2.1 Fracción de PCBs.....	50
4.2.2.2 PCDDs/PCDFs.....	51
4.3 Dirección y velocidad de vientos dominantes.....	62
4.3.1 Velocidad promedio de los vientos dominantes.....	78
4.3.2 Precipitación pluvial	81
4.3.3 Frecuencia de condiciones que favorecen deposición.....	83
V. CONCLUSIONES.....	86
VI. RECOMENDACIONES.....	87
LITERATURA CITADA.....	88

INDICE DE CUADROS

Cuadro	Título	Página
4.1	Porcentaje de calmas y velocidad promedio de vientos en el periodo 2002-2005 en las tres estaciones meteorológicas estudiadas.	80
4.2	Porcentaje de horas húmedas y número total de horas (en paréntesis) en el periodo 2002-2005 en estaciones meteorológicas localizadas en diferentes zonas de la Ciudad de Querétaro.	82

INDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
2.1	Estructura química de algunos hidrocarburos aromáticos halogenados.	6
2.2	Estimulación de la transcripción por el receptor de hidrocarburos aromáticos.	16
4.1	Medias mensuales ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de partículas suspendidas totales durante el periodo Febrero 2005 – Enero 2006.	40
4.2	Curva dosis-respuesta de TCDD en el ensayo CALUX.	42
4.3	Actividad, media y desviación estándar de las fracciones de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) en blancos de extracción.	45
4.4	Actividad, media y desviación estándar de las fracciones de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontradas en blancos de extracción + filtros limpios empleados en la recolección de partículas suspendidas totales.	46
4.5	Actividad, media y desviación estándar detectada en 20 ml de solvente de extracción (20% metanol/80% tolueno) concentrado 10 veces.	47
4.6	Actividad, media y desviación estándar detectada en hexano (20 ml) concentrado 10 veces usando flujo de nitrógeno.	48
4.7	Actividad, media y desviación estándar detectada en viales sin enjuagar (a) y enjuagados con hexano (b) empleados en el almacenamiento de muestras.	49
4.8	Actividades, media y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en la estación de monitoreo de PST Félix Osores.	55
4.9	Actividades, media y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en la estación de monitoreo de PST CONALEP.	56
4.10	Actividades, media y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en la estación de monitoreo de PST Flores Magón.	57
4.11	Actividades, media y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en la estación de monitoreo de PST CUDEQ.	58
4.12	Actividades, media y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en la estación de monitoreo de PST Bellas Artes.	59
4.13	Actividades, media y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en la estación de monitoreo de PST Nicolás Campa.	60
4.14	Actividades, media y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en la estación de monitoreo de PST Washington.	61

4.15	Localización de estaciones meteorológicas y de muestreadores de partículas suspendidas totales (PST) en la Ciudad de Querétaro.	64
4.16	Rosas de viento anuales (2002-2005) correspondientes a las estaciones meteorológicas Satélite (a), Tláloc (b) y Estadio (c) en la Ciudad de Querétaro.	65
4.17 a	Rosas de viento para invierno (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Satélite en la Ciudad de Querétaro.	66
4.17 b	Rosas de viento para primavera (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Satélite en la Ciudad de Querétaro.	67
4.17 c	Rosas de viento para verano (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Satélite en la Ciudad de Querétaro.	68
4.17 d	Rosas de viento para otoño (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Satélite en la Ciudad de Querétaro.	69
4.18 a	Rosas de viento para invierno (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Tláloc en la Ciudad de Querétaro.	70
4.18 b	Rosas de viento para primavera (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Tláloc en la Ciudad de Querétaro.	71
4.18 c	Rosas de viento para verano (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Tláloc en la Ciudad de Querétaro.	72
4.18 d	Rosas de viento para otoño (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Tláloc en la Ciudad de Querétaro.	73
4.19 a	Rosas de viento para invierno (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Estadio en la Ciudad de Querétaro.	74
4.19 b	Rosas de viento para primavera (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Estadio en la Ciudad de Querétaro.	75
4.19 c	Rosas de viento para verano (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Estadio en la Ciudad de Querétaro.	76
4.19 d	Rosas de viento para otoño (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica Estadio en la Ciudad de Querétaro.	77

ABREVIATURAS

AhR	Receptor de hidrocarburos aromáticos halogenados
Arnt	Translocador nuclear del receptor de hidrocarburos aromáticos
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CALUX	Chemically Activated Luciferase Assay(Luciferasa Activada Químicamente)
CCAAN	Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte
COP	Compuestos Orgánicos Persistentes
DREs	Elementos Responsivos de Dioxinas
EPA	Agencia de Protección al Ambiente
HAH	Hidrocarburos Aromáticos Halogenados
IDT	Ingestión Diaria Tolerable
OMS	Organización Mundial de la Salud
PCB	Bifenilos policlorados
PCDD	Dibenzo-p-dioxinas policloradas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
pg	picogramos
PST	Partículas Suspendidas Totales
TCDD	Tetraclorodibenzo-p-dioxina
TEQ	Equivalentes de Toxicidad

I. INTRODUCCION

Los hidrocarburos aromáticos halogenados (HAH) son una familia de compuestos químicos que incluyen dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD), dibenzofuranos policlorados (PCDF) y bifenilos policlorados (PCB). Los HAH presentan características peculiares como alta persistencia en el ambiente y en los organismos, bioacumulación, biomagnificación y toxicidad (EPA, 1994).

Las dioxinas son compuestos que pueden tener desde uno hasta ocho átomos de cloro. Se conocen 75 congéneres de las PCDD. El más potente de esos congéneres es la 2, 3, 7, 8, tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) (EPA, 1994). La exposición crónica a TCDD produce efectos que incluyen promoción de tumores, cloracné, teratogenicidad, disrupción endocrina, hepatotoxicidad, letalidad, inmunosupresión, toxicidad dérmica y alteraciones en la reproducción, entre otras. Las dioxinas son compuestos químicos extremadamente persistentes en el suelo (vida media de 6 a 14 años) y pueden transportarse a grandes distancias (Cerlesi y col, 1989), teniendo a la atmósfera como el medio por el cual las dioxinas se aerotransportan con mayor facilidad (EPA, 1994). Las fuentes de generación de dioxinas incluyen el proceso de blanqueado de papel, la manufactura de ciertos pesticidas y procesos de combustión e incineración de residuos municipales, hospitalarios y residuos peligrosos (EPA, 1994).

Los efectos tóxicos y biológicos de las dioxinas y de otros HAH, se encuentran mediados por un receptor intracelular, el receptor de hidrocarburos aromáticos (AhR) (Denison y Nagy, 2003). Los hidrocarburos aromáticos se unen al AhR con alta afinidad y especificidad. Una vez realizada la unión, el receptor se libera de dos "chaperones" moleculares (proteínas de choque térmico, hsp70) que se transloca al núcleo y se dimeriza con el translocador nuclear del receptor de hidrocarburos aromáticos (Arnt). El complejo ligando-AhR-Arnt es un factor de transcripción que actúa en Elementos Responsivos de Dioxinas (DREs) en la región promotora de ciertos genes, incluyendo enzimas metabólicas, y estimula la transcripción genética (Safe, 2001).

La Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas de Alta Resolución, (GC/HRMS) es el estándar para la determinación y cuantificación de dioxinas. Desafortunadamente, el análisis requiere de la aplicación de técnicas rigurosas de extracción, aislamiento y limpieza (Eljarrat y Barcelo, 2002) lo que causa que el uso de esa técnica tenga costos elevados. En su lugar se han empleado técnicas más baratas que emplean líneas celulares recombinantes responsivas a hidrocarburos aromáticos halogenados (Denison y Nagy, 2003). Una de esas líneas celulares utiliza células hepáticas de ratón con un plásmido que contiene el gene de la proteína luciferasa bajo la influencia transcripcional de varios DREs (Ziccardi y col, 2000). La metodología CALUX (Chemically Activated Luciferase Assay) permite detectar compuestos capaces de activar el receptor de hidrocarburos aromáticos (AhR). Esa técnica es aplicable para el análisis de aire, agua, suelo, sedimentos y fluidos biológicos (Ziccardi y col, 2000). Sin embargo, a pesar de sus bondades la Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas de Alta Resolución sigue siendo el estándar para la determinación inequívoca de hidrocarburos aromáticos halogenados.

En México no existe información acerca de concentraciones de dioxinas en medios ambientales o un inventario de emisión de dioxinas, quizá por el costo tan elevado de los análisis. En 1997 se construyó un inventario de emisiones de dioxinas en México como parte de un proyecto patrocinado por la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte (CCAAN). Ese inventario fue sólo una estimación; no incluyó la medición de concentraciones en medios ambientales o en fuentes de emisión. Fue realizado considerando las tasas de emisión de fuentes similares en Estados Unidos y Canadá, donde sí se tienen inventarios reales (CCAAN, 1997).

Este estudio es uno de los primeros intentos en México para evaluar la contaminación por dioxinas y otros hidrocarburos aromáticos halogenados en aire.

La realización de este estudio es importante considerando el rápido crecimiento industrial de la ciudad de Querétaro y los compromisos internacionales que nuestro país ha suscrito. México forma parte del tratado de Estocolmo, un esfuerzo internacional, vigente desde mayo de 2004, que compromete a los países

que lo suscriben a disminuir o eliminar las fuentes de producción de compuestos orgánicos persistentes (PCDD, PCDF, PCB, entre otros) con la finalidad de proteger la salud de la población.

II. REVISION DE LITERATURA

2.1 Hidrocarburos Aromáticos Halogenados

Los hidrocarburos aromáticos halogenados (HAH) son un grupo de compuestos orgánicos que incluye las dibenzodioxinas policloradas, dibenzofuranos policlorados y bifenilos policlorados. Algunas estructuras representativas de algunos hidrocarburos aromáticos halogenados se muestran en la Figura 2.1. Las propiedades de cada HAH dependen del número de anillos aromáticos, del contenido de cloro y de la posición que cada cloro ocupa en la molécula. Hay 75 congéneres de dioxinas, 135 congéneres de furanos y 209 congéneres de bifenilos policlorados. Los congéneres (compuestos que difieren sólo en el número y la posición de los átomos de cloro) que contienen el mismo número de átomos de cloro son denominados homólogos (Bonn, 1998).

La familia de las dioxinas incluye éteres aromáticos tricíclicos clorados, que presentan características químicas y físicas similares como poca solubilidad en agua, volatilidad comparativamente baja y elevada estabilidad química (Friesen y col, 1990). Sólo 17 congéneres de las dioxinas, los substituidos con átomos de cloro en las posiciones 2,3,7 u 8, son considerados tóxicos. La más potente de todas las PCDDs es la 2,3,7,8 -tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD, frecuentemente referida simplemente como Dioxina), en la cual se profundizará más adelante.

En su forma pura, la TCDD es un sólido cristalino e incoloro insoluble en agua, escasamente soluble en n-octanol y metanol, y soluble en solventes como diclorobenceno, clorobenceno, benceno, cloroformo y acetona. Es estable en agua, en dimetil sulfóxido, etanol al 25%, y acetona. La TCDD puede sufrir degradación bacteriana y fotoquímica lenta, pero normalmente es muy estable; no es flamable y se degrada cuando es expuesto a la radiación ultravioleta bajo condiciones específicas (ATSDR, 1998). La TCDD no tiene aplicaciones útiles, excepto en la investigación química, es sintetizado a escala de laboratorio y puede producirse como contaminante en la fabricación de algunos pesticidas (Chem Sources, 2001). Los dibenzo furanos policlorados no se producen comercialmente, sino que se forman a partir de algunos procesos industriales (producción de plástico PVC,

plaguicidas y disolventes organoclorados), además se forman en la combustión de compuestos que contienen carbono (incineradores de residuos peligrosos o incendios accidentales de productos clorados) (ATSDR, 1998).

Los bifenilos policlorados se usan como fluidos dieléctricos (aceites aislantes) de transformadores y condensadores, fluidos refrigerantes e hidráulicos, ceras y aditivos de fundición, entre otros; son menos potentes, pero en muchas ocasiones sus concentraciones en medios ambientales son más altas en comparación con las concentraciones encontradas de TCDD (ATSDR, 1998).

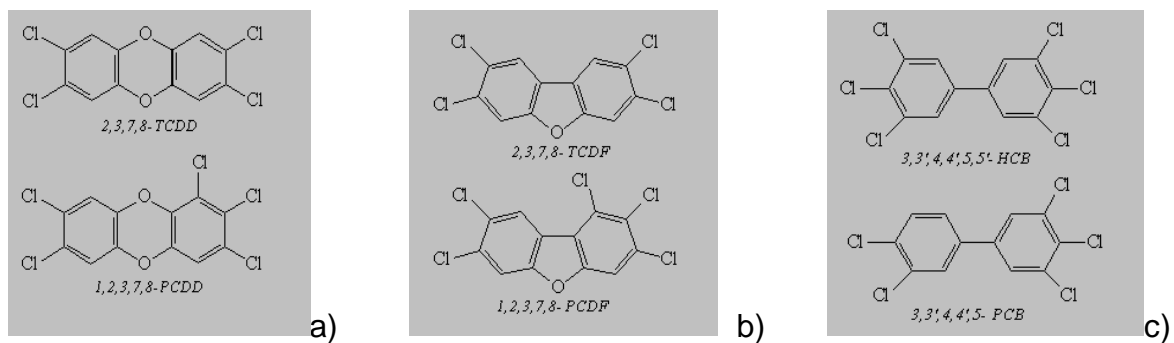


Figura 2.1. Estructura química de algunos hidrocarburos aromáticos halogenados. a) dioxinas, b) furanos, c) bifenilos policlorados. Cada compuesto puede contener de 1 a 8 átomos de cloro en las posiciones 1-4 y 6-9.

2.2 ¿Porqué las dioxinas son un problema?

Las dioxinas son tóxicas y bioacumulables en el tejido graso. Son carcinogénicas, provocan alteraciones en el desarrollo y en la reproducción, causan supresión del sistema inmunológico, producen cloracné, son promotores de tumores, causan letalidad, malformaciones congénitas y cáncer (CCAAN, 1997). De acuerdo a la EPA, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina es el compuesto sintético más tóxico creado por el hombre. Esa afirmación se sustenta en resultados obtenidos en estudios de toxicidad realizados en animales y estudios epidemiológicos en humanos (CCAAN, 1997). La preocupación acerca de la exposición a dioxinas se ha incrementado a raíz de algunos accidentes industriales como la explosión de una fábrica de insecticidas en Seveso, Italia, y el uso de aceites comestibles contaminados con TCDD en Yusho, Japón y en Yu-cheng, Taiwán. Esto lleva a que los alimentos ricos en grasas son un buen vector de exposición a dioxinas (EPA, 2000).

2.3 Destino ambiental

En la atmósfera puede producirse degradación mínima de las dioxinas, pero en otro medio como en suelo y sedimentos, su vida media puede ser de décadas o hasta siglos (CCAAN, 1997). Su dispersión global se produce principalmente por transporte atmosférico, y en menor grado, por corrientes oceánicas. En general, debido a que tienen muy poca solubilidad en agua y volatilidad baja, las dioxinas son atraídas por partículas finas, son adsorbidas en éstas y se transportan en suspensión en el aire o en el agua (Nakano y col, 1990). Las dioxinas que se forman durante procesos de combustión están asociadas con partículas de ceniza. Las partículas de mayor tamaño se depositan cerca de la fuente de emisión, mientras que las partículas pequeñas pueden ser transportadas grandes distancias (CCAAN, 1997).

Las cantidades de dioxinas depositadas en el ambiente dependen, entre otros factores, de la tasa de emisión, de la geografía del lugar, y de factores meteorológicos. La producción de dioxinas en general y de los congéneres de

mayor toxicidad en particular, son características de ciertos procesos y de la utilización de ciertas materias primas (CCAAN, 1997).

Ciertas dioxinas, sobre todo las de bajo contenido de cloro (bi, tri y algunas tetracloradas), pueden evaporarse de las partículas, del suelo y de la superficie del agua y ser transportadas a grandes distancias. La luz solar degrada una porción muy pequeña de ellas y la mayor parte de PCDDs en la atmósfera se depositan sobre la tierra o el agua (CCAAN, 1997).

Algunas dioxinas que se depositan en, o cerca de, la superficie del agua se degradan por la luz solar y una porción muy pequeña de la que está en el agua se evapora al aire. Debido a que las dioxinas no se disuelven fácilmente en agua, la mayor parte se adhieren a partículas de tierra o materia orgánica y se depositan en el sedimento. También pueden adherirse a plantas y a animales microscópicos (plancton) que son consumidos por animales más grandes, que a su vez son consumidos por otros aún más grandes introduciéndose así en la cadena alimenticia. Ese proceso, llamado biomagnificación, es la razón por la cual niveles no detectables de dioxinas en el agua pueden transformarse en concentraciones que pueden medirse en animales acuáticos.

Debido a su lipofilicidad, las dioxinas que se depositan sobre el suelo se adhieren fuertemente a la materia orgánica y es poco probable que contaminen el agua subterránea. Sin embargo, la presencia de otros contaminantes químicos en el suelo (en sitios de desechos peligrosos o los que están asociados con derrames de sustancias químicas como los derrames de petróleo) pueden disolver a las dioxinas y facilitar su movilidad a través del suelo hasta el agua subterránea. En el suelo, ciertos tipos de bacterias y hongos pueden degradar las dioxinas, pero el proceso es muy lento y pueden permanecer en el suelo durante muchos años. En general, las plantas incorporan cantidades de dioxinas muy bajas a través de las raíces.

La mayor parte de las dioxinas que se encuentran en la parte superficial de las plantas proviene del aire, del polvo (por ejemplo del uso de plaguicidas o herbicidas que las pudiesen contener). Los animales que se alimentan de esas plantas pueden acumular las PCDDs en tejidos (carne por ejemplo) y en la leche.

Se considera que aunque la liberación de dioxinas al ambiente se detuviera, tendrían que pasar muchos años para que sus niveles en el medio ambiente disminuyeran (Nakano y col, 1990).

2.4 Fuentes de dioxinas

Las dioxinas no son compuestos químicos naturales, provienen de actividades antropogénicas. Sus fuentes incluyen procesos industriales, refinerías, procesos de blanqueado de pulpa y papel a base de cloro y de la incineración de materiales sólidos (como de PVC) o líquidos como PCBs o compuestos fenólicos clorados. Sin embargo, la fuente más significativa es la incineración de residuos industriales, domiciliarios y patológicos. Se producen como subproductos de muchos procesos industriales, especialmente aquellos que emplean, producen o eliminan cloro o compuestos químicos clorados orgánicos e inorgánicos (CCAAN, 1997).

2.4.1 Procesos de combustión

2.4.1.1 Incineradoras. Se sabe que todas las incineradoras son importantes emisoras de dioxinas. En estudios realizados en Europa, E.U., Canadá y Asia se han encontrado dioxinas y furanos en cenizas y gases emitidos por las incineradoras de Residuos Sólidos Urbanos (Rappe y col, 1989). En la combustión, las partículas de carbón reaccionan con el oxígeno y los compuestos inorgánicos clorados con el cobre (II) quien actúa como catalizador de la formación de compuestos clorados. Esa reacción es la fuente principal en la incineración de residuos (Toolkit, 2005; Vogg y Stieglitz, 1986). Las cenizas ligeras de las incineradoras de basuras y elementos como cloro, zinc, potasio, cobre y sodio pueden actuar como catalizadores y aumentar la formación de dioxinas (Hinton y Lane, 1991). La conexión de drenajes industriales a la red de saneamiento puede introducir contaminantes en el sistema de alcantarillado (Johnston y col, 1993). En las cementeras, otra fuente emisora, se tiene muy poco control de las emisiones durante la incineración de residuos tóxicos; sólo muy pocas cementeras poseen los mecanismos de descontaminación requeridos.

2.4.1.2 Combustibles de automóviles. Los automóviles fueron importantes y comunes emisores de dioxinas en el ambiente urbano (Ballschmiter y col, 1986). La producción de dioxinas por la combustión de gasolina con plomo se debió a la adición del dicloroetano (Marklund y col, 1987). Según análisis de emisiones de dioxinas realizados en diferentes tipos de vehículos, la gasolina con plomo originaba más dioxinas que la gasolina sin plomo. Sin embargo, otro factor que contribuye a la generación de dioxinas es la presencia de cloro (290-310 ppm) y sustancias cloradas en los aceites lubricantes de motor en los que se han detectado dioxinas y furanos (Marklund y col, 1990). Por otro lado, los aceites reciclados mostraron dioxinas y furanos (ppb) (Rotard y col, 1987).

2.4.1.3 Combustión. La combustión del carbón doméstico e industrial contribuye a las emisiones totales de dioxinas (Harrad y Jones, 1992). Sin embargo, estudios realizados en muestras de sedimentos de los Grandes Lagos muestran que el aumento de las concentraciones en el medio ambiente no está en relación con el consumo de carbón, sino con la producción de compuestos aromáticos clorados (Czuczwa y Hites, 1985). Las dioxinas emitidas durante los incendios se deben probablemente a la contaminación de la madera con herbicidas derivados del ácido fenoxiacético (Ficdler y col, 1990) o de partículas aéreas en suspensión (Schaum y col, 1993).

De acuerdo a un estudio realizado por la EPA de Alemania, las cenizas de la combustión de productos libres de cloro como madera, papel y plásticos no clorados contenían concentraciones muy bajas o no detectables de dioxinas, pero después de la combustión de plásticos, disolventes y pesticidas clorados se originaron concentraciones elevadas (Pohle, 1991). Algunos estudios daneses que indican que las emisiones de dioxinas procedentes de la combustión de estufas de leña se deben a la impregnación de la madera con el conservador pentaclorofenol (Vikelsøe y col, 1993).

2.4.2 Fuentes Industriales

2.4.2.1 Fabricación de papel. En la producción de papel se emplean cantidades elevadas de cloro o compuestos clorados para el blanqueo de la pasta de papel. Las dioxinas producidas en el proceso de blanqueado pueden ser detectadas en los efluentes, lodos y en la pasta (Ficdler y col, 1990). El uso del dióxido de cloro en lugar de cloro gas disminuye las emisiones de dioxinas pero no las elimina. La OMS (1990) incita a los productores de papel que empleen otros métodos de blanqueo y eliminen el uso de cloro.

2.4.2.2 Industria química. Los procesos industriales que generan dioxinas y furanos bromados y clorados, según su grado de importancia, son: procesos de fabricación de clorofenoles y sus derivados, fabricación de clorobenzenos y sus derivados, síntesis de compuestos clorados alifáticos, métodos que incluyen compuestos intermedios clorados, procesos inorgánicos cloroquímicos, procesos que emplean catalizadores y disolventes clorados y procesos que fabrican pirorretardantes bromados (Heindl y Hutzinger, 1987).

- **Productos fabricados a base de compuestos químicos aromáticos clorados.** Este tipo de compuestos químicos se emplean en la producción de pesticidas, nylon, goma sintética, tintes, productos farmacéuticos y para la elaboración de plásticos. La producción de dioxinas se asocia con los procesos de cloración aromática, por ejemplo clorofenoles, cloronitrobenzenos y ácido 2,3,6- triclorofenoxiacético (Hutzinger y Ficdler, 1988).
- **Producción, incineración y reciclaje de PVC.** En la producción del monómero de cloruro de vinilo (producto base para la fabricación de PVC) se generan grandes cantidades de dioxinas (Evers y col, 1988). Además, la incineración de PVC es una fuente importante y es también la fuente principal de cloro en las incineradoras de residuos hospitalarios (Marrack, 1988). Algunos estudios han encontrado una relación directa entre la cantidad de PVC en material incinerado y la cantidad de dioxinas emitidas (Ozvacic y col, 1990). Por la gran cantidad de artículos hechos con PVC, los

incendios en domicilios particulares y oficinas generan dioxinas. Durante el reciclaje del cobre de cables para electricidad (Christmann, 1989), acero (Tysklind y col, 1989), aluminio, plomo y zinc, el PVC es la causa de la emisión de dioxinas.

- **Disolventes clorados.** Los disolventes suponen el 10% de la producción total de cloro. En la síntesis de los hidrocarburos clorados de cadena corta se pueden generar dioxinas y furanos (Heindl y Hutzinger, 1987) y en la producción de tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tetracloroetano se produce hexaclobenceno (Rossberg y col, 1986), a partir del cual se pueden producir dioxinas. Finalmente, el uso de disolventes clorados en el proceso de síntesis, extracción y acabado del metal y en la limpieza en seco en las tintorerías producen dioxinas (Drechsler, 1992).
- **Producción de cloro.** Durante la producción de cloro gas por la industria cloro-caústica se forman dioxinas, sobre todo en plantas que utilizan electrodos de grafito. Sin embargo, aún las plantas modernas pueden producirlas debido a la reacción del cloro con cantidades traza de materiales orgánicos presentes en las tuberías y válvulas (Andersson y col, 1993).
- **Pesticidas.** El 96% de todos los pesticidas orgánicos químicos contienen cloro o se han fabricado utilizando compuestos intermedios clorados. Es posible la formación de dioxinas como subproductos durante el proceso de fabricación de prácticamente todos los pesticidas sintéticos, incluyendo clorofenoles, ácido clorofenoxiacético, dicloropropano y lindano.

2.4.2.3 Procesos metalúrgicos. En la producción de ciertos metales, se utiliza cloro gas que a su vez se combina con cualquier compuesto orgánico presente para formar subproductos organoclorados y dioxinas, las cuales pueden formarse cuando el cloro se emplea en el refinado de níquel y magnesio. Las emisiones anuales de una planta de magnesio en Noruega han estimado en varios cientos de equivalentes de toxicidad (TEQ) de dioxinas en agua y alrededor de 6 g a la atmósfera. Del mismo modo, las emisiones estimadas de una planta de níquel fueron de 1 g (TEQ)/año. Recientemente, se ha descubierto que la industria del

acero y las plantas siderúrgicas son una fuente importante. Las dioxinas se producen en este proceso porque se emplean compuestos clorados como aceites lubricantes y disolventes (Lahl, 1993).

2.5. Exposición a Dioxinas

2.5.1 Medios Ambientales

La exposición a dioxinas puede ocurrir por contacto dérmico o por ingestión de tierra (Paustenbach y col, 1992). Es por eso que los agricultores y las personas que laboran en la construcción son posiblemente los más expuestos. Sin embargo la exposición de infantes puede ser también significativa. En 1984, Kimbrough y col. concluyeron que “1 ppb de TCDD en el suelo era el nivel al que se deberían empezar a considerar actuaciones para limitar la exposición del ser humano.” Respecto al aire, se conoce que la contaminación atmosférica puede viajar grandes distancias y caer en comunidades a varios kilómetros de distancia, es así que las dioxinas al igual que los furanos y bifenilos policlorados suelen permanecer en el entorno años después de su deposición (CCAAN, 1997).

2.5.2 Alimentos

De acuerdo a estudios realizados en Canadá (Birmingham y col, 1989) Alemania Noruega, Holanda y el Reino Unido, se estima que la leche y los productos lácteos representan un tercio del total de dioxinas y furanos ingeridos en los alimentos. Otro tercio proviene del consumo de alimentos ricos en grasas, carne, aves y peces y el tercio final proviene de varios tipos de aceite y grasa añadidos a los alimentos (Theelen y col, 1993).

Es posible detectar elevadas concentraciones de PCDD en la leche y la grasa animales que consumen pasto y plantas de esas áreas (Hashimoto y col, 1995). Efectivamente, se han detectado concentraciones demasiado elevadas de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados en la leche y grasas animales cerca de fuentes industriales de emisión (Heath y col, 1986).

2.5.3 Dioxinas presentes en sangre, suero y leche materna

Los niveles de dioxinas presentes en la leche materna y sangre son más elevados en países industrializados que en países en vías de desarrollo (Schechter y col, 1991). Se sabe que pueden persistir en los tejidos humanos durante décadas. Las concentraciones de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados en suero dependen del grado de exposición, diferencias en la absorción, distribución, metabolismo y eliminación.

En estudios realizados por la OMS en Europa, Japón, Canadá y algunas zonas seleccionadas de los E.U. se estima que la ingestión media diaria de dioxinas por niños menores de 6 años es de 13 pg de TCDD/kg de peso corporal (ó 90 pg TEQ/kg de peso corporal).

Los actuales niveles de dioxinas en leche materna indican que el margen de seguridad para lactantes, calculado por las evaluaciones de riesgo en Europa, es muy bajo. Pueden atravesar la placenta, y los riesgos para la salud parecen ser especialmente altos en todas las fases de desarrollo (Mably y col, 1992). En el ser humano, la exposición a las dioxinas durante la gestación puede tener como consecuencia toxicidad para el feto en desarrollo, con efectos que incluyen la muerte, malformaciones estructurales, disyunción de órganos y retraso en el crecimiento.

2.6 Mecanismo de Acción de las Dioxinas

Como se ilustra en la Figura 2.2, los efectos de las dioxinas, furanos y de algunos PCBS, son mediados por un receptor citosólico, el receptor de hidrocarburos aromático (AhR) (Okay y col, 1994). En el citoplasma de la célula, el receptor de hidrocarburos aromáticos se encuentra unido a 2 proteínas de choque térmico (hsp70). Como resultado de la exposición a TCDD, ésta se une al receptor de hidrocarburos aromáticos con alta afinidad y especificidad y el receptor se separa de las proteínas de choque térmico. El complejo ligando-receptor se traslada hacia el núcleo donde se une a la proteína llamada Translocador Nuclear del Receptor de Hidrocarburos Aromáticos (Arnt), interacciona con el receptor para formar un heterodímero que migra al núcleo y se une a elementos responsivos a dioxinas (DREs) en la región promotora de varios genes. El complejo AhR-Arnt es un factor de transcripción que activa la expresión de varios genes (Swanson y Bradfield, 1993).

Por ejemplo, varios hidrocarburos aromáticos inducen la expresión de genes que codifican para proteínas del complejo enzimático citocromo P450, constituido por enzimas involucradas en la biotransformación de sustancias químicas en el organismo. Sin embargo, la expresión de otros genes puede ocurrir por el mismo mecanismo, incluyendo aquellos que regulan la diferenciación y crecimiento de las células (Peterson y col, 1993). Diferentes congéneres de dioxinas se unen al receptor AhR con afinidad específica, dando como resultado distintas respuestas biológicas. A pesar de la evidencia acerca de la importancia del AhR en los efectos de las dioxinas, es posible que algunos de ellos no sean mediados por el receptor (Peterson y col, 1993).

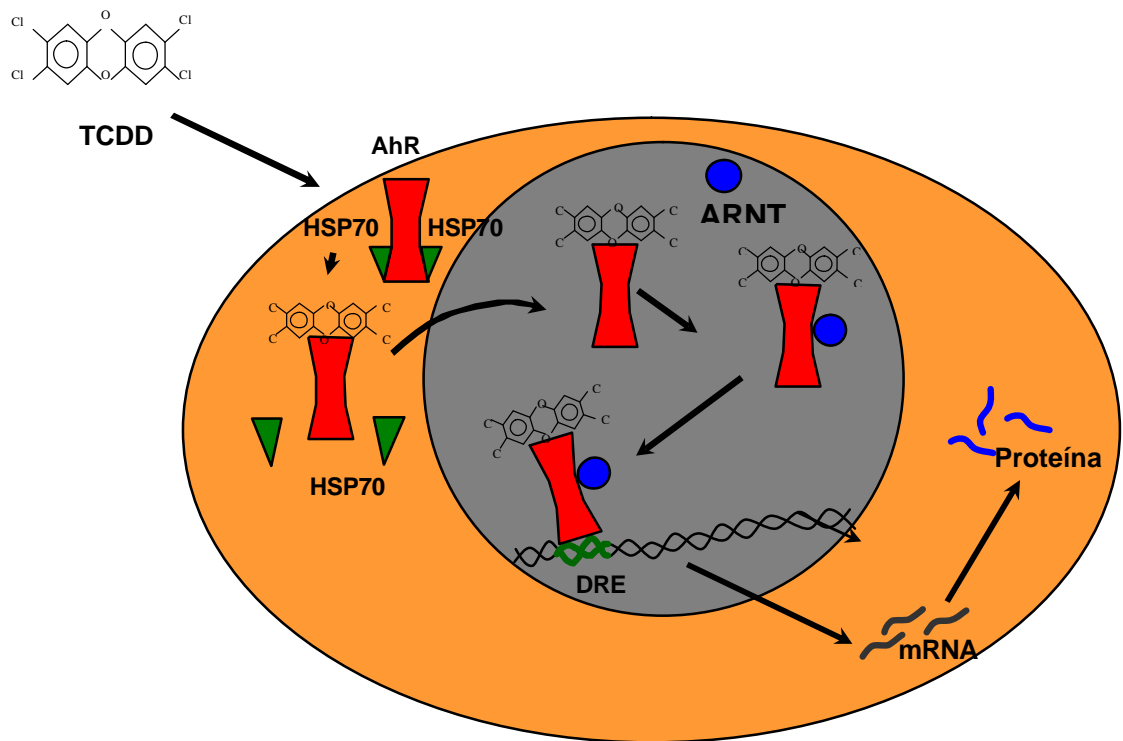


Figura 2.2. Estimulación de la transcripción por el receptor de hidrocarburos aromáticos (AhR).

2.7 Toxicidad de las dioxinas

La toxicidad de las dioxinas se ha hecho evidente en varios accidentes, como el ocurrido en Seveso, Italia (1976) donde 30 kg de TCDD fueron distribuidos en un área de 2800 m². Los estudios realizados en esas regiones han proporcionado información valiosa acerca de los efectos de exposición a dioxinas (Di Domenico y col, 1980).

2.7.1 Efectos en humanos

Estudios en la región Inuita del Ártico indicaron que los niños recién nacidos eran más pequeños que las niñas y que la altura de los niños se correlacionaba negativamente con los niveles de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados encontrados en la grasa de la leche materna. En este estudio, los niños inuitas de hasta un año de edad mostraron un incremento en la prevalencia de otitis media aguda (inflamación con infección del oído medio), una enfermedad asociada con los niveles de dioxinas estos compuestos encontrados en leche materna. Los resultados indicaron que esa inflamación se debía, posiblemente, a deficiencias en el sistema inmunitario causadas por la exposición (Dewailly y col, 1993). Existe evidencia de que las dioxinas transferidas al bebe a través de la placenta y leche materna pueden producir cambios en las concentraciones de la hormona tiroidea y otras hormonas relacionadas (Pluim y col, 1993).

En el ser humano hay evidencia de que el nivel de testosterona, la hormona sexual masculina, se suprime por exposición a dioxinas. Otros efectos incluyen una reducción de la capacidad reproductiva (basado en el descenso del número de espermatozoides y en el incremento potencial de muerte fetal), un incremento de la probabilidad de padecer endometriosis (EPA, 1994), disminución del tamaño de los testículos y de peso de los órganos sexuales secundarios y disminución de la fertilidad, entre otros. En las hembras se ha observado disminución de la fertilidad, reducción del tamaño de las camadas y efectos en los órganos sexuales y en el ciclo menstrual (Peterson y col, 1993).

El sistema inmunitario es un blanco más de las dioxinas, furanos y bifenilos policlorados. Los efectos en el sistema inmune son preocupantes porque su función es mantener la salud. La afectación de ese sistema resulta en un incremento de la incidencia de enfermedades infecciosas y en el incremento de algunos tipos de cáncer. Es posible que el TCDD pudiera afectar indirectamente al sistema inmunitario mediante la alteración de la actividad de ciertas hormonas (EPA, 1994).

2.7.2 TCDD y cáncer

La TCDD es la sustancia cancerígena más potente con la que se haya experimentado en roedores (Skene y col, 1989). Experimentos con animales de laboratorio indican que la TCDD es cancerígena y que aumenta la incidencia de tumores en zonas alejadas del lugar de tratamiento (EPA, 1994). Estudios en animales de laboratorio indican que la TCDD puede ser cancerígena en seres humanos, puesto que se han producido tumores en ratas, monos y hámsters, se producen tumores en ambos sexos en varios órganos y tejidos y mediante varias vías de administración incluyendo vía dérmica y gastrointestinal (Huff y col, 1994).

En estudios donde se ha determinado el nivel de incidencia de cáncer en trabajadores ocupacionalmente expuestos a TCDD se observó un aumento de la mortalidad por cáncer en general y por cáncer de pulmón (Manz y col, 1991). Algunos investigadores especulan que la exposición a dioxinas puede ocasionar carcinomas en tejidos blandos (Hardell y Sandstrom, 1979).

2.7.3 Efectos producidos por exposición accidental

En los incidentes de Yusho (Japón) y Yu-Cheng (Taiwan), en los que personas consumieron aceite de arroz contaminado con dioxinas y bifenilos policlorados se observaron múltiples efectos como alteraciones en la reproducción y fetos con bajo desarrollo, entre otros (Kuratsune, 1989). Se observó también incremento en la mortandad prenatal y una disminución de peso al nacer, originando riesgo de retraso del crecimiento fetal (Peterson y col, 1993). En los hijos de madres expuestas se observó afectación del sistema nervioso central caracterizado por retraso psicomotor.

Los efectos de la TCDD sobre la función del sistema nervioso central se han evidenciado en 14 niños (7 niñas y 7 niños) que nacieron entre 1977 y 1983 cuyas madres residían en una zona de Times Beach (Missouri, E.U.). Times Beach fue contaminado con TCDD en los años 70s cuando se utilizó aceite industrial contaminado con TCDD para controlar el polvo en carreteras y en pistas para caballos. En 1992 se realizaron pruebas para evaluar la función neurofisiológica en esos niños, comparada con una población similar en edad y sexo. Los resultados indicaron que los niños expuestos a TCDD *in útero* y al nacer, tenían medidas anormales del cerebro (disyunción neurofisiológica) principalmente en las regiones del lóbulo frontal bilateral del cerebro, en comparación con los niños no expuestos (Cantor y col, 1993).

2.7.4 Efectos en animales

Las dioxinas producen efectos tóxicos en peces, aves y mamíferos. Se sabe que la alteración del desarrollo puede estar entre los efectos más sensibles de la TCDD. Los efectos en mamíferos, por ejemplo en ratas incluyen disminución del crecimiento, malformaciones estructurales, alteraciones funcionales, muerte prenatal, efectos en el sistema reproductor y comportamiento sexual masculino (Peterson y col, 1993).

En experimentos con animales, la toxicidad fetal ocurre después de una exposición a dosis relativamente altas o a exposiciones crónicas con dosis bajas de dioxinas. Esos experimentos con animales mostraron que incluso una exposición parcial a niveles bajos de TCDD durante la gestación puede ser suficiente para causar daños en las funciones y las estructuras de los órganos (Peterson y col, 1993) y que la disminución de testosterona fue, en parte, responsable de los efectos desarrollados en la madurez que incluyeron una reducción del peso de los órganos sexuales, una disminución en la densidad de espermatozoides y efectos sobre el comportamiento sexual. Se llegó a la conclusión de que el sistema reproductor masculino en ratas es muy sensible a la exposición a TCDD tanto *in útero* como durante la lactancia, y parece ser más sensible que cualquier otro órgano o sistema de órganos en ratas estudiadas hasta la fecha (Mably y col,

1992). Las dioxinas afectan la función de la hormona tiroidea (Henry y Gasiewicz, 1987), lo cual puede afectar el desarrollo del sistema nervioso central y tener consecuencias en el desarrollo psicomotor (Birrell y col, 1983).

2.7.5 Equivalentes de Toxicidad (TEQ)

El riesgo de toxicidad de las dioxinas y furanos se evalúa con el factor Equivalente de Toxicidad (TEQ). Para un estudio de evaluación de riesgo, la dosis de ingestión diaria tolerable (IDT) indica la dosis máxima de exposición diaria a lo largo de toda la vida que puede considerarse no perjudicial para la salud pública. La IDT fijada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Ministerio de la Salud y Bienestar Social (MSBS) de Canadá para dioxinas y furanos es de 10 pg TEQ/kg de peso vivo/día (pg/kg/día) (WHO/EURO 1991).

2.8 Metodologías para la Evaluación de Riesgo producido por dioxinas adoptadas por Organizaciones Internacionales

A continuación se discuten los métodos adoptados por la EPA de EU, a OMS y el MSBS de Canadá para la evaluación de riesgo:

2.8.1 Método de Evaluación de riesgo de la OMS

Utiliza el modelo de factor de seguridad que considera un umbral de toxicidad o nivel de exposición a las dioxinas por debajo del cual no se producen efectos observables que sean perjudiciales para la salud (NOAEL, del inglés No Observed Adverse Effect Level).

Los estudios de las evaluaciones de riesgo efectuados por la OMS se apoyan en observaciones de los efectos toxicológicos generales en animales de laboratorio, que incluyen lesiones precancerosas en el hígado, efectos sobre la reproducción e inmunotoxicidad (WHO, 1992).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Ministerio de Salud y Bienestar Social de Canadá (MSBS) asignaron al NOAEL un factor de seguridad de 100 por lo que resultó en una IDT de 10 pg/Kg/día. El objetivo del factor de

seguridad es el de protección frente a la posibilidad de que los seres humanos sean más sensibles a las dioxinas que las ratas y frente a las diferencias de sensibilidad entre los diferentes sectores de población. La OMS estableció que un NOAEL de 1 pg/Kg/día en animales era equivalente a una dosis de 100 pg/Kg/día en los seres humanos.

2.8.2 Método de Evaluación de la EPA

La EPA utiliza un método estadístico para evaluar el riesgo de cáncer. Ese método consiste en el cálculo del exceso de riesgo de cáncer a lo largo de la vida para un nivel determinado de dioxinas. El nombre del modelo matemático utilizado por la EPA es: "Modelo Plurietápico Lineal" (MPL), que también considera que la curva dosis-respuesta para el exceso de riesgo de cáncer es lineal y pasa por el cero. Es decir, según este modelo no existe un umbral o dosis por debajo del cual no se producen efectos adversos sobre la salud, por lo tanto, el modelo no predice un NOAEL para las dioxinas.

No existe un acuerdo general sobre la utilización del modelo de evaluación de riesgo de las dioxinas basado en un factor de seguridad, que asume las siguientes hipótesis:

1. Las dioxinas tienen un umbral de toxicidad, por debajo del cual no se producen efectos perjudiciales.
2. Los experimentos realizados para determinar los estudios de riesgo han identificado los efectos finales más sensibles.
3. Se pueden comparar adecuadamente los efectos relativos en animales y seres humanos utilizando la dosis media diaria, en lugar de los niveles corporales, incluso en compuestos persistentes como las dioxinas que se acumulan en el organismo.

De acuerdo a la OMS y el MSBS de Canadá las dioxinas tienen un umbral de toxicidad porque no se han observado efectos adversos en los experimentos de evaluación de riesgo. La TCDD es promotora de cáncer y no ocasiona daños en el ADN y los efectos de la TCDD están mediados por un receptor (WHO, 1992). Los experimentos realizados por la OMS y el MSBS de Canadá para evaluar el riesgo

para las dioxinas determinaron un NOAEL de 1 pg/Kg/día. En esos experimentos, se considera que si una dosis elevada de un compuesto químico aumenta el efecto tóxico en relación con el grupo control, pero no lo hace una dosis inferior, es posible que exista un umbral. Sin embargo, el efecto tóxico puede producirse a niveles inferiores, sin que el experimento tenga capacidad suficiente para detectarlo. Por ello, la falta de observación de un efecto adverso no significa, por sí misma, que exista un umbral. Las sustancias cancerígenas que dañan el ADN celular provocando cáncer se llaman genotóxicas. Debido a que pequeñas dosis de un agente genotóxico causan mutaciones celulares que podrían ocasionar cáncer, muchas agencias de control aceptan que las sustancias cancerígenas genotóxicas no tienen una dosis umbral. Sin embargo, las sustancias no genotóxicas también pueden causar cáncer, al aumentar el nivel de crecimiento de las células normales y anormales (mutadas) y por ello, incrementar el riesgo de desarrollo de un cáncer. Estos agentes se denominan promotores cancerígenos; son sustancias que no ocasionan cáncer por sí mismas, pero aumentan el número de tumores producidos por otro agente. Las dioxinas no son genotóxicas y se cree que actúan como promotores de cáncer (Shu y col, 1987). Así pues, la OMS y el MSBS de Canadá consideran que las dioxinas tienen una dosis umbral porque son promotores de cáncer, es decir, no dañan el ADN celular. La TCDD puede transformar algunas células humanas cultivadas en laboratorio en formas cancerosas (Yang y col, 1994). Sin embargo, estudios recientes de la EPA de EEUU sobre los efectos bioquímicos en animales expuestos a dioxinas han demostrado que no existe una dosis umbral (Tritscher y col, 1992).

2.8.3 Convenio de Estocolmo

En 2001, diplomáticos de todo el mundo se reunieron para firmar la Convención de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes. El convenio representa un esfuerzo de la comunidad mundial para disminuir y en lo posible eliminar el uso y liberación de Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) y está diseñado para eliminar o restringir la producción y el uso de ciertos pesticidas y sustancias químicas industriales. El convenio se pactó con la suscripción de 122 gobiernos y con el apoyo de asociaciones comerciales de la industria química y de grupos dedicados al medio ambiente, salud pública, así como también más de 300 organizaciones no gubernamentales participantes en la Red Internacional para la eliminación de los COPs.

El tratado está dirigido a los compuestos orgánicos persistentes por ser tóxicos, resistentes en los procesos normales que degradan a los contaminantes, bioacumulables, transferibles (se pueden transferir de la madre al feto) y móviles (pueden viajar grandes distancias). Los 12 COPs considerados como prioritarios por el tratado son: aldrín, clordano, DDT, dieldrín, endrín, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, PCBs, dioxinas y furanos.

Los elementos sobresalientes sobre los COPs en el Convenio de Estocolmo incluyen:

1. La precaución, la participación pública y la determinación de las mejores tecnologías disponibles.
2. Compromisos financieros que permitan la participación de todos los países. Los países se comprometen a proporcionar fuentes nuevas y adicionales de financiamiento a las partes de países en vías de desarrollo y de países con economías en transición.
3. Eliminación de COPs producidos intencionalmente. De los 12 COPs designados, 8 son plaguicidas. Las prohibiciones sobre el DDT incluyen como meta la eliminación, limitando su uso al control de vectores de enfermedades.
4. Eliminación final de subproductos de COPs. En el caso de dioxinas, furanos y hexaclorobenceno, se hace un llamado para reducir las cargas totales para

minimizarlos y eliminarlos totalmente. El Tratado exhorta al uso de materiales, productos y procesos sustitutos o modificados para prevenir la formación y liberación de subproductos de COPs.

5. Limitaciones estrictas y prohibiciones para el comercio. El comercio de COPs únicamente será permitido para su eliminación del medio ambiente o cuando el Estado importador suministre una certificación del compromiso con el medio ambiente y la salud humana y su cumplimiento con las provisiones sobre desperdicios del Tratado sobre los COPs (Curtis y Palmer, 2001).

2.9 Contaminación del Aire

2.9.1 Partículas Suspendidas Totales (PST)

2.9.1.1 Partículas. Se definen como aquellas partículas sólidas ó líquidas dispersas en la atmósfera (diámetro de 0.3-500 μm), y se encuentran en forma de polvo, hollín, cenizas, partículas metálicas, polen o cemento. La fracción respirable de PST conocida como PM_{10} , se constituye por partículas de diámetro inferior a 10 micrómetros, las cuales penetran en el aparato respiratorio hasta llegar a los alvéolos pulmonares. La Norma Oficial Mexicana NOM-024-SSA1-1993 establece que la concentración de partículas suspendidas totales no debe rebasar el límite máximo permisible de 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 h, en un periodo de un año y 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en una media aritmética anual, para protección a la salud de la población susceptible.

- **PM_{10} .** Son aquellas partículas menores a 10 μm de diámetro.
- **$\text{PM}_{2.5}$.** Son aquellas partículas menores a 2.5 μm de diámetro, la norma establece 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ anual.

2.9.1.2 Efectos. En la salud: irritación en las vías respiratorias, y su acumulación en los pulmones origina silicosis y asbestosis, favorece complicaciones en el asma y enfermedades cardiovasculares.

- **Materiales:** daños en construcciones y superficies.
- **Vegetación:** altera la fotosíntesis.
- **Visibilidad:** disminuyen la visión y favorecen la formación de nubes.

2.9.2 Efectos de los vientos sobre los contaminantes

La contaminación del aire no siempre permanece en donde se produce, sino que en un tiempo muy corto puede trasladarse a lugares aún muy lejanos de su origen, a este suceso se le conoce como transporte y dispersión. Algunos factores que afectan la dispersión del aire son: los vientos, variaciones climatológicas, la estabilidad atmosférica y el terreno local (topografía). El viento se genera a partir de diferencias de presión en la atmósfera; la presión es el peso de la atmósfera (determinado por la altura y la temperatura) en un momento determinado. El viento tiene la capacidad de diluir a los agentes contaminantes y dispersarlos en muy poco tiempo, logrando así la contaminación de lugares antes limpios. La cantidad de turbulencia en la atmósfera también afecta a la dispersión de la contaminación. La radiación solar, precipitación y humedad afectan la concentración de los agentes contaminantes del aire, sin embargo, la precipitación puede ayudar a limpiar la contaminación del aire, removiendo la materia de la partícula. (Proyecto MILAGRO, 2006).

2.9.2.1 Rosa de los vientos. El viento se define como “aire en movimiento” y se describe por dos componentes principales: velocidad y dirección. El viento se considera como un vector de magnitud (dada por la velocidad) y la dirección. Es así que en la Meteorología se ha creado una gráfica llamada “Rosa de los vientos” que representa simultáneamente la relación que existe entre las características que componen el viento. La rosa de los vientos está dividida principalmente en 4 cuadrantes de acuerdo a los puntos cardinales (norte, sur, oeste y este), la dirección de los vientos se observa por las rebanadas de la rosa y se aprecia la intensidad por los colores de ellas en donde se muestra la escala en la cual se sitúan los vientos; los aros indican cuántos valores (frecuencia de los vientos) se sitúan en esa dirección y con esa velocidad, además se muestra en color rojo el vector resultante que indica la dirección dominante o la dirección media de los vectores.

HIPOTESIS

Los hidrocarburos aromáticos halogenados (incluyendo dioxinas, furanos y bifenilos policlorados) son compuestos que se encuentran presentes en Partículas Suspendidas Totales (PST) recolectadas de aire ambiental de la ciudad de Querétaro.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la presencia de hidrocarburos aromáticos halogenados en partículas suspendidas totales (PST) recolectadas del aire ambiental de la Ciudad de Querétaro utilizando el bioensayo recombinante CALUX.

Objetivos Particulares

1. Recolectar partículas suspendidas totales de zonas industriales, zonas de alto tránsito vehicular y zonas residenciales de la ciudad de Querétaro.
2. Investigar la presencia de dioxinas/furanos y bifenilos policlorados en partículas suspendidas totales recolectadas empleando la metodología de Luciferasa Activada Químicamente (CALUX).
3. Identificar variaciones meteorológicas de la contaminación por dioxinas/furanos y bifenilos policlorados.
4. Determinar la dirección de los vientos dominantes en la zona urbana de Querétaro.

III. MATERIAL Y METODOS

Reactivos

Acetona, hexano, tolueno y acetato de etilo grado HPLC (Burdick & Jackson); metanol (Fermont); celita y sulfato de sodio anhidro granular (J.T. Baker); sílica acidificada con ácido sulfúrico (SIGMA); X-CARB (Xenobiotic Detection Systems); lana de vidrio (SUPELCO) y Nitrógeno gas.

Materiales

Filtros de fibra de vidrio (Whatman); viales de cintilación de 20 ml con tapa de teflón; espátulas; pipetas Pasteur (5.75"); tubos de centrifuga de 50 ml; tubos de vidrio (0.8 mm d.i.); columnas de secado (0.8 mm d.i.); viales ámbar con tapa de teflón (4 ml); embudos de vidrio; pinzas para bureta; soporte; desecador; guantes de nitrilo; papel aluminio y perilla.

Equipos

Sonicador (Cole-Palmer 8892); Vortex; campana de extracción; centrifuga de vacío (Thermo Savant); trampa de vapores refrigerados (Thermo); bomba de vacío (Thermo Savant); filtro de aceite para bomba de vacío (Thermo, modelo VPOF110); dispositivo para evaporación con N₂ y estufa.

3.1 Recolección de partículas

3.1.1 Localización de puntos de muestreo

El muestreo se llevó a cabo en la zona urbana de la Ciudad de Querétaro. La recolección de partículas suspendidas totales se realizó con muestreadores de la red de monitoreo de la calidad del aire que opera continuamente bajo la administración del Centro de Estudios Académicos sobre Contaminación Ambiental (CEACA) y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) del estado de Querétaro. La red de monitoreo está conformada por 7 muestreadores de alto volumen (TSP Graseby GMW) localizados en puntos estratégicos de la ciudad que incluyen zonas residenciales, industriales y con alto tránsito vehicular. El nombre, localización geográfica (UTM) y altura sobre el nivel del mar de las estaciones de muestreo de PST de alto volumen se listan a continuación: 1) Delegación Félix Osores (0347982, 2282220, 1858 m), 2) CONALEP (0349695, 2281331, 1837 m), 3) Esc. Ricardo Flores Magón (0354419, 2279577, 1837 m), 4) Colegio Washington (0358330, 2277118, 1828 m), 5) Escuela Nicolás Campa (0356155, 2276895, 1834 m), 6) Escuela de Bellas Artes Zona Centro (0354965, 2277297, 1861 m) y 7) CUDEQ (0354239, 2276477, 1827 m).

3.1.2 Zonas de estudio

Las estaciones de muestreo se agruparon de acuerdo a las actividades prevalentes en la zona de localización. Zona residencial: zona habitacional con tráfico moderado, sin actividad industrial (Flores Magón, Nicolás Campa y Washington); Zona de alto tránsito vehicular: zona que está en o está cercana a carreteras, calles o avenidas altamente transitadas (Flores Magón, CUDEQ, Bellas Artes, Nicolás Campa y Washington) y Zona Industrial: zona donde se encuentran asentamientos industriales (Félix Osores, CONALEP y Flores Magón).

3.1.3 Recolección de partículas suspendidas totales

Las partículas suspendidas totales se recolectaron en filtros (25.4 x 20.3 cm) de fibra de vidrio durante un periodo de 24 h a una tasa de flujo de 1 a 1.5 m³/min, una vez por semana durante el transcurso del año 2005. Las estaciones de muestreo de partículas suspendidas totales recibieron mantenimiento y calibración de flujo mensual. Para la recolección de partículas, los filtros de fibra de vidrio se colocaron en el desecador durante 24 h para eliminar humedad, se pesaron (P_1) y se colocaron en las estaciones de muestreo de PST. Al transcurrir aproximadamente 24 h, se retiraron los filtros de cada una de las estaciones, después se colocaron los filtros en el desecador nuevamente durante 24 h y se registraba su peso (P_2). Para cada filtro, se registraron datos importantes como fecha y hora de la colocación y retiro del filtro, nombre de la estación, pesos (P_1 y P_2), nombre de los operadores y graficador del equipo.

3.2 Determinación de dioxinas/furanos y bifenilos policlorados

Para la determinación de dioxinas/furanos y bifenilos policlorados se emplearon únicamente las muestras de PST recolectadas en invierno y primavera del año 2005 que comprende los meses de febrero (2 muestras por estación), marzo (1 muestra por estación), abril (1 muestra por estación) y mayo (1 muestra por estación). Las muestras se extrajeron por lotes de 5 muestras y un blanco.

Al mismo tiempo se procesaron muestras blancos que incluyeron a) blancos de extracción, b) blancos de extracción + filtro, c) blancos de solvente de extracción d) blancos de hexano (10x), e) blancos de viales sin enjuagar y f) blancos de viales enjuagados. Más adelante se explicará a detalle el procedimiento realizado para cada grupo de blancos.

3.2.1 Extracción y limpieza de la muestra

Previo a su extracción, cada filtro con PST se colocó en un desecador (24 h) para eliminar la humedad. Para la extracción, se cortó 1/8 del filtro de fibra de vidrio y esa sección se recortó en piezas de 3x1 cm. La manipulación se realizó cuidadosamente y sin tocar el filtro con las manos. Los trozos de filtro se colocaron en un vial (20 ml) previamente enjuagado con hexano. Los analitos se extrajeron por sonicación (10 min) en una solución (10 ml) de metanol (20%) en tolueno. El extracto se hizo pasar por una columna (25 ml) empacada con lana de vidrio (0.0220 g), celita (4.37 g), sulfato de sodio (11.61 g) y una capa final de lana de vidrio (0.0220 g), previamente enjuagada con hexano (6 ml). El efluente de la columna se recolectó en un tubo previamente enjuagado con hexano (3 ml). Se repitió la extracción del filtro dos veces más (10 min de sonicación, 6 ml de tolueno cada vez) y los extractos se hicieron pasar por la columna de celita/sulfato de sodio. Finalmente, la columna se lavó (2x5 ml) con tolueno y el efluente se evaporó a sequedad con un flujo de nitrógeno. Este extracto se empleó inmediatamente para la separación de dioxinas/furanos y bifenilos policlorados.

3.2.2 Extracción y separación de analitos

El extracto obtenido en la sección anterior se resuspendió por sonicación (5 min) con hexano (4 ml) y se hizo pasar a través de una columna de sulfato de sodio/sílica ácida. La sílica ácida se preparó con sílica (25 g) que se colocaron en la estufa 24 h a 88 °C; al retirarla se agregó ácido sulfúrico (6.25 ml) y la mezcla se agitó al mismo tiempo para eliminar los grumos, nuevamente se añadió ácido sulfúrico (6.25 ml) agitando hasta haber eliminado los grumos totalmente. Se dejó la sílica en el desecador previa a su uso. La columna de sílica ácida (0.2020 g lana de vidrio, 1.35 g de sulfato de sodio, 9.03 g de sílica ácida, 1.35 g de sulfato de sodio, previamente enjuagada con 3 x 3 ml de hexano) se colocó en línea con una columna de sulfato de sodio /carbón activado (X-CARB). La columna de X-CARB consistió en un tubo de vidrio de 12 pulgadas abierto por ambos lados, se midieron 7 pulgadas y en esa localización se colocó lana de vidrio (0.0220 g), sulfato de sodio (1.35 g), carbón activado (X-CARB, 1.35 g), sulfato de sodio (1.35 g) y una capa final de lana de vidrio (0.0220 g) (el sulfato de sodio y el X- CARB debían quedar en medio de los 2 tapones de lana de vidrio), se marcó la posición inicial y finalmente se volteó la columna para enjuagarla con acetona (5 ml), tolueno (5 ml) y hexano (5 ml). El extracto obtenido contenido en el tubo de centrifuga se enjuagó con hexano (1 ml) y se sonicó (5 min), posteriormente se hizo pasar el contenido del tubo a través de las 2 columnas. Se repitió este procedimiento 2 veces más. Finalmente se enjuagó la columna de sílica ácida 2 veces más con hexano, se separó y finalmente se enjuagó la columna de X CARB con hexano (5 ml).

Las columnas de sílica ácida se retiraron y los analitos quedaron retenidos en la columna de sulfato de sodio/ X-CARB. Para la limpieza de los analitos de la muestra (PCBs y PCDDs/PCDFs), las columnas de X-CARB previamente separadas se lavaron con 15 ml de una solución de hexano/ tolueno/ acetato de etilo (80/10/10), distribuidas en 3 lavados de 5 ml cada uno para la elusión de PCBs, colectando en un tubo de centrifuga. Se evaporaron las muestras a sequedad utilizando flujo de nitrógeno. Para la elusión de PCDD/F, se dió la vuelta a las columnas de X-CARB y se lavaron con tolueno (15 ml) distribuidos en 3 lavados de 5 ml cada uno, las muestras se evaporaron a sequedad utilizando el

dispositivo centrífuga de vacío - trampa de solventes - bomba de vacío y filtro. Finalmente se agregó hexano (1 ml) a los tubos, se sonicaron 5 minutos y agitaron con agitador Vortex para vaciarlos en viales ámbar de 2 ml, se añadió nuevamente hexano (1 ml) repitiendo la sonicación y agitación para obtener 2 ml de extractos, y se almacenaron estas muestras hasta su análisis.

3.2.4 Línea celular recombinante

Para la detección y cuantificación de dioxinas/furanos y PCBs se emplearon células H1L6.1c3 de hematoma de ratón, una línea celular recombinante a las que se les ha introducido un vector de expresión (*pGudLuc6*) que contiene la enzima luciferasa bajo la influencia transcripcional de 4 elementos responsivos de dioxinas. Las células se cultivaron en cajas Petri con Medio Mínimo Esencial (MEM) adicionado con 10% de suero fetal bovino (FBS) y penicilina/estreptomicina (1%). Para el análisis, se tomaron alícuotas de 60,000 células y se colocaron en cada uno de los pozos de placas de 96 orificios. Las células se incubaron a 37 °C en atmósfera de CO₂ y se emplearon en estado de pre-confluencia para el análisis.

3.2.5 Análisis de fracciones de PCDDs/PCDFs y PCBs por CALUX

Las muestras se disolvieron en dimetil sulfóxido (4 µl) y se diluyeron a 400 µl con MEM y la solución se adicionó a las células cultivadas en placas de 96 orificios. Los cultivos con los extractos se incubaron durante 24 h a 37°C. Después de la incubación, las células se lavaron dos veces con PBS y se lizaron con 25 µl de buffer de lisis (Promega). La actividad de luciferasa se midió en Unidades Relativas de Luz (URL) utilizando un luminómetro. Los blancos y controles positivos se procesaron en forma paralela.

Las muestras que se encontraron positivas, se procesaron nuevamente para determinar su actividad de inducción relativa con respecto al TCDD. La potencia relativa se obtuvo realizando series de 5-8 diluciones de la muestra y comparando la actividad de luciferasa con las obtenidas de una curva de calibración empleando concentraciones de 10⁻⁷-10⁻¹³ M de TCDD, utilizado como control positivo.

3.2.6 Blancos

Durante la extracción de las muestras de PST, se procesaron varios blancos como controles del proceso de extracción, limpieza y separación de analitos. Esos blancos incluyeron:

1. *Blanco de extracción.* Se aplicó la metodología de extracción, limpieza y separación descrita anteriormente, pero sin el uso de filtro de fibra de vidrio.
2. *Blanco de extracción + filtro.* Se aplicó la metodología de extracción, limpieza y separación descrita anteriormente, pero utilizando filtros de fibra de vidrio limpios que no contenían PST.
3. *Blanco de solvente de extracción.* Veinte mililitros del solvente de extracción (20% metanol, 80 % tolueno) concentrado a 2 ml (10x) utilizando flujo de nitrógeno.
4. *Blanco de hexano (10x).* Hexano (20 ml) concentrado hasta 2 ml (10x) con flujo de nitrógeno y almacenado en viales similares a los que se usaron en el almacenamiento de muestras.
5. *Blanco de viales sin enjuagar.* Viales nuevos y sin enjuagar similares a los empleados en el almacenamiento de muestras.
6. *Blanco de viales enjuagados.* Hexano (2 ml) almacenado en viales (similares a los que se usaron para almacenar las muestras) previamente enjuagados con hexano (4x1 ml).

3.3 Determinación de la dirección de vientos dominantes

Para determinar la dirección de los vientos se obtuvo información geográfica y climática de 3 estaciones meteorológicas a cargo de la Secretaría de Desarrollo Sustentable del Estado. Las estaciones meteorológicas están localizadas en las coordenadas siguientes: Satélite (347960,2282413 m), Tláloc (353199, 2281543 m) y Estadio (357933, 2276440 m). La información fue analizada con el programa WR Plot versión 4.8.5 (Lakes Environmental) para obtener la relación entre la dirección y la velocidad de vientos que se representaron como rosas de vientos. La división de los meses del año en estaciones climatológicas se realizó de acuerdo a la división standard. Invierno: enero, febrero, marzo; Primavera: abril, mayo, junio; Verano: julio, agosto, septiembre y Otoño: octubre, noviembre y diciembre. Las variables necesarias para crear las distintas rosas de vientos son: año, mes, día, hora, dirección (grados) velocidad (m/s) y precipitación (mm).

3.4 Análisis Estadístico

Se realizaron pruebas de correlación para determinar la dependencia de la actividad de PCBs y PCDDs/PCDFs en muestras de PST con variables climáticas y se empleó la prueba de Mann Whitney (U) para comparar la actividad de las fracciones de PCBs y PCDDs/PCDFs en el sistema CALUX con la inducción causada por el blanco de extracción + filtro correspondiente.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Recolección de Partículas Suspendidas Totales

En la Figura 4.1 se muestran las medias mensuales de las concentraciones de partículas suspendidas totales recolectadas en cada una de las 7 estaciones de muestreo estudiadas. Esas medias representan la media de tres a seis mediciones puntuales. No fue posible obtener el mismo número de muestras para cada estación debido a fallas mecánicas de los motores, de los equipos o a falta de electricidad, entre otros.

En general, las concentraciones medias mensuales de PST recolectadas en la Ciudad de Querétaro durante Febrero 2005 a Enero 2006 no rebasaron el valor recomendado de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire (NOM-024-SSA1-1993). Efectivamente, sólo dos medias mensuales para los meses de Abril (Félix Osores) y Mayo (Flores Magón) están por arriba de ese valor. Eso indica que la calidad del aire en la Ciudad de Querétaro estimada por PST, es buena; sin embargo, sólo 15 (3.3%) de las 457 mediciones individuales realizadas en este estudio rebasaron el límite recomendado. De forma interesante, excepto por la estación CUDEQ (donde el límite se rebasó en una sola ocasión), las estaciones de muestreo de PST en las que se rebasó el límite están ubicadas en zonas industriales (Félix Osores, CONALEP, Flores Magón). Aún cuando en general las concentraciones de PST en la Ciudad de Querétaro no son alarmantes (en algunos casos se midieron concentraciones tan bajas como $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$), se detectaron concentraciones tan altas como $662 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la estación de muestreo ubicada en la zona industrial más importante de Querétaro, la Zona Industrial Benito Juárez.

En general, en la Ciudad de Querétaro, las concentraciones de PST son más elevadas durante la primavera, especialmente en los meses de Abril y Mayo a pesar de que la velocidad promedio de viento en esos meses como se discutirá más adelante (Cuadro 4.1, pág 77) es también mayor que en el resto del año. Eso pudiera indicar que la elevación en partículas observada en primavera, o al menos parte de ella, se debe a partículas movilizadas del suelo o de superficies por acción del viento. Se especula que las obras de construcción pueden contribuir de manera significativa a la cantidad de partículas encontradas en la atmósfera. Eso pudiera

ser válido para la estación Flores Magón, sobre todo durante el mes de Mayo. Sería interesante determinar la proporción de partículas aéreas que son de origen natural (polvo de superficies) y la proporción de origen antropogénico. Por el contrario, las concentraciones de partículas son más bajas en los meses de Julio, Agosto y Septiembre, correspondiente a los meses con mayor precipitación pluvial.

En las estaciones de recolección de PST estudiadas es posible discernir dos tipos de comportamiento (Figura 4.1), aquellas estaciones con concentraciones más elevadas y variables (Félix Osores, CONALEP, Flores Magón y CUDEQ) y aquellas estaciones con concentraciones bajas y constantes (Bellas Artes, Nicolás Campa y Washington). Para el primer caso, las concentraciones medias anuales son de 134.4, 125.5, 145.1 y 102.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire, respectivamente. En contraste, para el segundo caso las concentraciones medias anuales son de 57.6, 63.2 y 73.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire, respectivamente. Las últimas concentraciones representan, aproximadamente, la mitad de las concentraciones encontradas en el caso anterior. Esos resultados coinciden con el hecho de que las estaciones Bellas Artes, Nicolás Campa y Washington están localizadas en zonas comerciales y habitacionales. A la luz de las concentraciones de partículas encontradas en esas zonas y debido a que las zonas comerciales y habitacionales tienen, en general, tránsito vehicular moderado a alto se especula que en el dominio estudiado el tránsito vehicular contribuye solamente de forma moderada a la concentración de partículas atmosféricas, sobre todo cuando los vehículos circulan por vías pavimentadas. Sería importante estudiar más detalladamente cuál es la contribución real de los vehículos a la concentración de PST aéreas.

Matanoski (1986) reportó que la contaminación del aire urbano puede describirse por el nivel de PST en el aire. La cantidad de partículas en el aire es también importante porque algunos compuestos químicos pueden adsorberse en las partículas y esas, a su vez, pueden inhalarse a través del aire. Los niveles de exposición varían considerablemente de acuerdo al día de la semana y la hora, pero en general la concentración de contaminantes es mayor durante la mañana.

De las muestras de PST recolectadas se eligieron 27 muestras (1-2 por mes, 2 a 5 muestras por estación de muestreo) durante los meses de Febrero - Mayo, 2005) para determinar PCDD/PCDF y PCBs por CALUX.

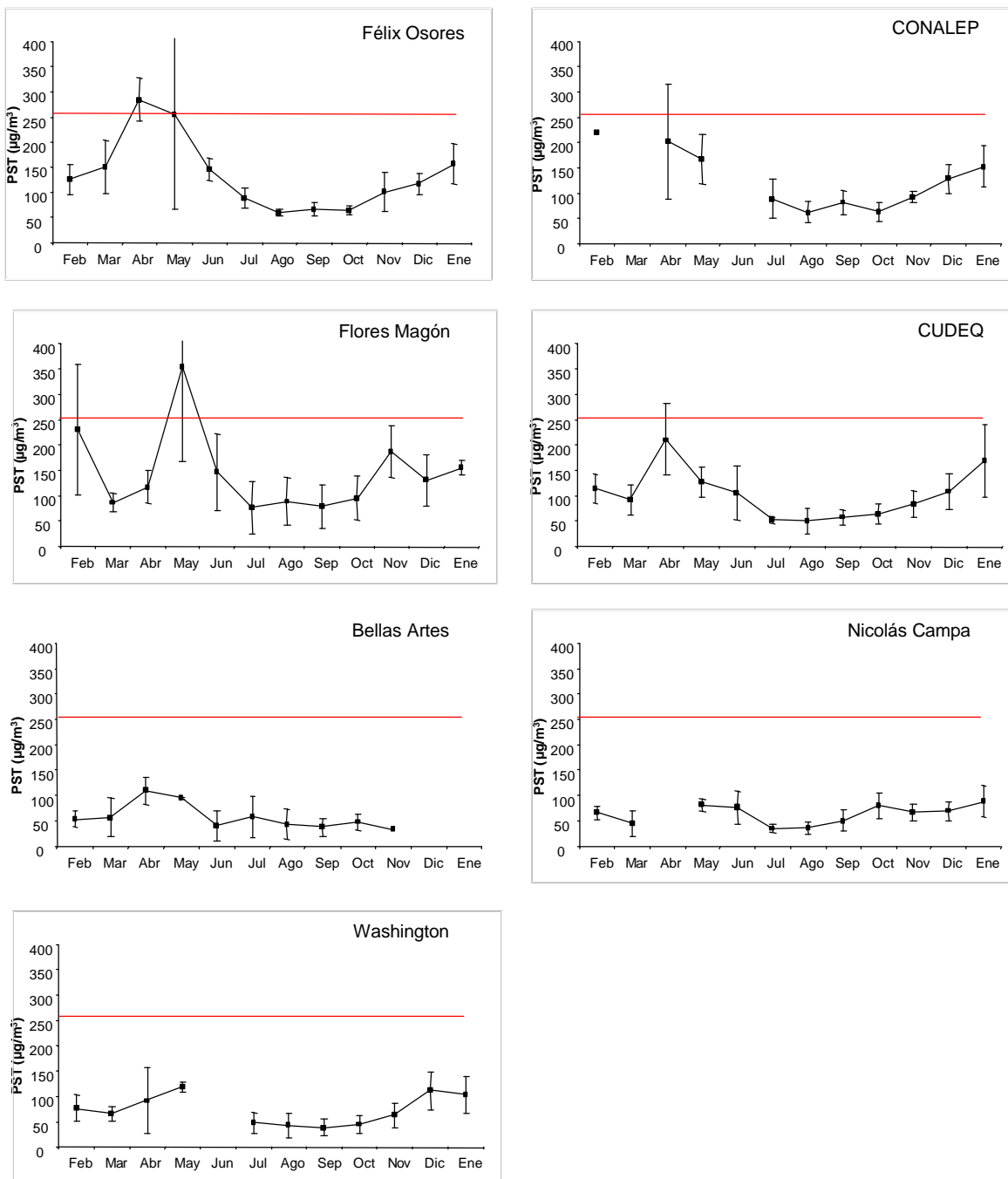


Figura 4.1. Medias mensuales ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de partículas suspendidas totales durante el periodo Febrero 2005 - Enero 2006. La línea roja indica la concentración máxima permisible ($260 \mu\text{g}/\text{m}^3$) recomendada en un muestreo de 24 h.

4.2 Determinación de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados por CALUX

En la figura 4.2 se muestra la curva dosis-respuesta en el ensayo CALUX. En el eje vertical se muestra el valor medio de las unidades relativas de luz detectadas en el luminómetro para las diferentes concentraciones analizadas de TCDD (eje horizontal). En la curva se observa que el sistema responde en una forma dosis dependiente a las distintas concentraciones aplicadas de TCDD (0.0001-10 nM); la inducción máxima causada por la exposición de células a TCDD se registró en la concentración de 1 nM (100%). Las actividades de las fracciones de PCBs y PCDDs/PCDFs detectadas en este estudio están todas referidas a ese valor y se expresan como el porcentaje de actividad con respecto a la actividad máxima (1 nM TCDD). La metodología recombinante CALUX es aplicable a la medición de inductores del receptor de hidrocarburos aromáticos presentes en distintos medios ambientales y fluidos biológicos incluyendo aire, cenizas, agua, suelo, sedimentos, suero, etc (Ziccardi y col, 2000).

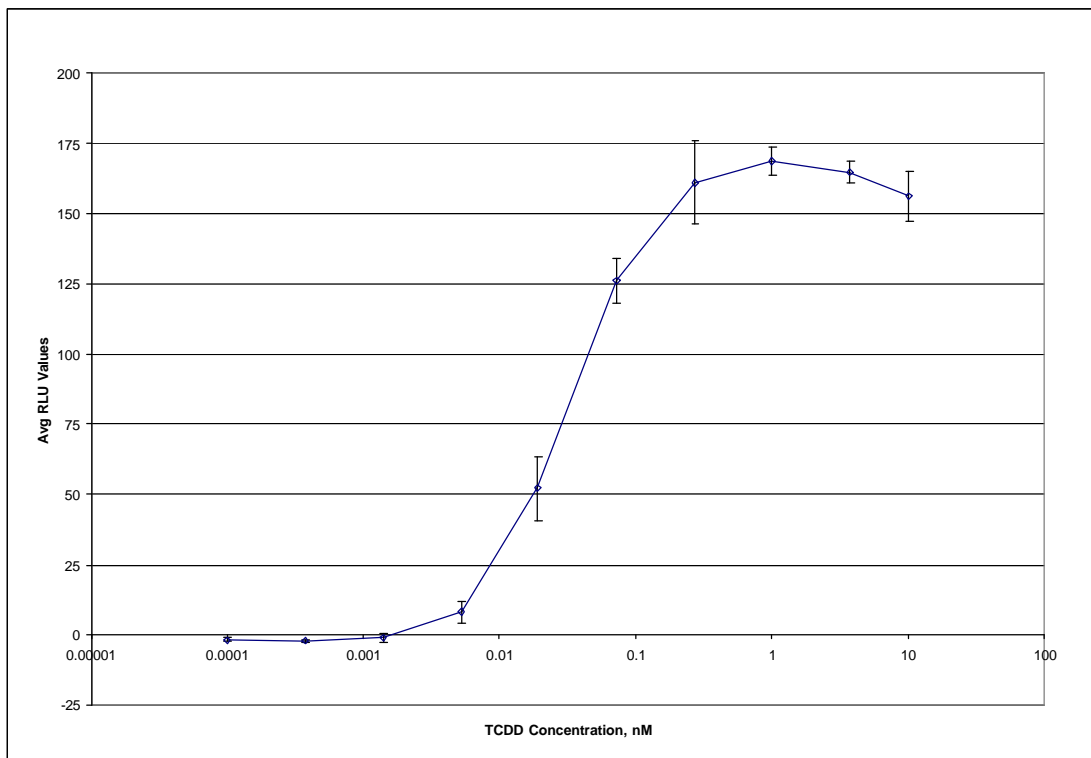


Figura 4.2. Curva dosis-respuesta de TCDD en el ensayo CALUX. En el eje de las Y se muestra la media de las unidades relativas de luz observadas para cada concentración de TCDD analizada (eje de las X). Cada punto representa la media de tres observaciones.

4.2.1 Blancos

En la Figura 4.3 se muestran los niveles de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en los blancos de extracción y expresados en términos de porcentaje de actividad con respecto a la inducción máxima causada por exposición de las células a TCDD 1 nM (100%). El resto de los blancos y muestras descritas en esta sección y posteriores indican la actividad de PCBs y PCDDs/PCDFs en la misma forma. En los blancos de extracción se encontraron actividades de PCBs de 1.2 a 9 % (3.86 ± 2.74) y actividades de PCDDs/PCDFs de 6.7 a 16 % (10.04 ± 3.61).

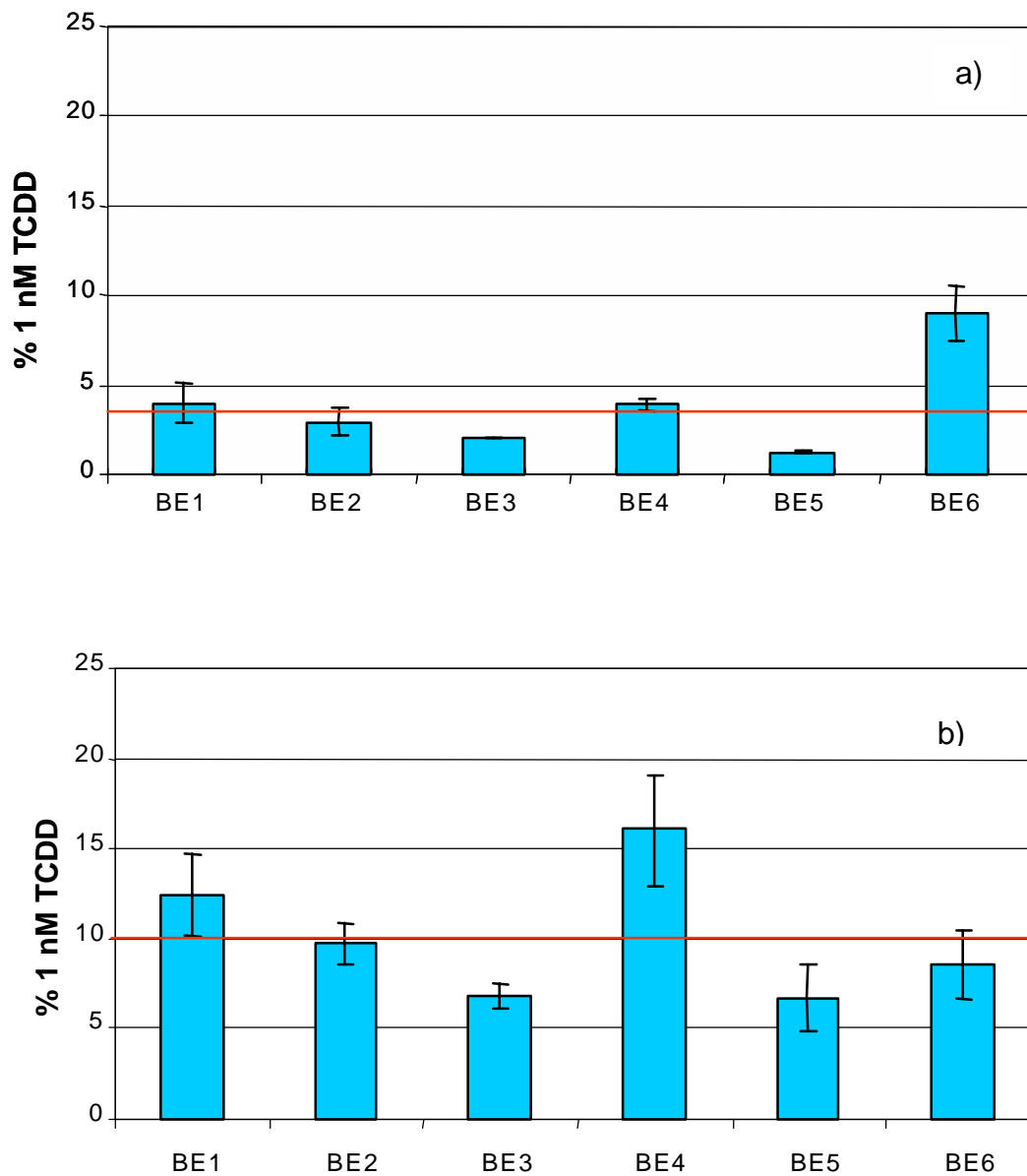
Cuando se realizó el procedimiento de extracción, limpieza, separación y detección empleando en la extracción un filtro de fibra de vidrio limpio similar a los empleados en la recolección de partículas (blanco de extracción + filtro, Figura 4.4) se observaron actividades de PCBs de 1.1 a 13.3 % (6.41 ± 5.23 Figura 4.4 a) y actividades de PCDDs/PCDFs de 10.3 al 23.7% (17.97 ± 5.65 , 4.4 b). Esos resultados indican que el proceso de extracción, limpieza, separación y detección de analitos incluyendo solventes, material de vidrio, medio de cultivo y proceso de manipulación, entre otros, pueden contribuir hasta con un 13.5 % de la actividad de PCBs (21.3 ± 1.12) y hasta con un 24% de la actividad de PCDDs/PCDFs encontrada en las muestras (37.9 ± 1.92). Además, indican que el filtro de fibra de vidrio puede contribuir hasta con el 4.4% de la actividad en la fracción de PCBs y hasta con un 7.7% de la actividad en la fracción de PCDDs/PCDFs.

Para determinar la contribución únicamente debida al solvente de extracción de analitos (20% metanol, 80% tolueno) a la actividad de PCBs y PCDDs/PCDFs en las muestras, se concentraron 20 ml de esa solución hasta 2 ml (10x) empleando un flujo de nitrógeno y se determinó su actividad en CALUX. La concentración se realizó para revelar incluso pequeñas actividades en el solvente. De esos resultados (Figura 4.5) se deduce que el solvente de extracción contribuye únicamente con menos del 1.5% de la actividad de PCBs ó PCDDs/PCDFs (0.94 ± 0.47) en las muestras. De forma similar, se determinó la actividad en CALUX de hexano concentrado 10 veces (Figura 4.6, blanco de hexano 10x). Hexano fue el solvente empleado en la resuspensión de muestras. La contribución del solvente a la actividad es mínima (aprox. 0.55%).

También se determinó la contribución de los viales empleados en el almacenamiento de muestras a la actividad CALUX. Se analizaron viales nuevos sin enjuagar y viales previamente enjuagados con hexano. En viales sin enjuague (Figura 4.7 a) se detectaron actividades máximas de 2.2% (1.3 ± 0.60) y en viales enjuagados con hexano se detectaron actividades máximas de 5% (2.0 ± 1.51) (Figura 4.7 b).

En resumen, el procedimiento de extracción, limpieza, separación, análisis, y manipulación de muestras puede contribuir hasta con 13.5% de la actividad de PCBs y hasta con 24% de la actividad de PCDDs/PCDFs encontrada en las muestras de PST que se analizaron.

El DMSO empleado como vehículo para el tratamiento de células contribuye con sólo 2.9 ± 0.1 por ciento de actividad. De forma similar, el medio de cultivo contribuye con 1.11 ± 0.03 por ciento de la actividad.



Blancos de extracción

Figura 4.3. Actividad, media y desviación estándar de las fracciones de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) en blancos de extracción. Se realizó el procedimiento de extracción, limpieza, separación y detección de analitos descrito en materiales y métodos, pero sin el uso de filtro en el paso de extracción. La línea roja indica la actividad promedio encontrada en blancos de extracción indicados en la figura.

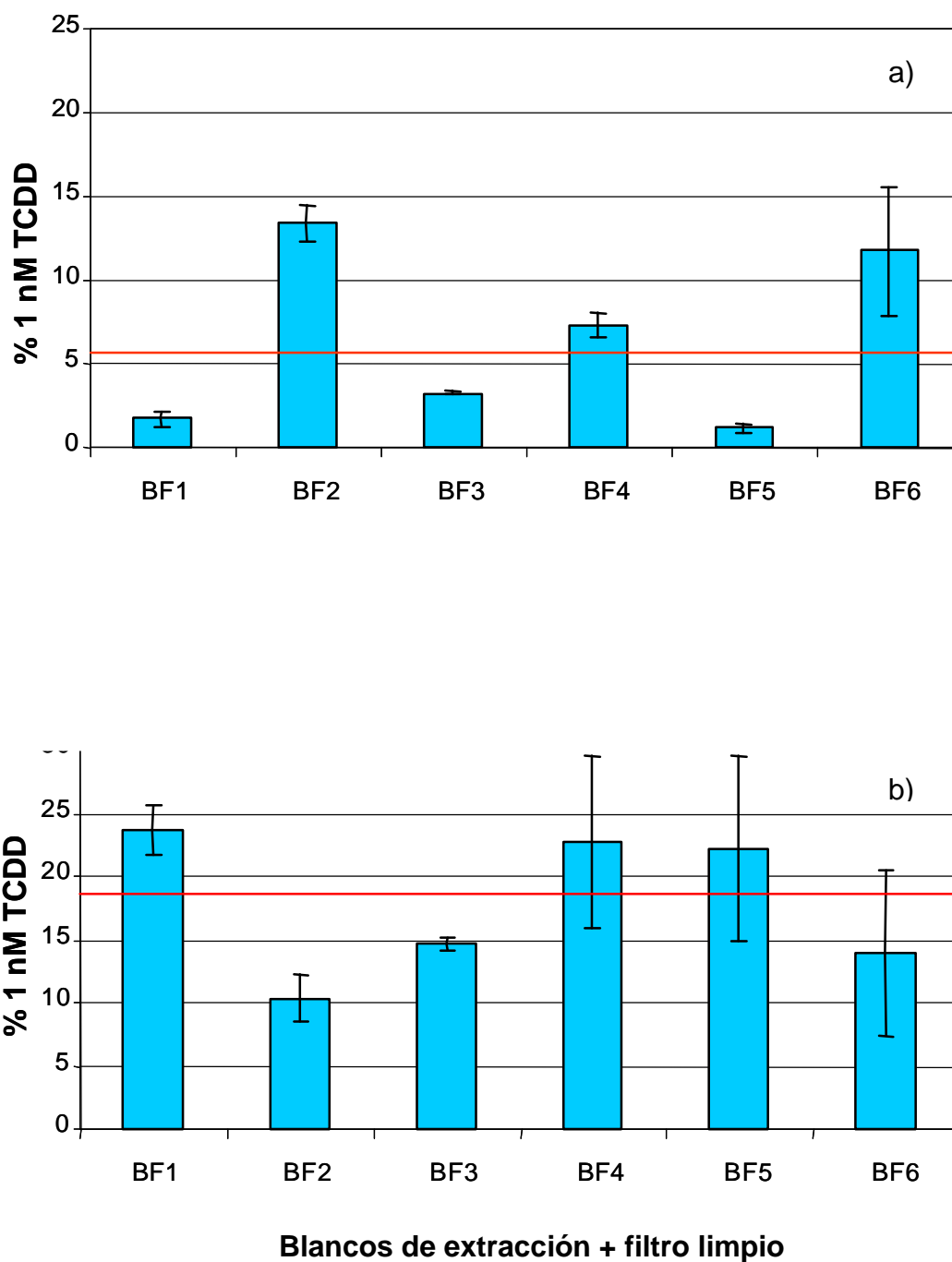


Figura 4.4. Actividad, media y desviación estándar de las fracciones de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontrados en blancos de extracción + filtros limpios empleados en la recolección de Partículas Suspendedas Totales. Se realizó el procedimiento de extracción, limpieza, separación y detección de analitos descrito en materiales y métodos, pero usando un filtro sin partículas en el paso de extracción. La línea roja indica la actividad promedio de PCBs y PCDDs/PCDFs encontrada en los blancos mostrados.

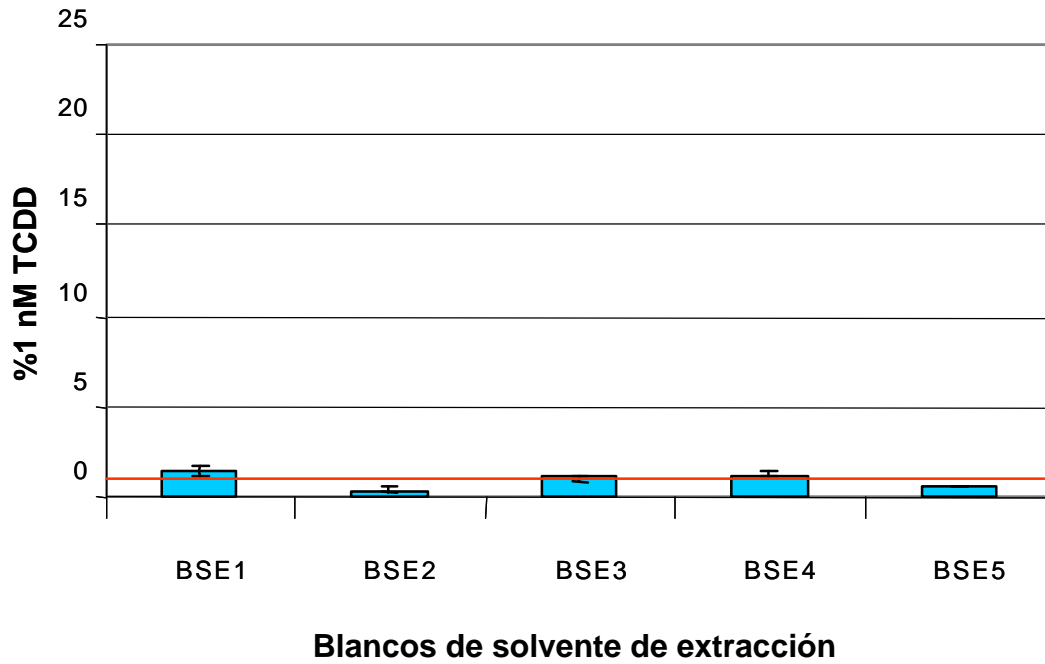
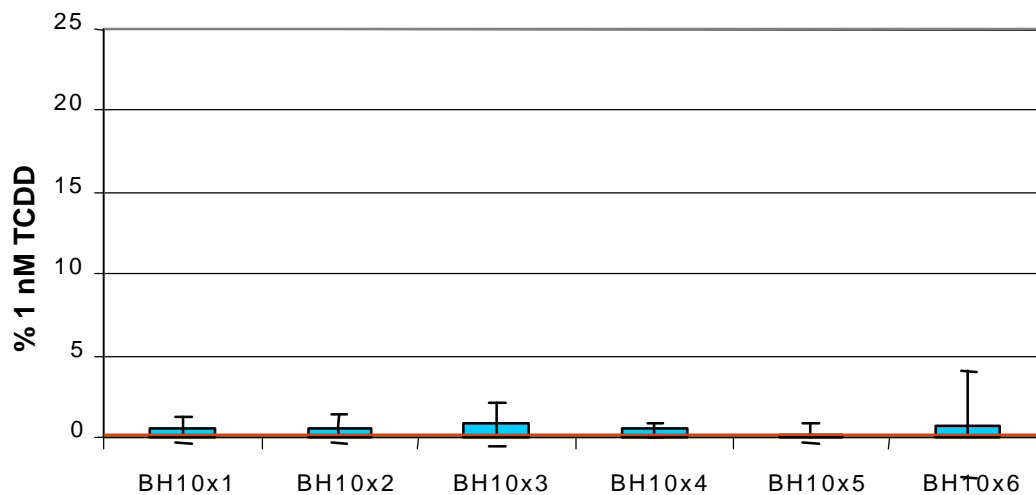
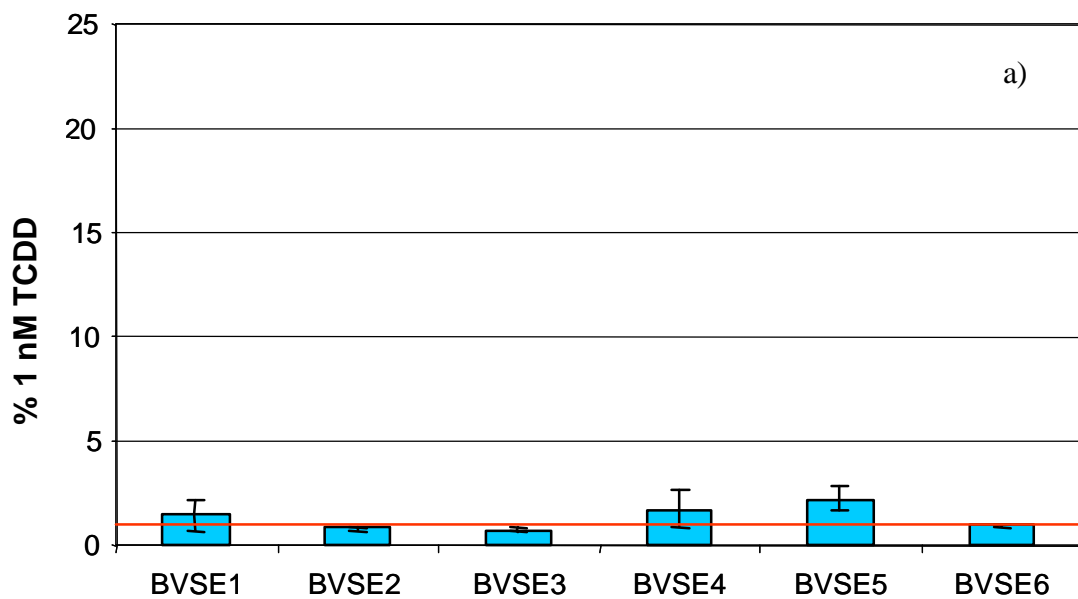


Figura 4.5. Actividad, media y desviación estándar detectada en 20 ml de solvente de extracción (20% metanol/ 80% tolueno) concentrado 10 veces. La línea roja indica la actividad promedio de actividad encontrada en el solvente.

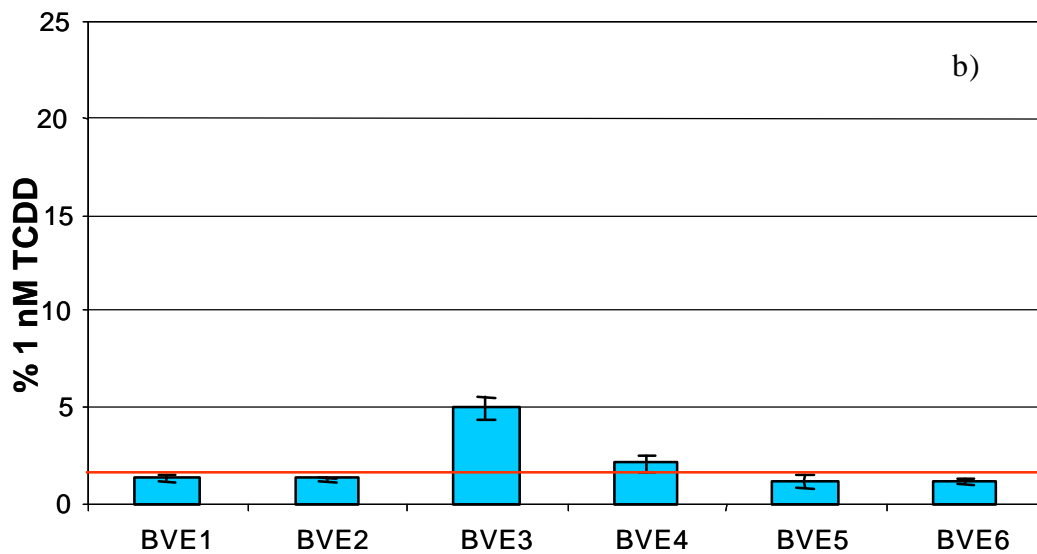


Blancos de hexano 10x

Figura 4.6. Actividad, media y desviación estándar detectada en hexano (20 ml) concentrado 10 veces usando flujo de nitrógeno. La línea roja indica la actividad promedio.



Blancos de viales sin enjuagar



Blancos de viales enjuagados

Figura 4.7. Actividad, media y desviación estándar detectada en viales sin enjuagar (a) y enjuagados con hexano (b) empleados en el almacenamiento de muestras. La línea roja indica la actividad promedio en los viales analizados.

4.2.2 Actividad CALUX en las fracciones de PCBs y PCDDs/PCDFs de muestras de PST

4.2.2.1 Fracción de PCBs. Las actividades CALUX de la fracción de PCBs determinadas en las muestras de PSTs se muestran en las figuras 4.8a - 4.14a. Cada determinación se realizó por triplicado. De la misma forma que en el caso de los blancos, los resultados están expresados en términos de porcentaje de actividad con respecto a la inducción máxima causada por exposición de las células a TCDD 1nM (100%). En general, 75% de las muestras individuales analizadas mostraron actividades mayores a la actividad detectada en el blanco correspondiente a cada muestra. El 85% de ellas fueron estadísticamente significativas con la prueba de Mann Whitney ($p < 0.05$). Asimismo, 48% de las muestras individuales analizadas mostraron actividades mayores a la actividad media de todos los blancos (13.5). Sin embargo, en casi todos los puntos de recolección de partículas se detectaron actividades en la fracción correspondiente a PCBs, si bien es cierto en algunos casos sólo actividades muy pequeñas. Esos resultados sugieren la presencia de PCBs en partículas suspendidas totales recolectadas de la Ciudad de Querétaro.

Las actividades CALUX correspondientes a PCBs detectadas en los puntos de recolección de partículas para los meses estudiados no siguen un patrón temporal obvio. Quizá eso tenga que ver con el hecho de que solamente se estudiaron cuatro meses del año. En los meses estudiados, los cuatro niveles más elevados de actividad de PCBs ($69.5 \pm 9.1\%$ (Figura 4.10 a), $51.7 \pm 5.4\%$ y $44.1 \pm 11\%$ (Figura 4.8 a), y $40.5 \pm 4\%$ (Figura 4.14 a)) se detectaron en el mes de Febrero. Es incierto cuál es la explicación de ese fenómeno. Los valores más elevados de actividad de PCBs se detectaron en las estaciones Flores Magón, Félix Osores y Washington, las dos primeras están localizadas en sectores industriales y la última en una zona habitacional con alto tránsito vehicular. Con excepción de la estación de muestreo de PST Washington, los niveles más bajos de actividad de PCBs se detectaron en las estaciones localizadas en zonas habitacionales y comerciales (Figura, 4.11a- 4.14a) localizadas en zonas céntricas de la Ciudad de Querétaro. Todas esas zonas tienen un tránsito vehicular moderado a alto.

Los resultados sugieren que los PCBs detectados en partículas suspendidas totales en la Ciudad de Querétaro son de origen industrial.

La concentración de PST explica sólo un 25% de la variación en la actividad correspondiente a PCBs detectada en las partículas y no hay correlación entre la velocidad de viento promedio durante el periodo de muestreo (24 h) y las actividades CALUX encontradas en las fracciones de PCBs.

4.2.2.2 PCDDs/PCDFs. En las Figuras 4.8b- 4.14b se muestran las actividades CALUX encontradas en la fracción de PCDDs/PCDFs separada de las muestras de PST. Al igual que en la fracción de PCBs, cada muestra se analizó por triplicado, y los resultados están expresados en términos de porcentaje de actividad con respecto a la inducción máxima causada por exposición a células a TCDD 1 nM (100%). El nivel de actividad del blanco de extracción + filtro correspondiente a cada análisis se muestra en las Figuras 4.8 b - 4.14 b como una línea punteada dentro de la barra de actividad de la muestra. En general, el 59% de las muestras de las estaciones de monitoreo de PST presentaron actividades mayores a la actividad detectada en el blanco correspondiente a cada muestra; de la misma forma, el 81% de las muestras mostraron actividades mayores a la actividad media de todos los blancos ($24\% \pm 1.92$), en contraste a lo encontrado en las fracciones de PCBs donde 48% de las muestras presentaron actividades superiores a las de los blancos. De forma interesante, se detectaron actividades correspondientes a PCDDs/PCDFs todas las estaciones de monitoreo de PST localizadas en la ciudad de Querétaro, si bien es cierto en un rango variable ($0.26 \pm 0.25\%$ a $145 \pm 9.9\%$). Las actividades registradas en cada estación para los meses estudiados no muestran una tendencia a través del tiempo.

Los resultados indicaron que durante los meses de marzo y abril (cambio de estación climatológica de invierno a primavera) se registraron las concentraciones más elevadas de PCDDs/PCDFs $96.7 \pm 2.8\%$ a $144.52 \pm 9.8\%$ en las estaciones Félix Osoreo (Figura 4.8b), CONALEP (Figura 4.9b) y Flores Magón (Figura 4.10b), ubicadas en zonas industriales. Esos resultados son similares a los encontrados con la fracción de PCBs. La actividad más elevada de PCDDs/PCDFs

(144.52±9.8%), se registró en la estación Flores Magón durante el mes de abril. En esos meses y en esa estación se registraron también las concentraciones más elevadas de PSTs (368.63 y 661.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Esos resultados coinciden con los obtenidos en otros estudios similares. Por ejemplo, Arrieta y colaboradores (2003) encontraron una correlación entre la actividad de luciferasa, indicativa de activadores del receptor de hidrocarburos aromáticos, y la concentración de partículas PM_{10} recolectadas de tres sitios del Paso del Norte, en la frontera México-USA, donde las emisiones de contaminantes son elevadas debido al alto porcentaje de vehículos antiguos sin convertidores catalíticos y la abundancia de maquiladoras y ladrilleras artesanales. En estudios realizados por Klein y colaboradores (2000-2001) en Canadá, se encontraron concentraciones de PCDDs/PCDFs de aproximadamente 1.3 pg/m^3 .

En el presente estudio, los niveles más elevados de actividad se encontraron en las estaciones ubicadas en las zonas industriales N y NO (la ubicación de la zona industrial Benito Juárez, la más grande del estado) hasta llegar a los niveles menores en las estaciones ubicadas en el SE de la ciudad.

En las estaciones localizadas en zonas habitacionales, comerciales y de alto tránsito vehicular, en las que se incluyen las estaciones CUDEQ (Figura 4.11b), Bellas Artes (Figura 4.12b), Nicolás Campa (Figura 4.13b) y Washington (Figura 4.14b) se presentaron actividades de 89.9-134.2%, tales niveles de actividad pueden deberse a que las partículas encontradas en aire urbano son una mezcla compleja de compuestos orgánicos, muchos de ellos producidos por la combustión incompleta de combustibles, y una cantidad sustancial proveniente del escape de autos en zonas de alto tránsito vehicular (Mason, 1994), sobre todo de los motores pequeños mal mantenidos (Toolkit, 2005). Efectivamente, Mason (1994) reportó compuestos capaces de unirse al receptor de hidrocarburos aromáticos en partículas provenientes del escape de automóviles. De la misma forma, Marklund y colaboradores (1987) reportaron que en los motores de 2 y 4 tiempos se generaran PCDDs/PCDFs como productos indeseables de la combustión. Además, se sabe que las partículas emitidas por motores diesel contienen concentraciones elevadas de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Algunas fuentes, sin embargo, consideran

que el abandono de nafta/gasolina con plomo y la adopción de convertidores catalíticos significa una fuente casi despreciable de liberación de PCDDs/PCDFs en los escapes de vehículos de 4 tiempos (Toolkit, 2005).

El análisis de correlación entre la actividad PCDDs/PCDFs y la concentración de PST para todas las muestras recolectadas en todas las estaciones de muestreo indica que la concentración de PST explica sólo un 9% de la variación de la actividad correspondiente a PCDDs/PCDFs. De forma similar, no hay una correlación significativa entre la velocidad del viento y las concentraciones de PCDDs/PCDFs. Además en este estudio no se encontró una correlación entre las concentraciones de PCBs y las concentraciones de PCDDs/PCDFs, quizá porque estos compuestos se generan de manera distinta en cuanto al nivel de actividad encontrado. En general, las actividades de PCDDs/PCDFs son mayores que las actividades de PCBs encontradas en la muestra. Se recomienda realizar más muestreos en zonas industriales y hacer un estudio exhaustivo del giro industrial para asociarlo acertadamente con la producción de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados. De la misma manera, se encontró que la concentración de PST y la velocidad promedio (24 h) del viento explican sólo un 19% y 25%, respectivamente, de la sumatoria de las actividades de PCBs + PCDDs/PCDFs.

En resumen, las partículas suspendidas totales colectadas del aire urbano de la ciudad de Querétaro contienen cantidades apreciables de compuestos químicos capaces de unirse al receptor de hidrocarburos aromáticos, que de acuerdo a la separación química realizada en este trabajo pueden ser dioxinas, furanos o bifenilos policlorados. Esos resultados pueden, ser incluso una subestimación de la cantidad de compuestos aromáticos clorados en la atmósfera porque se ha reportado que algunos compuestos como dibenzodioxinas y dibenzofuranos tetra y penta clorados son capaces de atravesar los filtros de fibra de vidrio durante el muestreo de partículas en zonas urbanas (Eitzer, 1986).

En estudios futuros se sugiere la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de alta resolución) de los compuestos presentes en las partículas para la separación, determinación y cuantificación inequívoca de PCBs,

PCDDs, PCDFs, u otros hidrocarburos aromáticos y el estudio de los componentes de la materia particulada y determinar su actividad y estabilidad biológica.

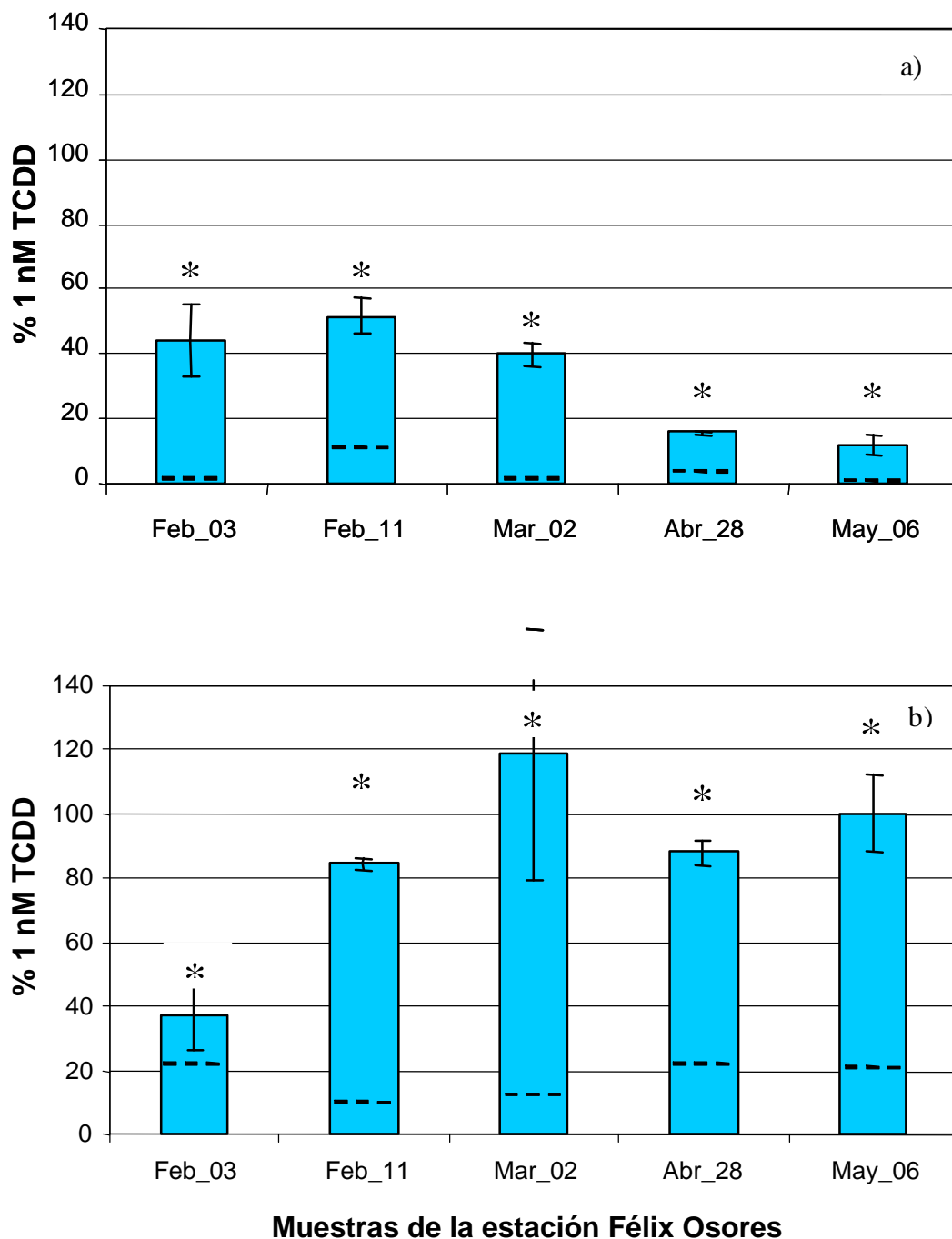
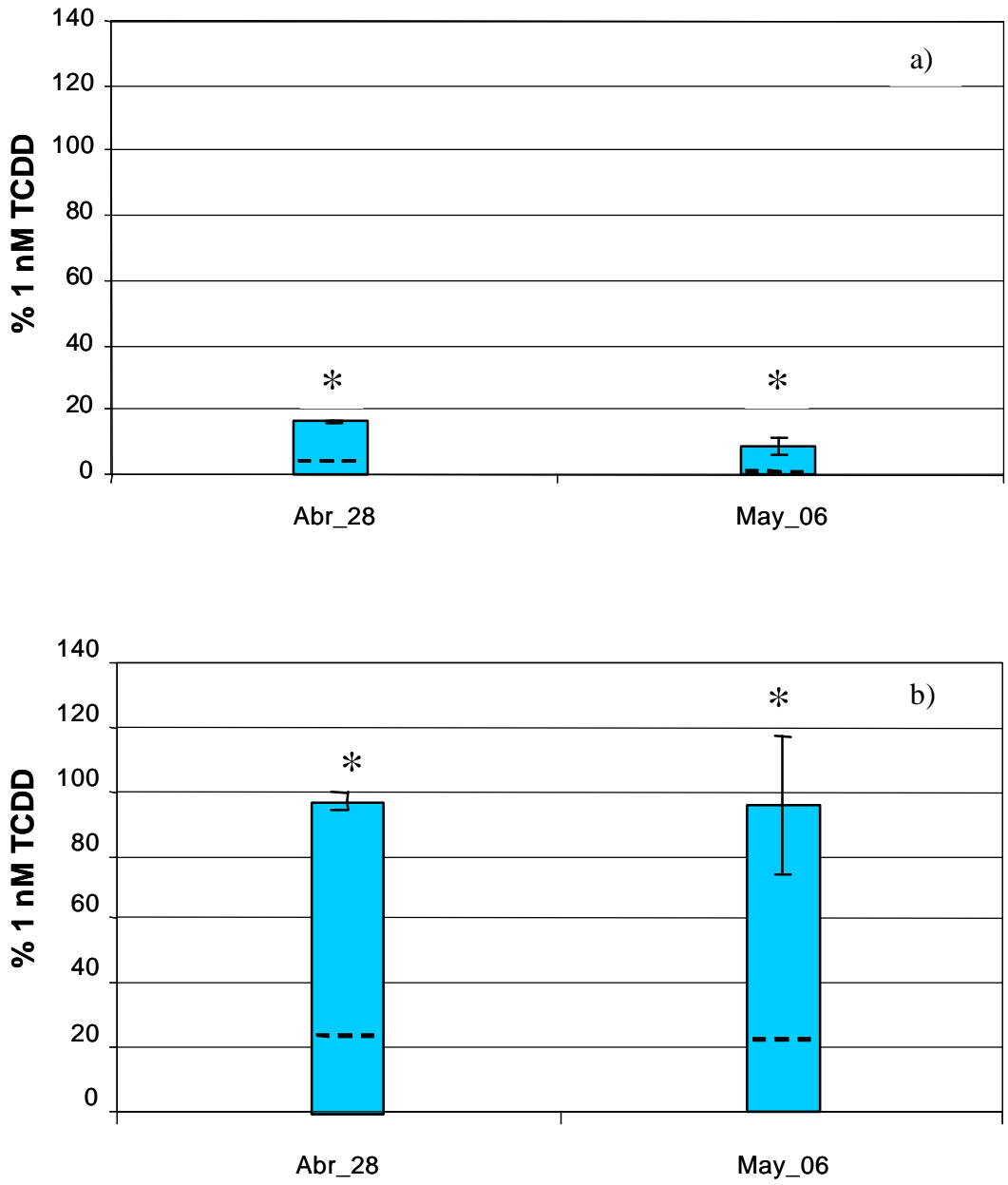


Figura 4.8. Actividades, medias y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontradas en PST recolectadas de la estación de monitoreo **Félix Osoreos**. El asterisco indica diferencia significativa ($p < 0.05$) con respecto al blanco (línea punteada).



Muestras de la estación CONALEP

Figura 4.9. Actividades, medias y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontradas en PST recolectadas de la estación de monitoreo **CONALEP**. El asterisco indica diferencia significativa ($p < 0.05$) con respecto al blanco (línea punteada).

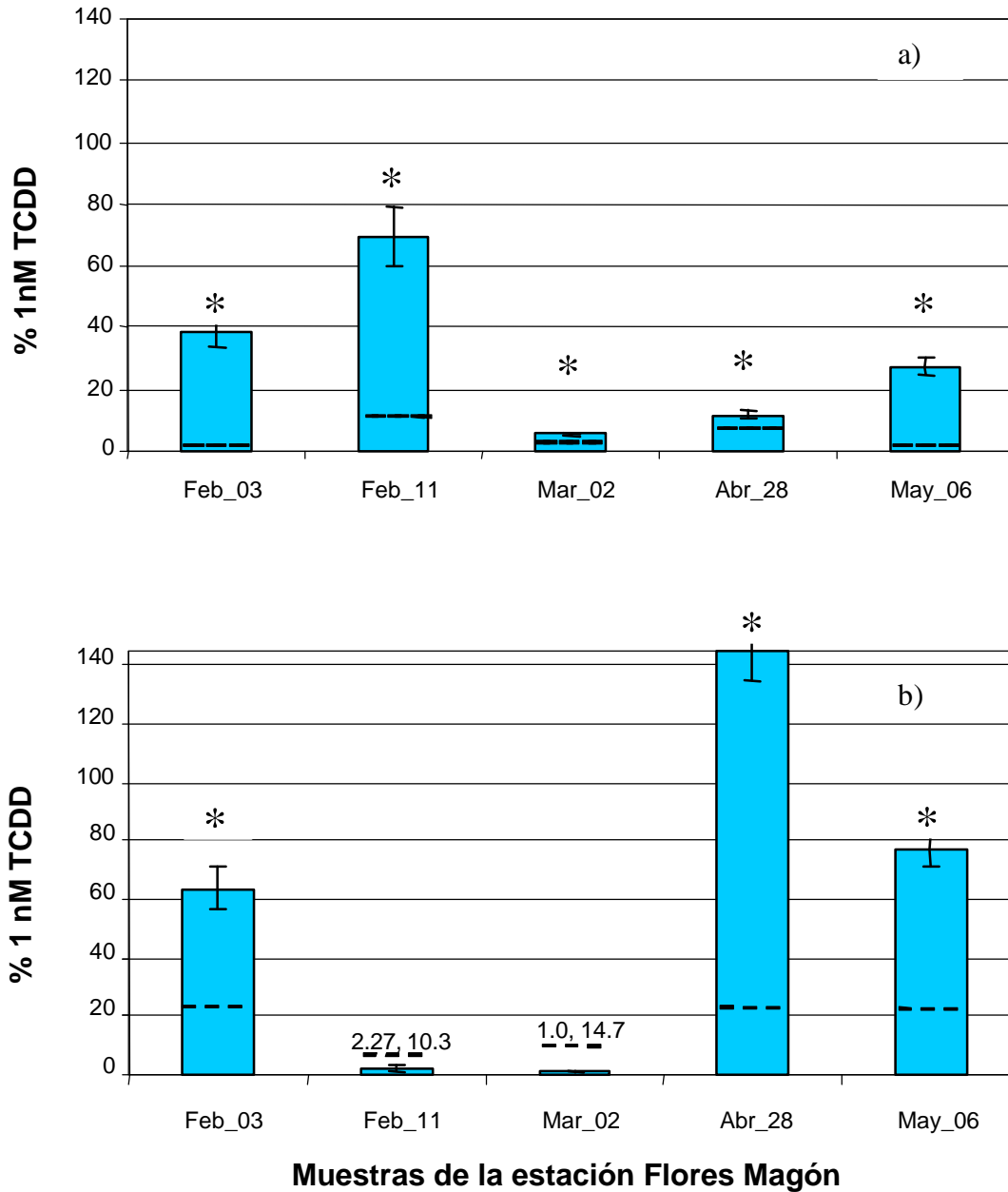


Figura 4.10. Actividades, medias y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontradas en PST recolectadas de la estación de monitoreo **Flores Magón**. El asterisco indica diferencia significativa ($p < 0.05$) con respecto al blanco (línea punteada). Los números indican las actividades de la muestra y el blanco respectivamente.

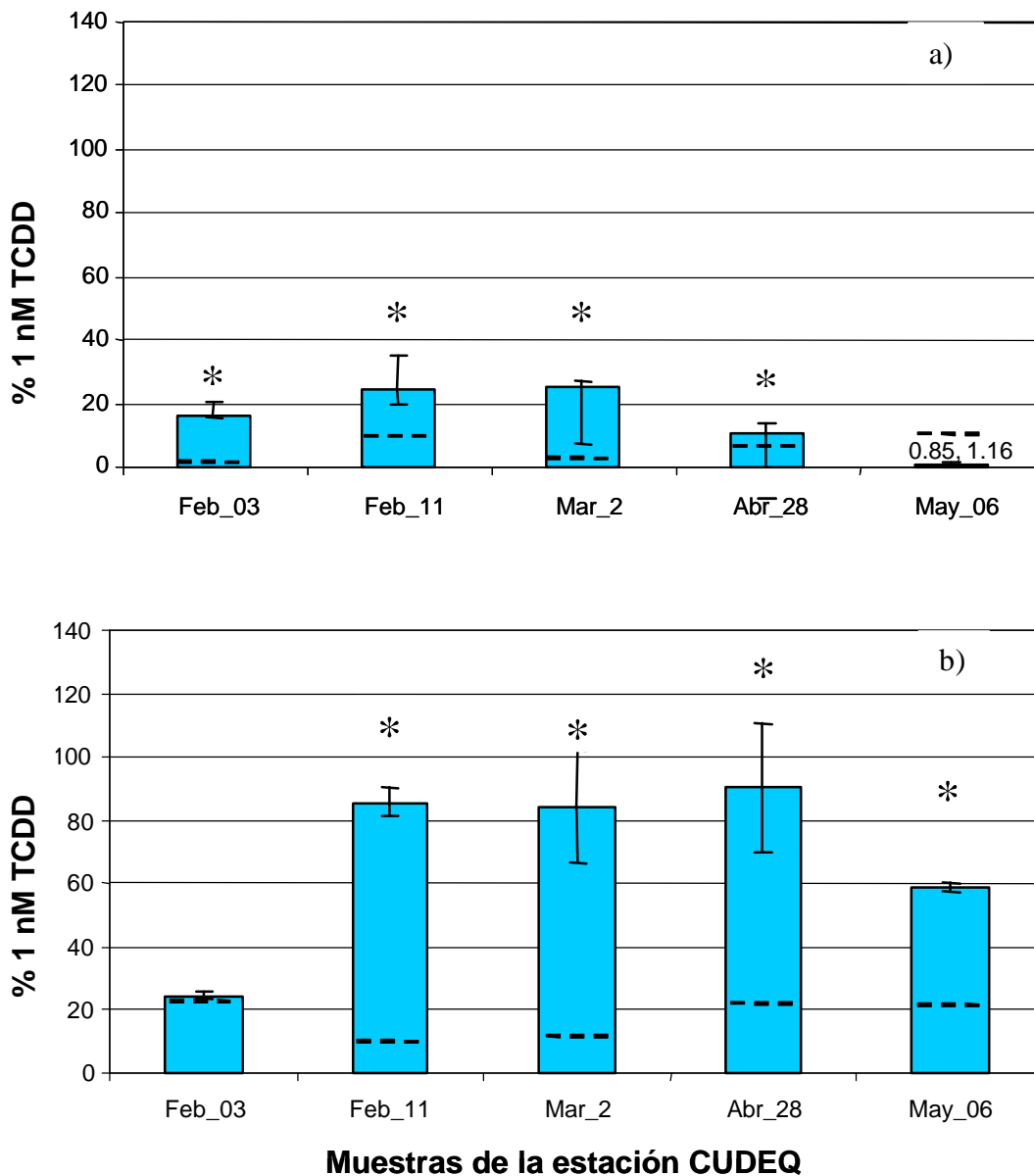


Figura 4.11. Actividades, medias y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontradas en PST recolectadas de la estación de monitoreo **CUDEQ**. El asterisco indica diferencia significativa ($p < 0.05$) con respecto al blanco (línea punteada). Los números indican las actividades de la muestra y el blanco respectivamente.

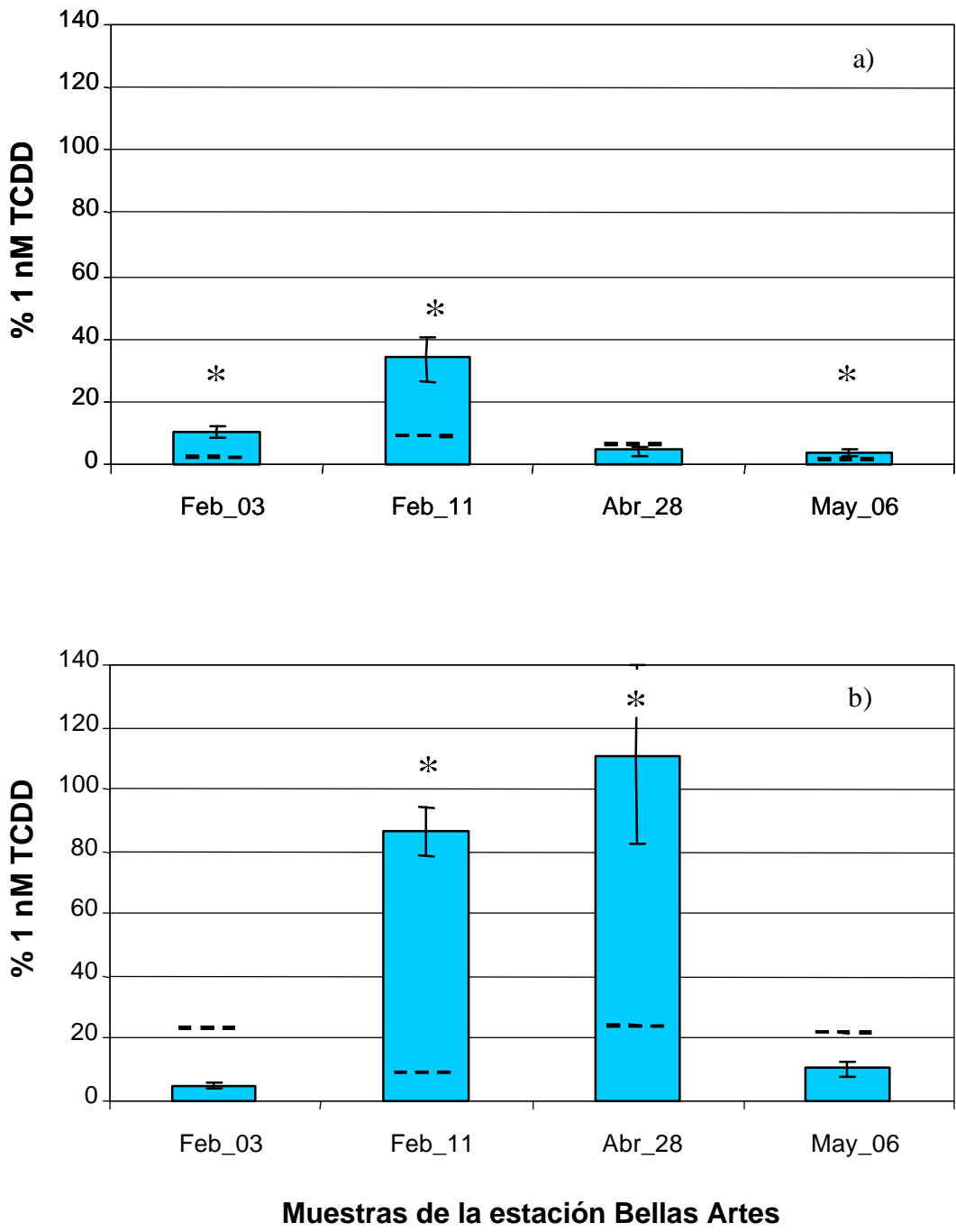


Figura 4.12. Actividades, medias y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontradas en PST recolectadas de la estación de monitoreo **Bellas Artes**. El asterisco indica diferencia significativa ($p < 0.05$) con respecto al blanco (línea punteada).

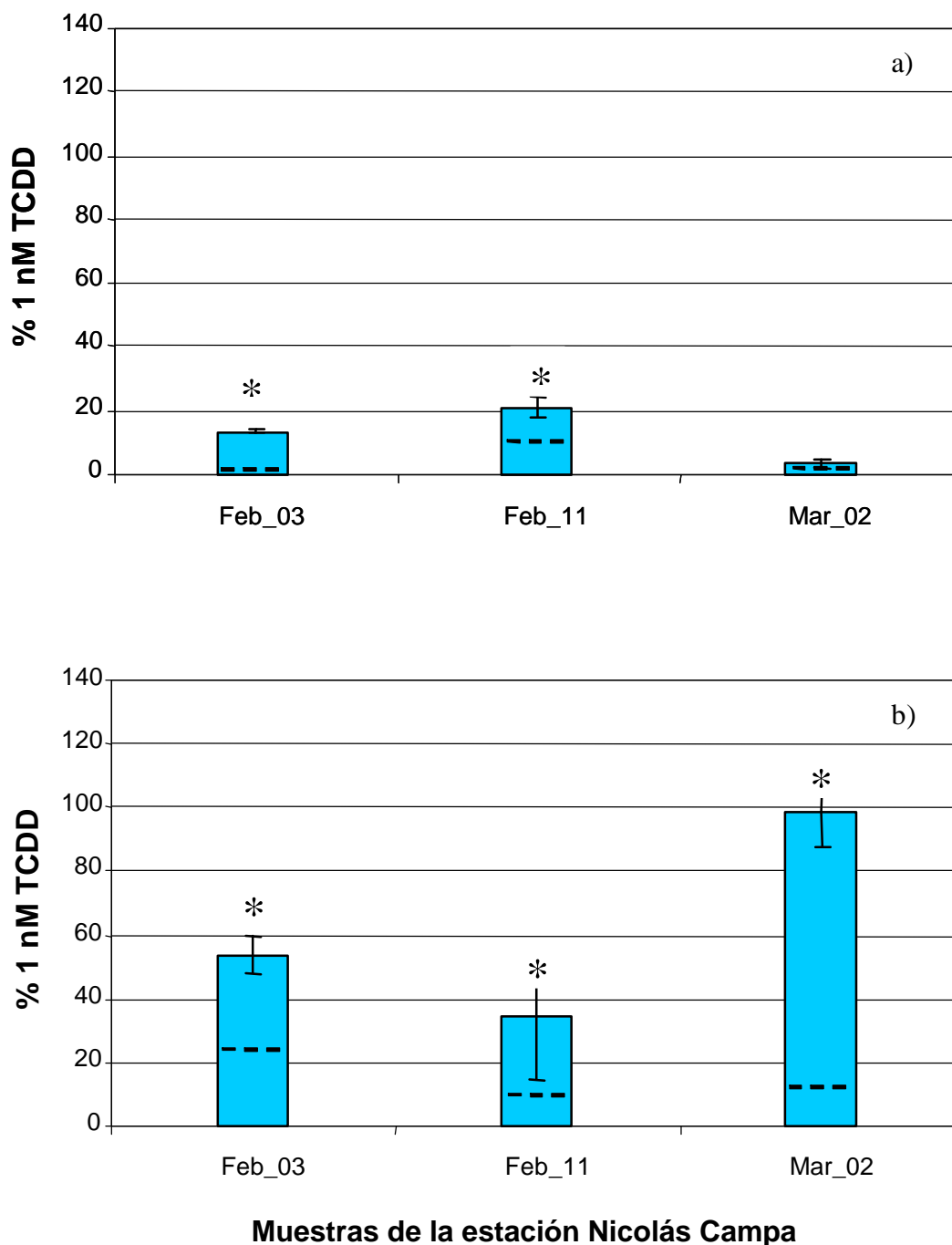


Figura 4.13. Actividades, medias y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontradas en PST recolectadas de la estación de monitoreo **Nicolás Campa**. El asterisco indica diferencia significativa ($p < 0.05$) con respecto al blanco (línea punteada).

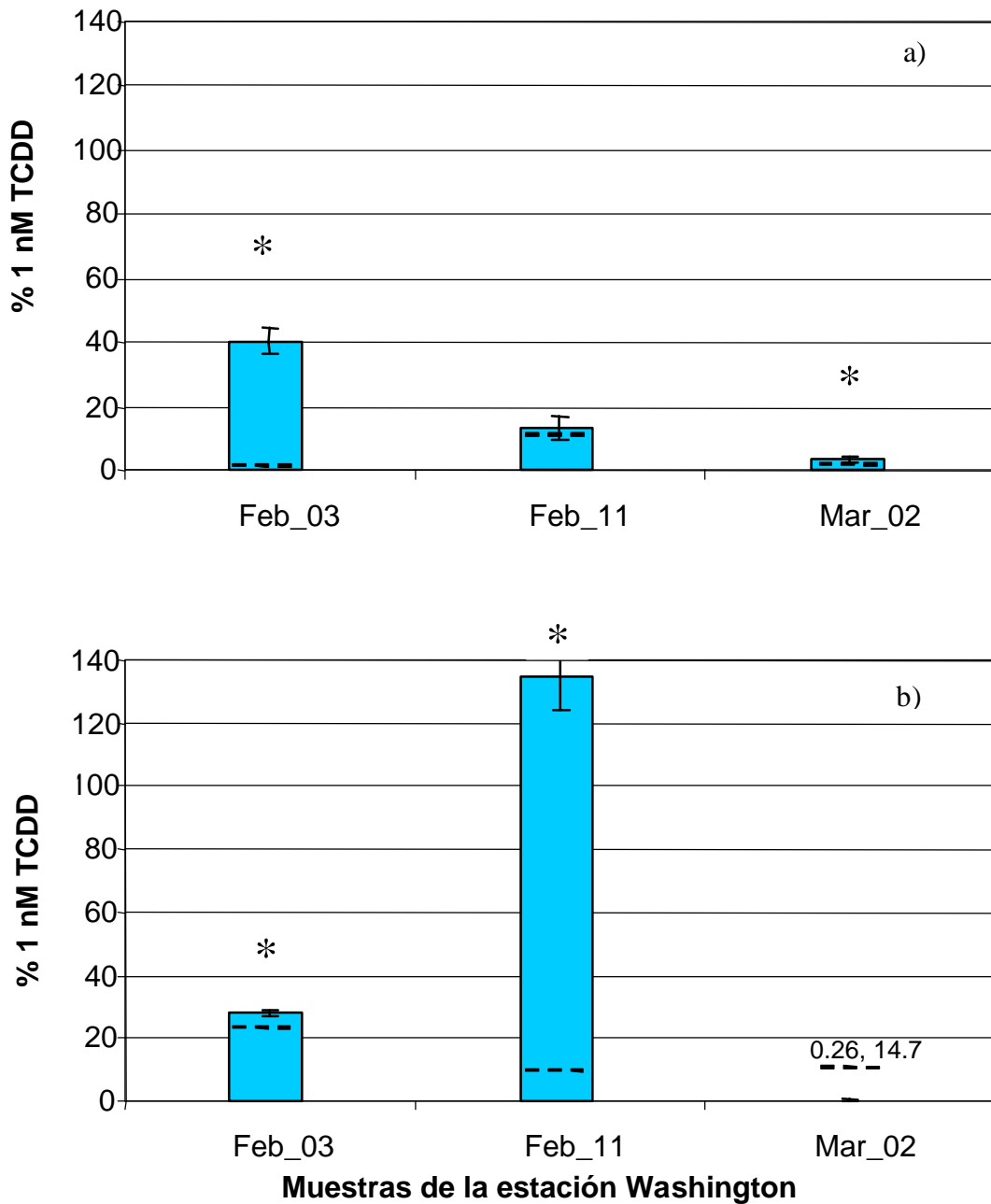


Figura 4.14. Actividades, medias y desviación estándar de PCBs (a) y PCDDs/PCDFs (b) encontradas en PST recolectadas de la estación de monitoreo **Washington**. El asterisco indica diferencia significativa ($p < 0.05$) con respecto al blanco (línea punteada). Los números indican las actividades de la muestra y el blanco respectivamente.

4.3 Dirección y velocidad de vientos dominantes

Con la información recolectada para cada una de las tres estaciones meteorológicas Satélite, Tláloc y Estadio (Figura 4.15) y para saber la dirección de movimiento de contaminantes se construyeron rosas de viento anuales para el periodo 2002-2005. Los datos se ilustran en la Figura 4.16. Las rosas de viento en la parte superior corresponden a la estación Tláloc, las de la parte derecha a la estación Estadio y las de la izquierda a la estación Satélite. De acuerdo a estos resultados, los vientos se originan en el NE-E y se dirigen hacia el NO de la ciudad. Para evidenciar cambios en el comportamiento de los vientos en función de la estación climatológica, se estudió la dirección de los vientos para las estaciones del año (invierno, primavera, verano y otoño) durante el mismo periodo. Esos resultados, para cada una de las tres estaciones meteorológicas consideradas en este estudio, se ilustran en las figuras 4.17 - 4.19. La dirección de vientos monitoreados con la estación Satélite, ubicada en el Noroeste de la Ciudad de Querétaro, es de SE a NO durante la mayor parte del año, incluyendo primavera (Figura 4.17 b), verano (Figura 4.17 c) y otoño (Figura 4.17 d). En invierno, sin embargo, la dirección de vientos es errática (Figura 4.17 a). Durante el invierno (enero, febrero y marzo) hay vientos que se originan en el SE y casi una proporción igual de vientos que se originan en el NO. Las tendencias descritas anteriormente son válidas para los cuatro años analizados (2002-2005). En la estación Tláloc, ubicada al norte de la Ciudad de Querétaro, la información recolectada indica que los vientos dominantes vienen del NE-E durante la mayor parte del año, incluyendo las 4 estaciones climatológicas (Figuras 4.18 a, b, c y d). Sin embargo, en primavera (4.18 b), pero sobre todo en invierno (Figura 4.18 a) hay vientos que se originan en el SO-O, además de los vientos que provienen del NE-E mencionados anteriormente. Estas tendencias también son válidas para el periodo 2002-2005. En la estación Estadio, ubicada al sureste de la Ciudad de Querétaro, los vientos dominantes para el periodo estudiado (2002-2005) vienen del NE-E durante la mayor parte del año, incluyendo las 4 estaciones climatológicas (Figura 4.19 a, b, c y d). Al igual que en la estación Tláloc, durante el invierno (Figura 4.19 a) y la primavera (Figura 4.19 b), hay vientos que vienen del SO-O.

La información meteorológica recolectada durante 2002-2005 indica que durante aproximadamente tres cuartos del año, incluyendo primavera, verano y otoño, los vientos se originan en el NE-E aunque en la parte noroeste de la ciudad hay vientos que se originan en el SE. De acuerdo a estos resultados, se puede considerar que las partículas suspendidas en el aire (y en general otros contaminantes) son arrastradas de la zona central de la ciudad hacia la zona industrial Benito Juárez, en el NO de la ciudad, o hacia la parte SO-O. Considerando esas direcciones de viento, también es posible predecir que los contaminantes generados en la zona industrial El Marqués serán transportados hacia el valle de Querétaro. En invierno, las condiciones meteorológicas cambian y dependiendo de la localización dentro de la ciudad, hay vientos que se originan en el NO, SE, NE-E, o O-SO. Las condiciones de dirección de vientos durante el invierno pueden promover el mezclado de contaminantes que se originan en diferentes puntos de la ciudad.

De acuerdo a los datos obtenidos, la dirección de vientos en el valle de Querétaro parece tener un comportamiento peculiar. La dirección de vientos dominantes indicada por las estaciones Tláloc y Estadio parece coincidir, sin embargo, la dirección indicada por la estación Satélite es diferente. Esa diferencia podría explicarse por la disposición orográfica del valle de Querétaro, pero también es posible que la estación satélite esté descalibrada. Además de la dirección dominante, en las rosas de viento se puede observar que hay vientos en otras direcciones, si bien, no con la misma intensidad.

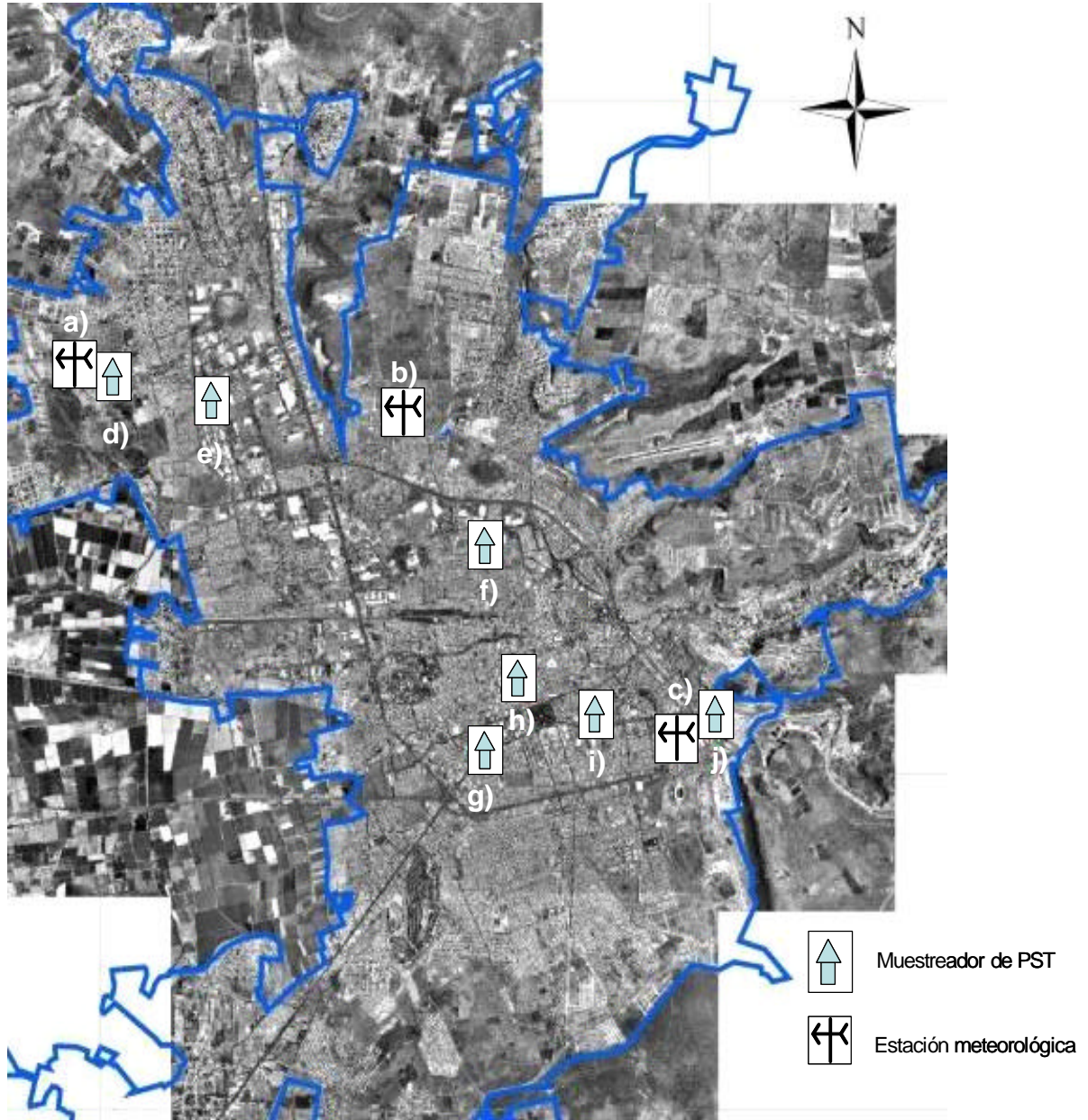


Figura 4.15. Localización de estaciones meteorológicas y de muestreadores de partículas suspendidas totales (PST) en la ciudad de Querétaro. Las estaciones meteorológicas son: a) Satélite, b) Tláloc, c) Estadio. Los muestreadores de PST son: d) Félix Osores, e) CONALEP, f) Flores Magón, g) CUDEQ, h) Bellas Artes, i) Nicolás Campa y j) Colegio Washington.

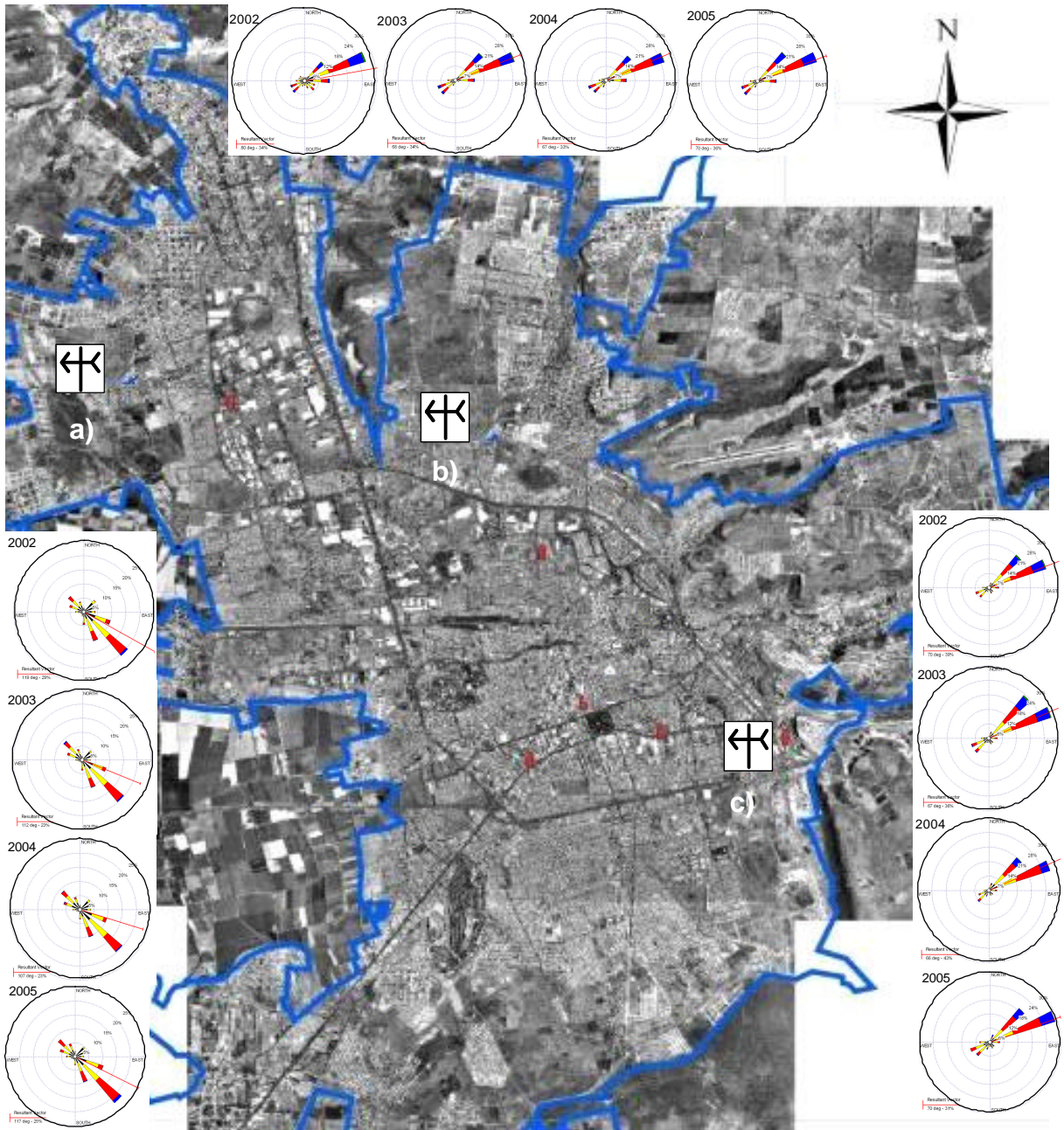
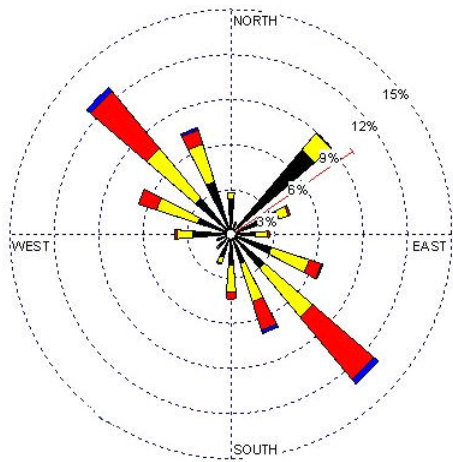
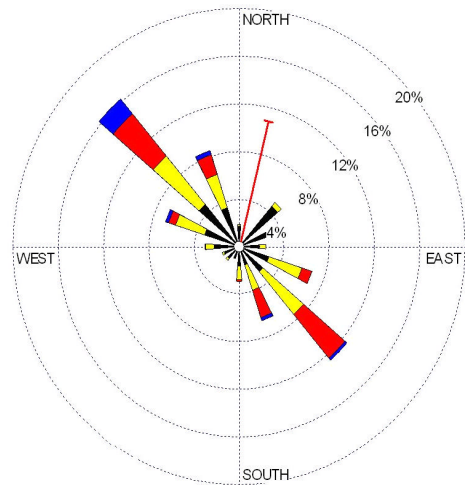


Figura 4.16. Rosas de viento anuales (2002-2005) correspondientes a las estaciones meteorológicas Satélite (a), Tlaloc (b) y Estadio (c) en la Ciudad de Querétaro.

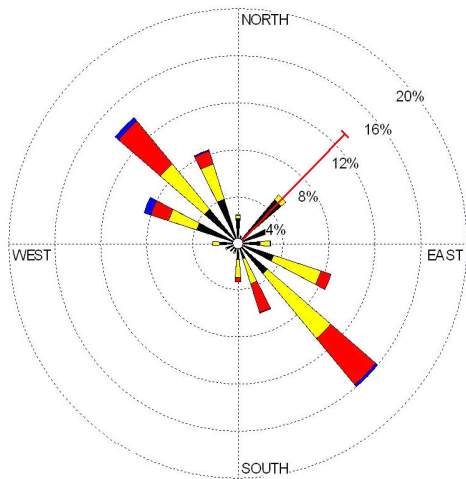
2002



2003



2004



2005

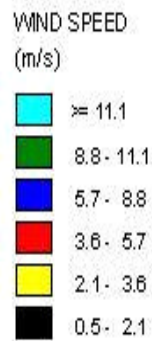
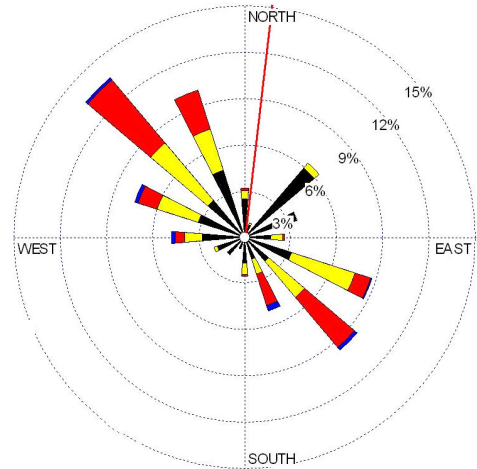
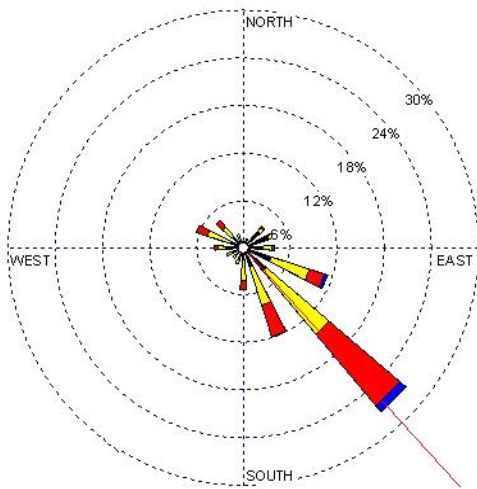
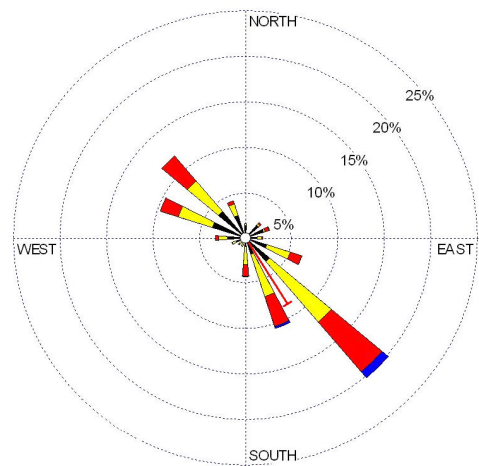


Figura 4.17 a). Rosas de viento para **invierno** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Satélite** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

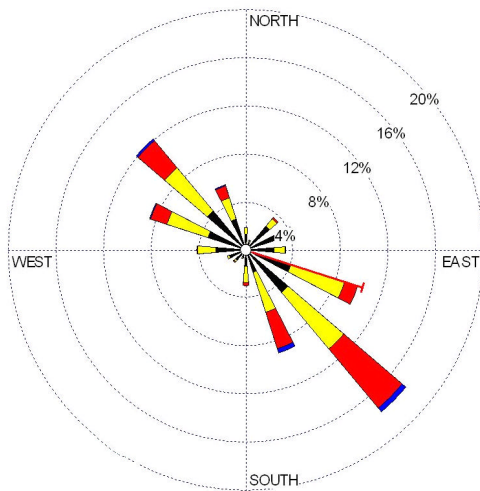
2002



2003



2004



2005

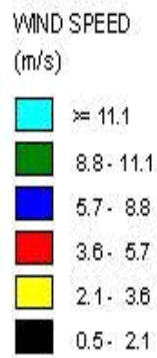
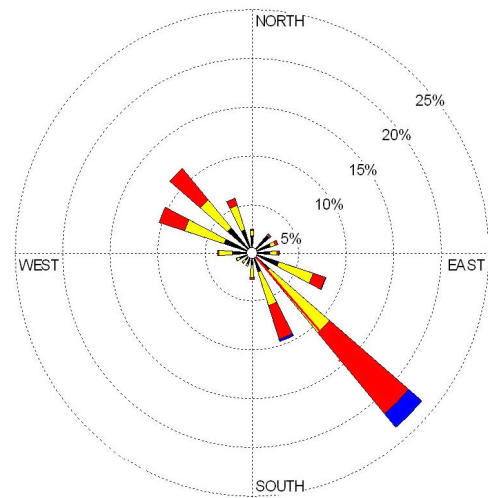
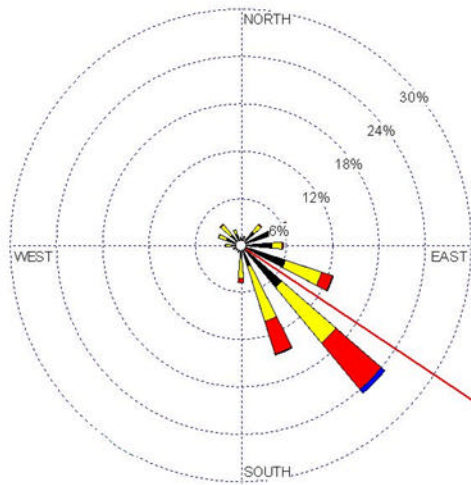
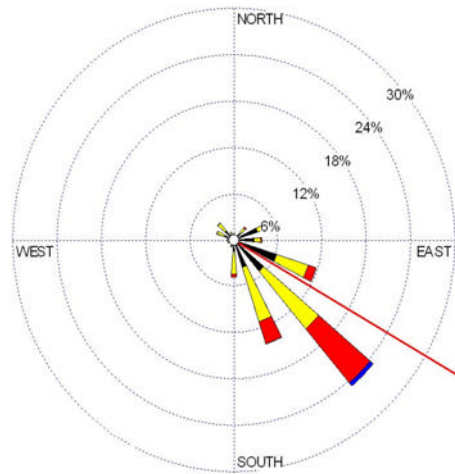


Figura 4.17 b). Rosas de viento para **primavera** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Satélite** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

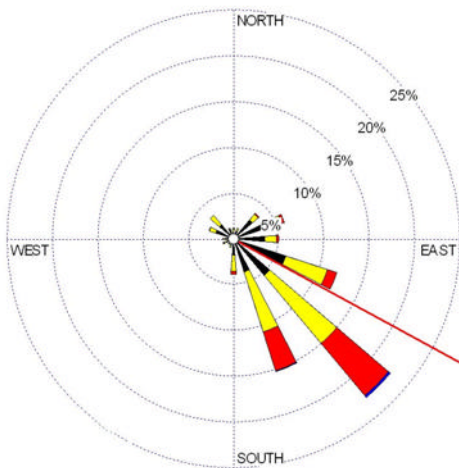
2002



2003



2004



2005

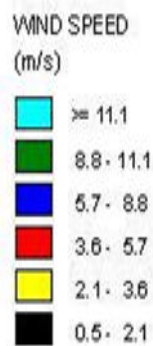
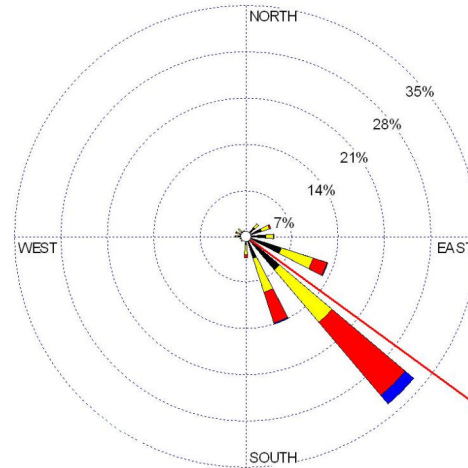
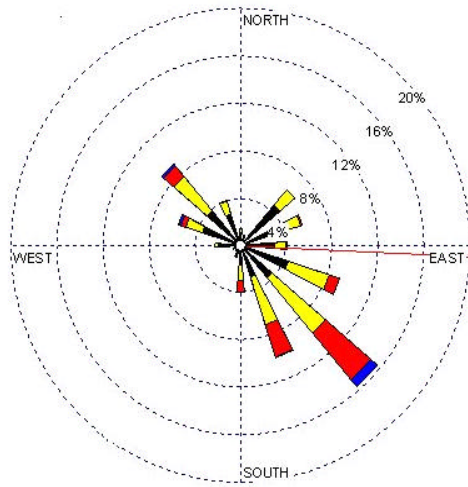
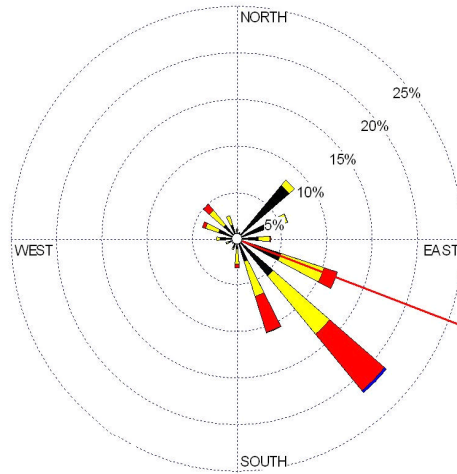


Figura 4.17 c). Rosas de viento para **verano** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Satélite** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

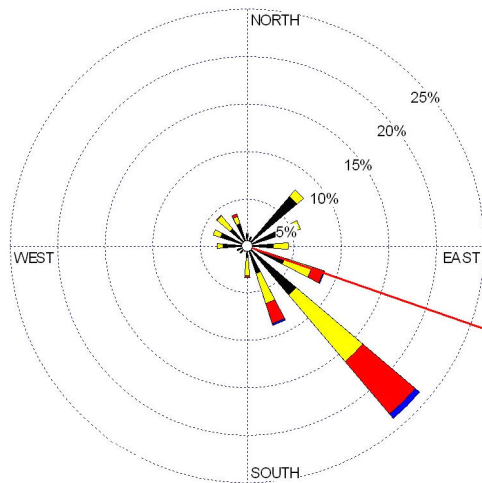
2002



2003



2004



2005

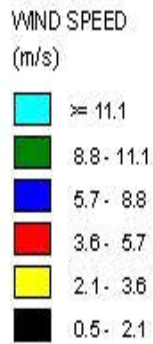
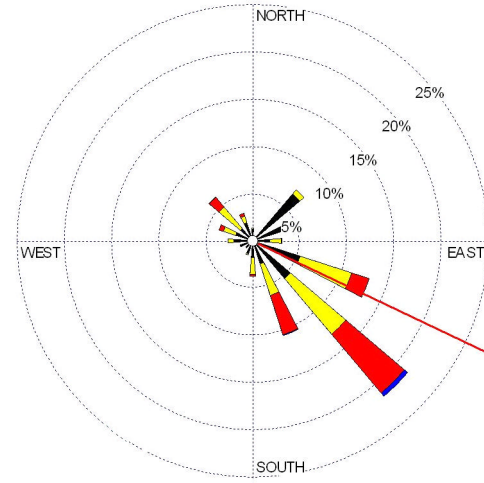
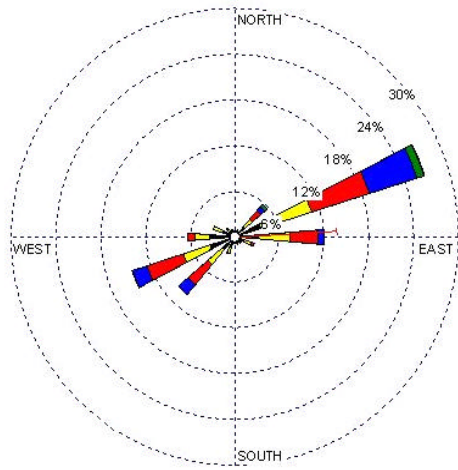
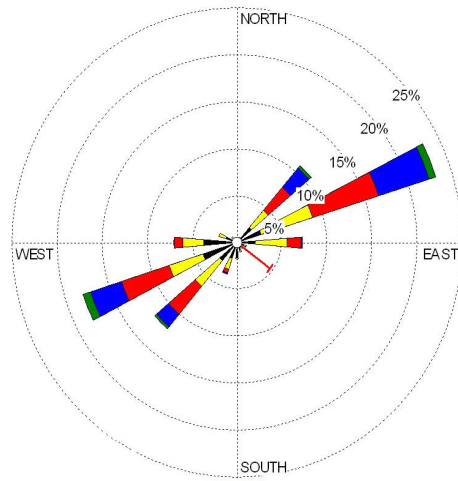


Figura 4.17 d). Rosas de viento para **otoño** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Satélite** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

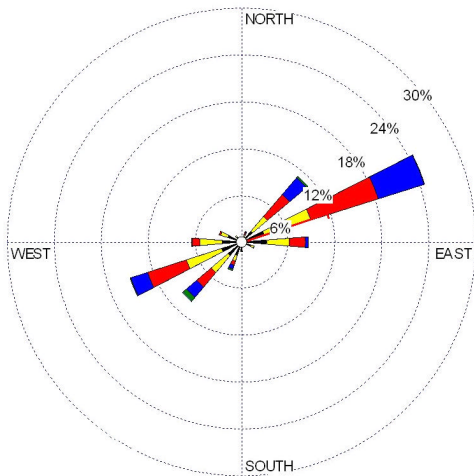
2002



2003



2004



2005

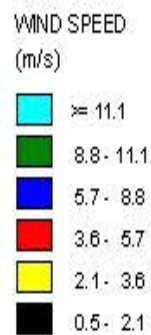
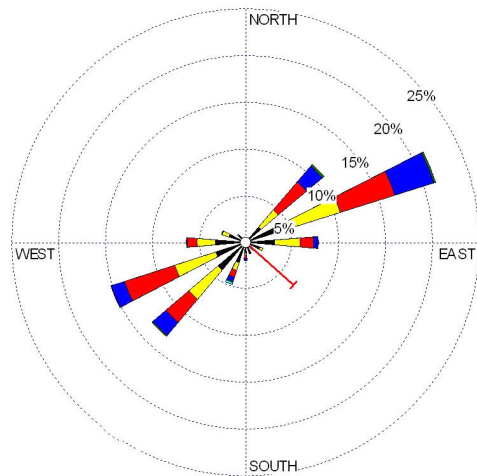
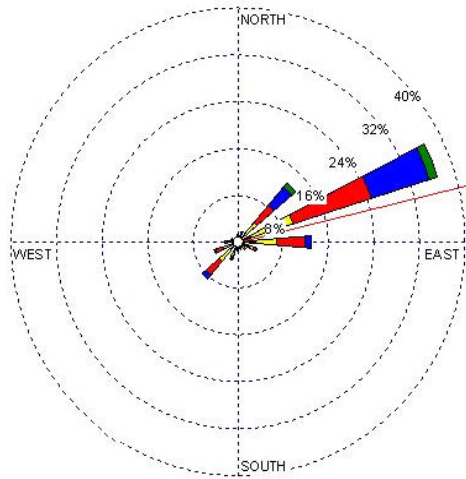
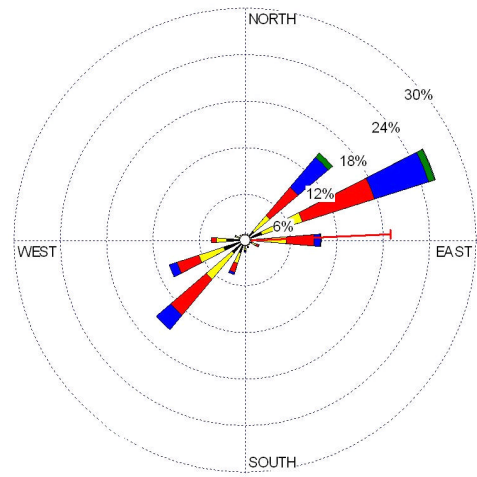


Figura 4.18 a). Rosas de viento para **invierno** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Tiáloc** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

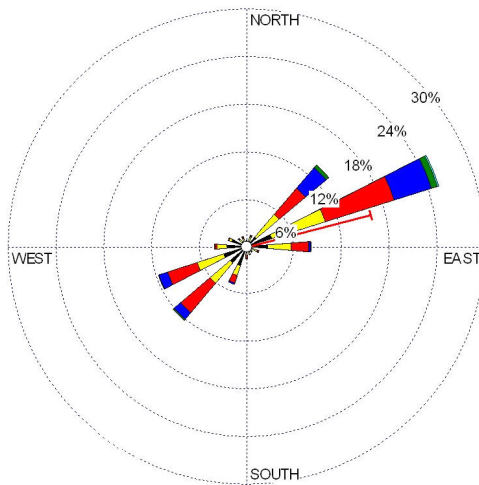
2002



2003



2004



2005

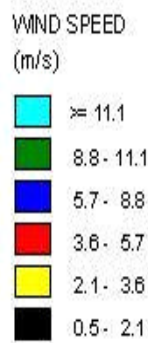
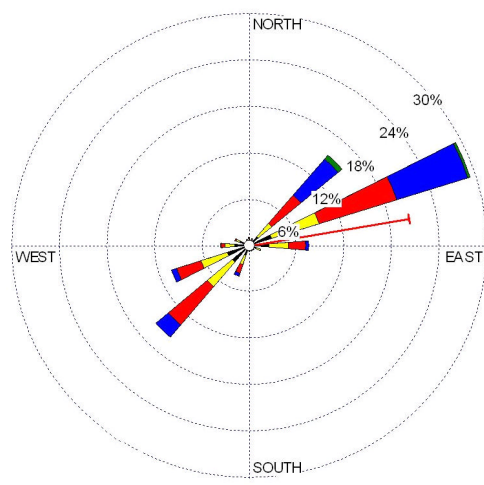
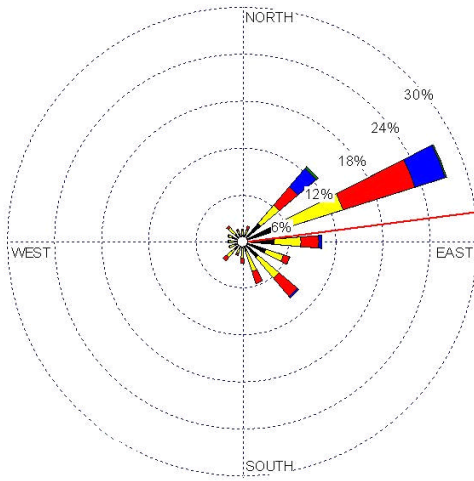
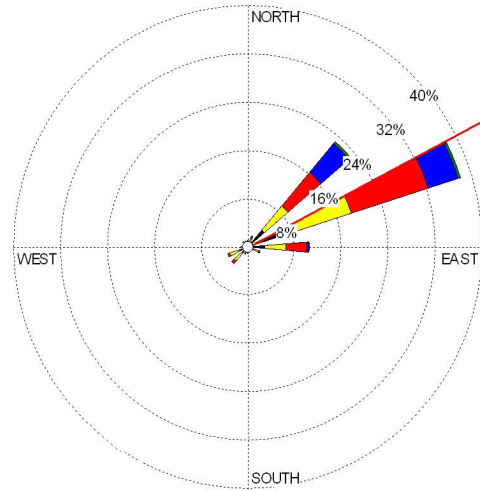


Figura 4.18 b). Rosas de viento para **primavera** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Tiáloc** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

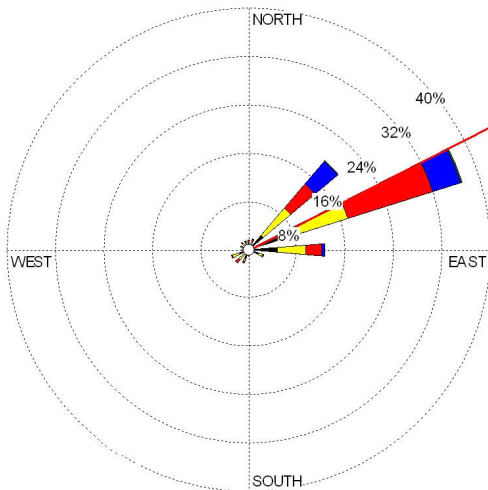
2002



2003



2004



2005

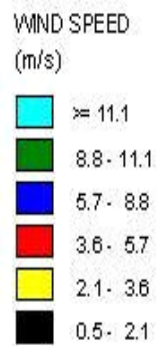
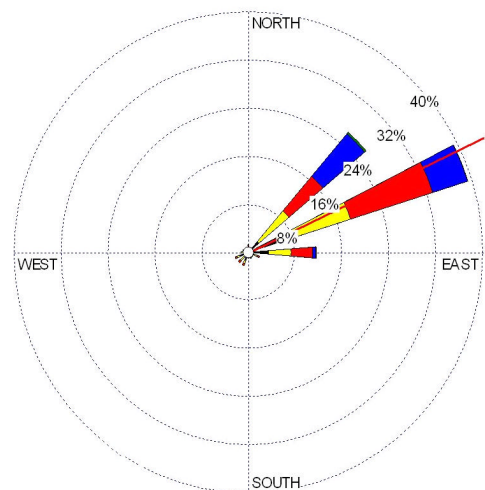
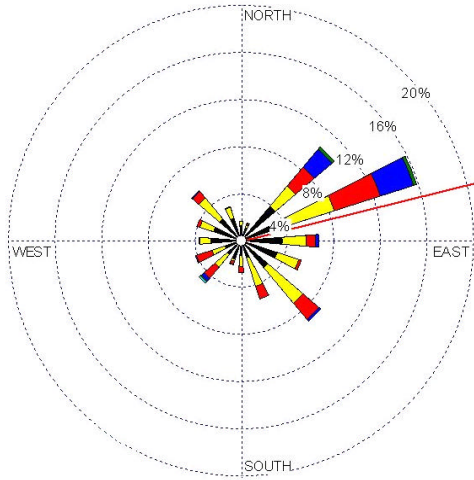
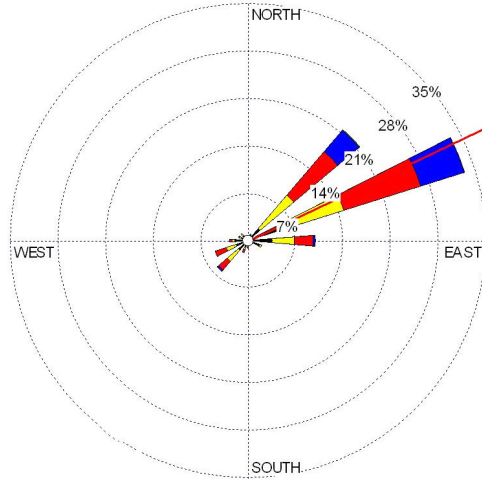


Figura 4.18 c). Rosas de viento para **verano** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Tiáloc** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

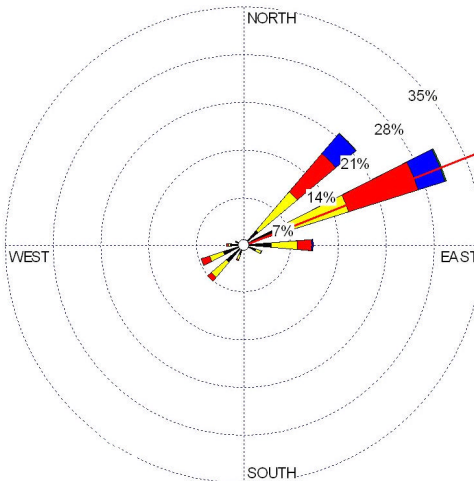
2002



2003



2004



2005

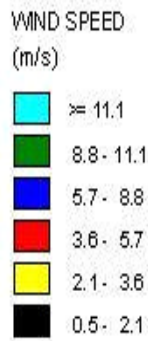
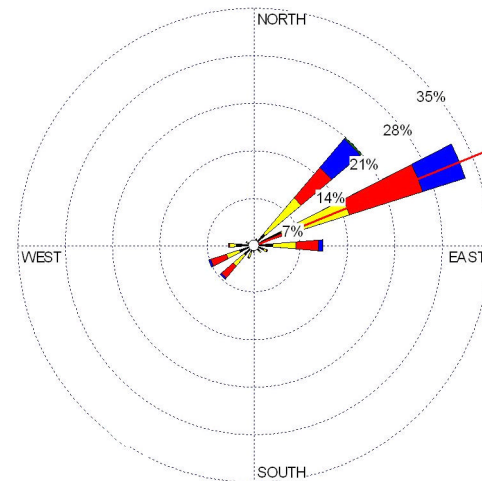
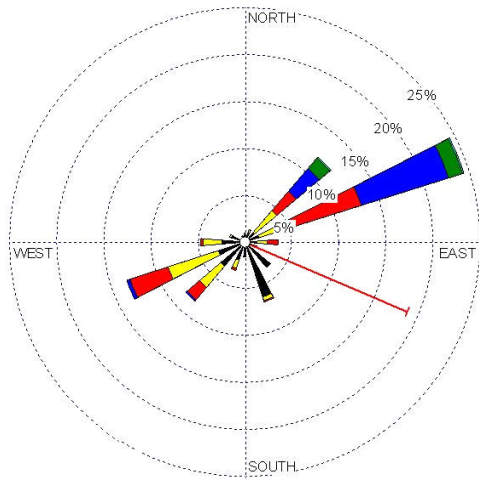
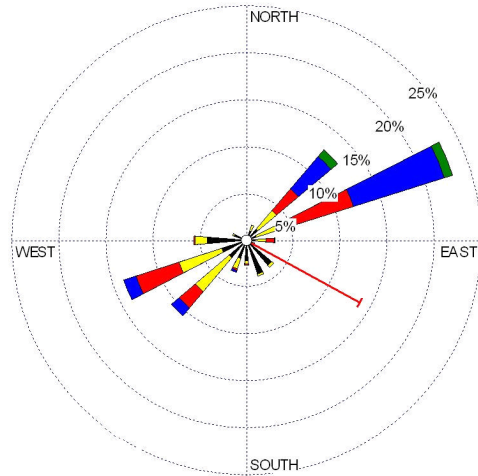


Figura 4.18 d). Rosas de viento para **otoño** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Tiáloc** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

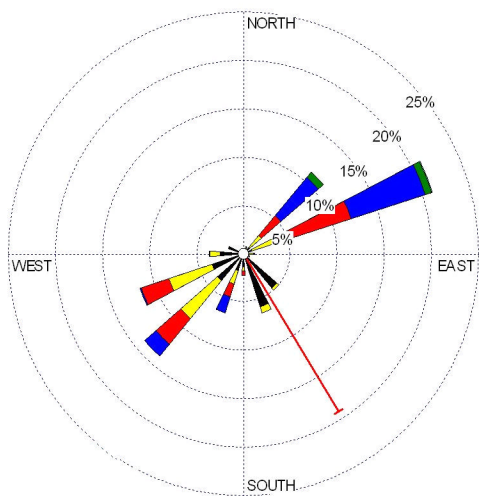
2002



2003



2004



2005

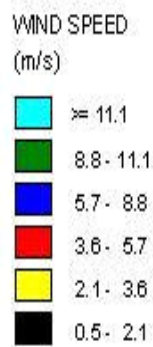
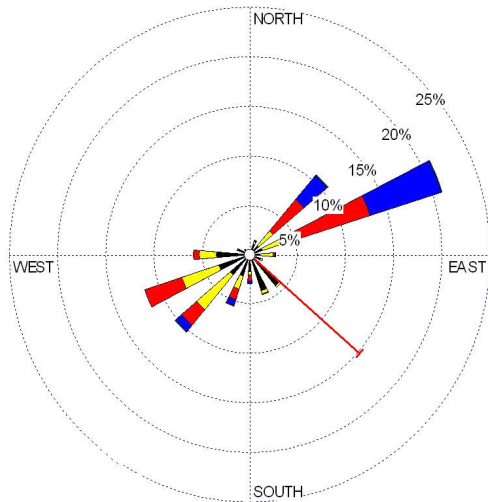
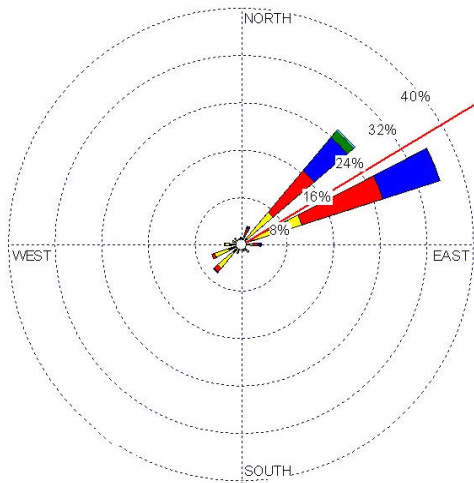
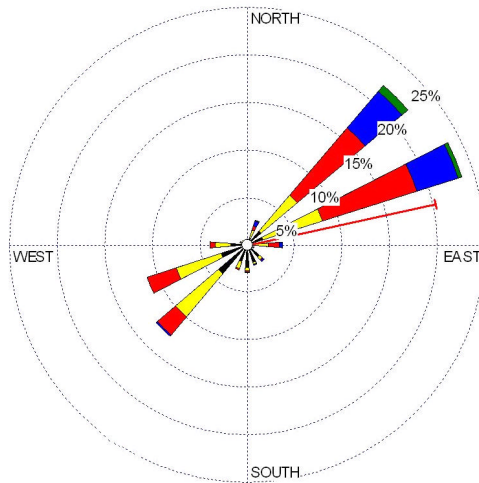


Figura 4.19 a). Rosa de vientos para **invierno** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Estadio** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

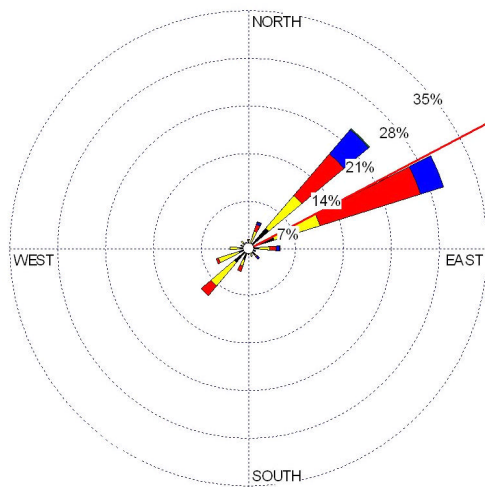
2002



2003



2004



2005

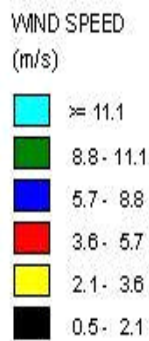
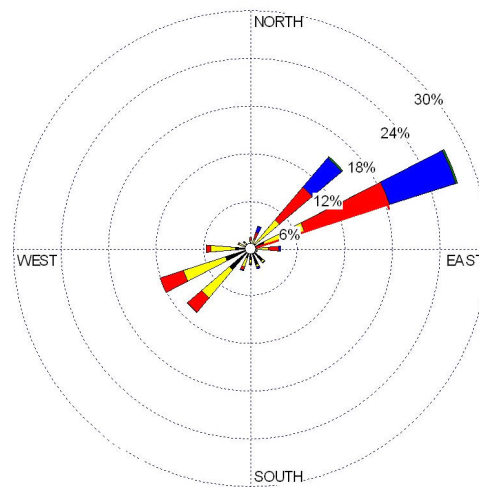
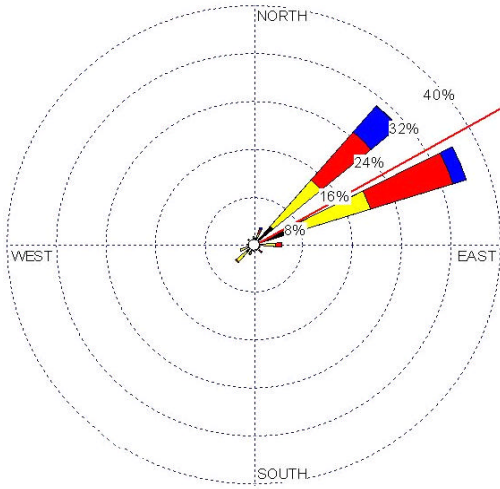
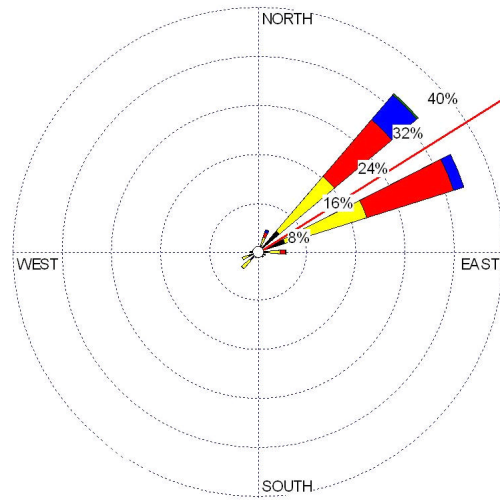


Figura 4.19 b). Rosas de viento para **primavera** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Estadio** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

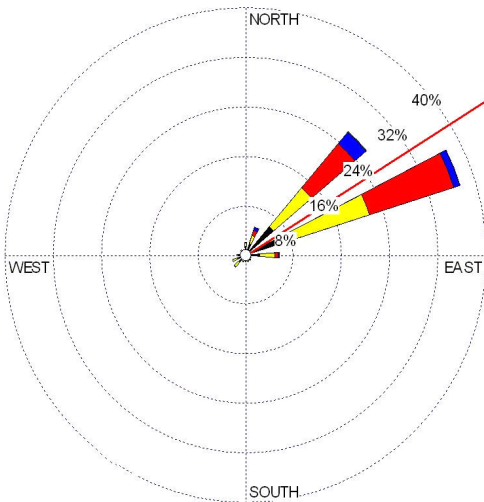
2002



2003



2004



2005

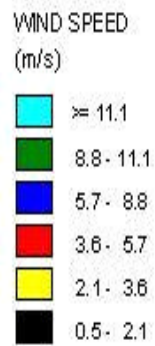
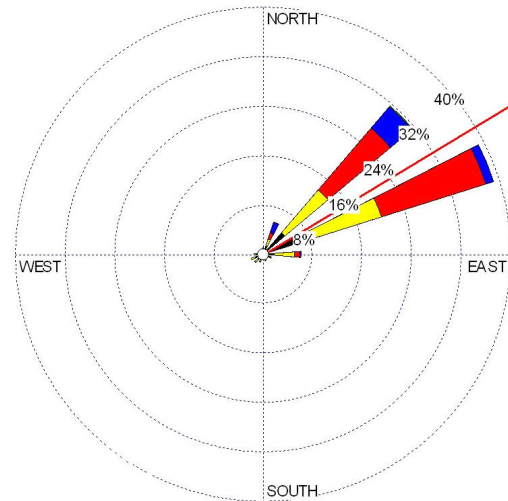
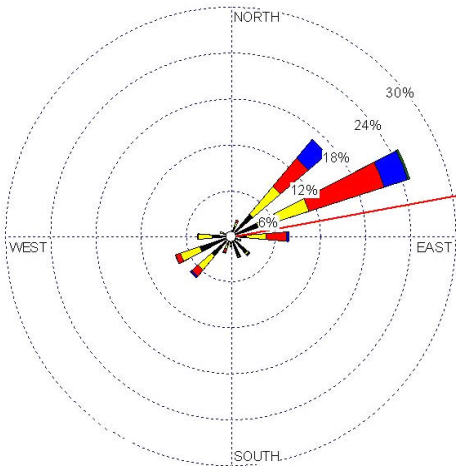
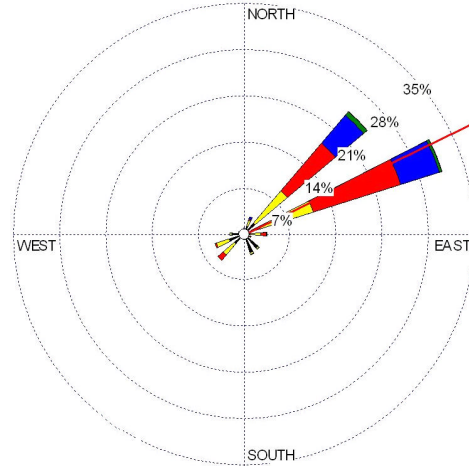


Figura 4.19 c). Rosas de viento para **verano** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Estadio** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

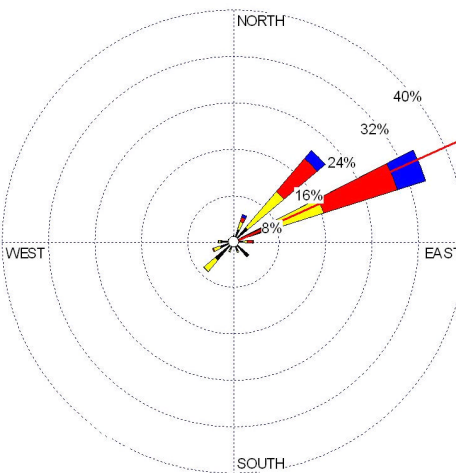
2002



2003



2004



2005

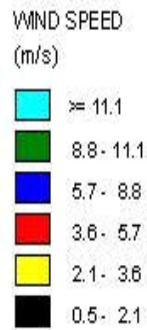
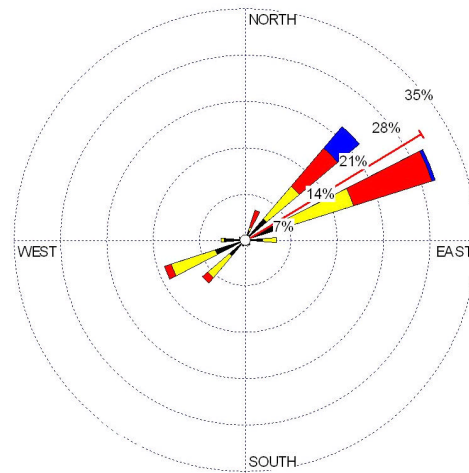


Figura 4.19 d). Rosas de viento para **otoño** (2002-2005) correspondiente a la estación meteorológica **Estadio** en la Ciudad de Querétaro. Los porcentajes indican la frecuencia de vientos y la línea roja el vector de dirección promedio.

4.3.1 Velocidad promedio de los vientos dominantes

En el Cuadro 4.1 se muestran los porcentajes de calmas y la velocidad promedio de los vientos en el periodo 2002-2005 para las estaciones meteorológicas estudiadas.

En la estación Satélite ubicada al NO de la ciudad se observó que la velocidad promedio máxima ocurrió durante la primavera (2.24-2.62 m/s), disminuyó ligeramente en verano e invierno y fue mínima en otoño (1.87-1.88m/s) con respecto a las otras estaciones del año. En la estación Tláloc ubicada al norte de la ciudad, la velocidad promedio máxima tuvo lugar durante la primavera de los años 2003-2005, con velocidades de 3.3-3.9 m/s, aunque en el invierno de 2004 se presentaron velocidades de 3.3 m/s. Para esa estación, la velocidad promedio mínima ocurrió durante el otoño (2.4-3.1 m/s). En la estación Estadio, ubicada al SE de la ciudad, la velocidad promedio máxima fue en la primavera (3.2-3.9 m/s) y la promedio mínima fue en el otoño con velocidades de 2.6-3.1 m/s durante los 4 años de monitoreo. Esas observaciones indican que la velocidad con la que los contaminantes se dispersan en la dirección del viento es mayor durante la primavera y menor durante el otoño. La velocidad del viento puede tener un efecto de dilución de la concentración de contaminantes (excepto en áreas muy polvosas donde la concentración de partículas podría aumentar) por lo que se esperaría que en primavera, la concentración de contaminantes en el valle de Querétaro fuera menor que en el resto de las estaciones del año. El crecimiento de Querétaro es uno de los mayores del país (Anuario Económico, 2002) y los sitios de construcción abundan. En esos casos es posible que las altas velocidades de viento propicien la presencia de partículas en el aire.

El porcentaje de calmas (velocidades menores a 0.5 m/s) se ilustran en el Cuadro 4.1. Las calmas son una condición atmosférica que propicia la permanencia de contaminantes y que puede incrementar las concentraciones de contaminantes a niveles nocivos para la salud. En la estación Satélite se observó que a pesar de que la primavera es la estación con velocidades de viento promedio más alta para los años estudiados, el porcentaje de calmas (16.5-21.5 m/s) varía entre 5.8-16.5%.

Los porcentajes de calmas en esa estación pueden ser tan altos como 19.3% (otoño, 2002), 21.5% (verano, 2003), 16.7% (verano, 2004) y 17% (invierno 2005). En la estación Tlálloc, el mayor porcentaje de calmas ocurrió durante otoño de los años 2002 (13.6%) y 2003 (8.7%) y durante el invierno de los años 2004 (8.3%) y 2005 (8.29%). El menor porcentaje de calmas ocurrió en primavera de los años 2002 (2.93%), 2003 (3.85%) y 2004 (6.46%) y en verano de 2005 (3.8%). En la estación Estadio, los mayores porcentajes de calmas ocurrieron durante otoño de 2002 y 2003 y en invierno de 2004 y 2005. Aún en las estaciones del año con velocidades promedio de viento más altas, el porcentaje de calmas es considerable. El rango de calmas para esas estaciones del año, para todos los años estudiados, varía entre 2.9-16.5%. Aunque la permanencia de contaminantes depende también de otros factores, el porcentaje de horas de riesgo por contaminación en Querétaro puede ser hasta del 16.5%.

Cuadro 4.1. Porcentaje de calmas y velocidad promedio de vientos en el periodo 2002-2005 en las tres estaciones meteorológicas estudiadas.

SATELITE	2002				2003				2004				2005			
	I	P	V	O	I	P	V	O	I	P	V	O	I	P	V	O
Calmas (%)	14.03	5.82	10.8	19.3	18.5	16.5	21.5	15.4	14.3	11.9	16.7	16.6	17.0	8.15	15.0	14.7
Velocidad Promedio (m/s)	2.10	2.62	2.21	1.88	2.09	2.27	1.98	2.02	2.17	2.24	2.03	1.87	2.02	2.61	2.38	2.08

TLALOC	2002				2003				2004				2005			
	I	P	V	O	I	P	V	O	I	P	V	O	I	P	V	O
Calmas (%)	8.29	2.93	5.94	13.6	8.43	3.85	6.34	8.70	8.33	6.46	7.25	8.24	8.29	4.08	3.80	6.66
Velocidad Promedio (m/s)	3.18	3.94	2.95	2.40	3.35	3.77	3.36	3.14	3.33	3.33	3.11	2.86	3.03	3.79	3.59	3.30

ESTADIO	2002				2003				2004				2005			
	I	P	V	O	I	P	V	O	I	P	V	O	I	P	V	O
Calmas (%)	11.67	4.38	5.57	13.1	10.7	5.91	5.8	12.4	12.4	6.17	7.97	9.75	14.5	5.52	3.30	6.99
Velocidad Promedio (m/s)	3.12	3.85	3.16	2.63	3.26	3.33	3.20	3.14	3.15	3.21	2.81	2.76	2.88	3.45	3.33	2.83

4.3.2 Precipitación pluvial

Se analizó la precipitación pluvial en la ciudad de Querétaro para estimar la fracción de tiempo en que el aire está limpio por efecto de la lluvia. El periodo más intenso de lluvias ocurre en los meses julio, agosto y septiembre (2002), mayo, agosto y septiembre (2003), septiembre y octubre (2004) y julio y agosto (2005). El Cuadro 4.2, muestra los porcentajes de horas secas y el número de horas correspondientes al periodo. El porcentaje de horas con lluvia varía entre 2.75% y 3.04% para 2002, 2.31% y 3.08% para 2003, 4.3% y 8.92% para 2004 y 1.7% y 4.04% para 2005.

Cuadro 4.2. Porcentaje de horas húmedas y número total de horas (en paréntesis) en el periodo 2002-2005 en estaciones meteorológicas localizadas en diferentes zonas en la Ciudad de Querétaro.

	2002	2003	2004	2005
Satélite	3.0 (8136)	2.3 (8760)	8.9 (7141)	4.0 (8760)
Tlálloc	2.8 (8758)	3.0 (8760)	3.8 (7164)	1.9 (8220)
Estadio	2.8 (8377)	3.1 (8760)	4.3 (5744)	1.7 (6395)

4.3.3 Frecuencia de condiciones que favorecen deposición

Se analizaron simultáneamente las velocidades de viento y las temperaturas registradas durante el año 2005 para estimar la fracción de tiempo en el que se favorece la deposición de partículas. Ese análisis se realizó durante el mismo periodo durante el cual se determinaron dioxinas/furanos y bifenilos policlorados en partículas suspendidas totales. Durante 2005, 8%, 4.3% y 5.1% del año se registraron temperaturas y velocidades de viento ($0^{\circ}\text{C} < \text{temperatura} < 16^{\circ}\text{C}$, $\text{velocidad} < 0.5\text{m/s}$) que favorecen la deposición de partículas en las estaciones Satélite, Tláloc y Estadio respectivamente. De forma similar, en aproximadamente 7.8-12% del año, dependiendo de la ubicación, se registran temperaturas superiores a 29°C ; se sabe que temperaturas elevadas se favorece la evaporación y emisión de compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno y reacciones fotoquímicas que favorecen la formación de ozono y partículas finas (INEM, 1999).

En general, la calidad del aire respecto a partículas suspendidas totales es aceptable debido a que las concentraciones no rebasan el límite máximo permisible para PSTs, ($260 \mu\text{g}/\text{m}^3$, límite establecido en la NOM-024-SSA1-1993) a excepción de temporadas en las cuales se realizan actividades de construcción, mientras que las concentraciones de PSTs son mínimas durante la temporada de lluvias (frecuentemente en los meses de julio, agosto y septiembre). Sin embargo, la población de la ciudad de Querétaro está expuesta a concentraciones de dioxinas/furanos, bifenilos policlorados y posiblemente otras especies presentes en partículas suspendidas totales en el aire ambiental.

De acuerdo a los resultados obtenidos de nuestros blancos analizados, podemos afirmar que el procedimiento de extracción, limpieza, separación, análisis y manipulación de muestras puede contribuir hasta con 13.5% de la actividad de PCBs y hasta con 24% de la actividad de PCDDs/PCDFs encontrada en las muestras que se analizaron. De forma interesante, en las 7 estaciones de muestreo de PSTs se encontraron actividades correspondientes a las fracciones de PCBs y PCDDs/PCDFs, ésta fracción registra las actividades más elevadas; ambas actividades provienen generalmente de zonas industriales, y el tránsito vehicular contribuye sólo de forma moderada, tomando en cuenta además que las PST son arrastradas de la zona central de la ciudad hacia la zona industrial durante la mayor parte del año.

En el presente estudio, además se realizaron rosas de viento para conocer la dirección del movimiento de los contaminantes estudiados, de acuerdo a los resultados los vientos se originan en el NE-E y se dirigen hacia el NO de la ciudad generalmente; sin embargo en invierno las condiciones meteorológicas cambian promoviéndose el mezclado y/o dilución de contaminantes que se originan en diferentes puntos de la ciudad, razón por la que no se registra una tendencia anual y dependiendo de la localización dentro de la ciudad, hay vientos que se originan además en el NO, SE, NE-E ú O-SO. Otra variable importante a considerar es la velocidad del viento con la cual los contaminantes se dispersan, en este trabajo se encontró que la velocidad es mayor durante la primavera y menor en el otoño, el porcentaje de calmas es considerable durante el otoño e invierno, por lo que en la

Ciudad de Querétaro el porcentaje de horas de riesgo por contaminación podría ser hasta del 16.5%. Para finalizar, en aproximadamente 7.8-12% del año, dependiendo de la ubicación, se registran temperaturas superiores a 29 °C que promueven la evaporación y emisión de compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno y reacciones fotoquímicas que favorecen la formación de ozono y partículas finas.

V. CONCLUSIONES

1. La calidad del aire en la ciudad de Querétaro, estimada por la concentración de partículas suspendidas totales, es buena; solamente 3 mediciones en 2005 sobrepasaron el límite máximo permisible ($260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ límite establecido en la NOM-024-SSA1-1993).
2. De acuerdo a la dirección de vientos dominantes, durante la mayor parte del año las PST son transportadas de la zona central de la ciudad hacia la zona industrial Benito Juárez, excepto en invierno cuando hay una tendencia opuesta.
3. En la ciudad de Querétaro se registraron actividades de dioxinas/furanos y bifenilos policlorados en todas las estaciones de muestreo estudiadas en el periodo estudiado.
4. Las actividades de PCDDs/PCDFs encontradas en PST son notablemente superiores a las actividades de PCBs encontradas en la misma muestra.
5. El porcentaje de condiciones (calmas y temperaturas bajas) que favorecen la permanencia de partículas en el Valle de Querétaro es mayor durante el otoño e invierno para el periodo de estudio.

VI. RECOMENDACIONES

Colocar una estación de monitoreo de PSTs en la zona Nor-Este de la ciudad de Querétaro para determinar mejor las condiciones meteorológicas del Valle de Querétaro.

Estudiar los componentes de la materia particulada y determinar su actividad y estabilidad biológica.

Tomar muestras biológicas de organismos vivos (animales y personas) en diferentes zonas de la ciudad de Querétaro para cuantificar la presencia de HAH y sus efectos.

Analizar otros medios ambientales (agua, suelo, sedimentos) para la detección de HAH.

Realizar una caracterización de los compuestos químicos en PST por cromatografía de gases/espectrometría de masas de alta resolución para detectar y cuantificar más específicamente dioxinas y otros hidrocarburos aromáticos halogenados.

Efectuar un inventario de las industrias que pudieran ser emisoras de HAH y otros contaminantes criterio.

LITERATURA CITADA

Andersson, P., et al. 1993. Analysis Polychlorade Dibenzo-furano, Polychlorade Dibenzodioxin. University of Umea, Sweden. September, 1993.

Anuario Económico 2002. Secretaría de Desarrollo Sustentable (SEDESU). Gobierno del Estado de Querétaro.

Arrieta, D.E., Ontiveros, C.C., Whai Li, W., Garcia, J.H., Denison, M.S., Mc Donals J.D., Burchiel S.W. and Washburn B.S. 2003. Aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of particulate organic matter from the Paso del Norte airshed along the U.S.-Mexico border. *Environmental Health Perspectives*. 111 (10).

ATSDR.1998. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins. Update. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services.

Ballschmiter, K., Buchert, H., Niemczyk, R., Munder, A. and Swerev, M. 1986. Automobile exhausts municipal waste incineration as sources of the polychlorodibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) found in the environment. *Chemosphere* 15(7): 901-915.

Birmingham, B., Gilman, A., Grant, D. et al. 1989. Dietary intake of PCDD and PCDF from food in Ontario, Canada, *Chemosphere* 19: 507-512.

Birrell, J., Frost, G.J. and Parkin, J.M. 1983. The development of children with congenital hypothyroidism. *Dev. Med. Child. Neurol.* 25: 512-519.

Bonn B. 1998. Dioxins and furans in bed sediment and fish tissue of the willamette Basin, Oregon, 1992-1995. U.S. Geological survey water-resources investigations report 97-4082-D. National Water-quality Assessment Program.

Cantor, D.S., Holder, G., Cantor, W., Kahn, P.C., et al. 1993. In utero and postnatal exposure to 2,3,7,8 -TCDD in Times Beach, Missouri: 2. Impact on Neurophysiological Functioning. In: *Dioxin'93, 13th International Symposium on chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Vienna, September 1993. *Organohalogen Compounds* 13: 341-344.

CCAAN, Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte. 1997. Rastreo de dioxinas. Estudio de la CCAAN sobre movimiento de emisiones de Canadá, México y EU al Ártico. Nunavut.

Cerlesi, S., Di Domenico, A. and Ratti, S. 1989. 2,3,7,8,-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) persistence in the Seveso (Milan, Italy) soil. *Ecotoxicol Environ Saf* 18 (2): 149-64.

Chem Sources. 2001 Chemical Sources International, Inc. <http://www.chemsources.com>.

Christmann, W. 1989. Combustion of Polyvinylchloride: An Important Source for the Formation of PCDD/PCDF. *Chemosphere* 19: 387-392.

Convenio de Estocolmo. The International POPs Elimination Network (IPEN).

Curtis C., Palmer, C. 2001. Sustainable Development International.

Czuczwa, J.M. and Hites, R.A. 1985. Historical record of polychlorinated dioxins and furans in Lake Huron sediments in: *Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment* 11, Keith, Rappe and Choudry, Eds., Publ: Butterworth.

Denison, M.S. and Nagy, S.R. 2003. Activation of the aryl hydrocarbon receptor by structurally diverse exogenous and endogenous chemicals. *Annu Rev Pharmacol Toxicol.* 43: 309-34.

Dewailly, E., Bruneau, S., Laliberte, C. et al. 1993. Breast milk contamination by PCB and PCDD/Fs in Arctic Quebec. Preliminary results on the immune status of Inuit infants. *Dioxin* 93. 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Vienna, Sept.13:403-406.

Di Domenico, A., Silano, V., Viviano, G., Zapponi, G. 1980. Accidental Release of 2,3,7,8, tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy, *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 4(3).

Drechsler, W. 1992. The Formation of PCDDs and PCDFs from the industrialise of chlorinated compounds. 12th International Symposium on Dioxins and Related Compounds. *Organohalogen.* 8: 231.

Eitzer B.D., and Hites R.A. 1986. Concentrations of dioxins and dibenzofurans in the atmosphere. *Int. Environ Anal Chem.* 27: 215-230.

Eljarrat, E. and Barcelo, D. 2002. Congener-specific determination of dioxins and related compounds by gas Chromatography coupled to LRMS, HRMS,MS/MS and TOEFMS., *J. Mass spectrom* 37 (11): 1105-1117.

EPA, 1994 (Environmental Protection Agency) United States.

EPA, 2000 (Environmental Protection Agency) USA, Persistent, Bioaccumulative and Toxic (PBT) Initiative.

Evers, E.H.G., Ree, K.C.M. and Olie, K. 1988. Spatial variations and correlations in the distribution of PCDDs, PCDFs and related compounds in sediments from the river Rhine Western Europe. *Chemosphere.* 17(12): 2271-2288.

Fiedler, H., Hutzinger, O. and Timms, C.W. 1990. Dioxins: sources of environmental load and human exposure. *Toxicol. & Environ. Chem.* 29:157-234.

Friesen, K.J., Segstro, M.D., Barrie Webster G.R. 1990. Environmental Fate of 1,2,3,4,7 Pentachlorodibenzo-p-dioxin in a Canadian Prairie Soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 39: 187-195.

Hardell, L. and Sandstrom, A. 1979. Case-control study: soft tissue sarcoma and exposure to phenoxyacetic acids or chlorophenols. *Br. J. Cancer.* 39: 711-717.

Harrad, S., Sewart, A., and Jones, K. 1992. PCDD/Fs in the British environment: sinks, sources and temporal trends. 12th International Symposium on Dioxins and Related Compounds. *Organohalogen.* 9: 89-92.

Hashimoto, S., Yamamoto T., Yasuhara, A. and Morita, M. 1995. PCDD,PCDF, planar and other PCB levels in human milk in Japan. *Chemosphere.* 31(9): 4067-4075.

Heath, R.G., Harless, R.L., Gross, M.L., Lyon, P.A., Dupuy, A. And Daniel, D.D. 1986. Determination of 2,3,7,8, tetrachlorodibenzo-p-dioxin in human milk at the 0.1 -10 parts per trillion level: Method validation and Survey results. *Anal Chem.* 58: 463-468.

Heindl, A. and Hutzinger, O. 1987. Search for industrial sources of PCDD/PCDF. Short-chain chlorinated hydrocarbons. *Chemosphere.* 16:1949-1957.

Henry, E.C. and Gasiewicz, T.A. 1987. Changes in thyroid hormones and thyroxin glucuronidation in hamsters compared with rat following treatment with TCDD. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 89: 165- 174.

Hinton, W.S. and Lane, A.M. 1991. Characteristics of municipal solid waste incinerators fly ash promoting the formation of poly-chlorinated dioxins. *Chemosphere* 22 (5-6): 473-483.

Huff, J., Lucier, G. and Tritscher, A. 1994. Carcinogenicity of TCDD. Experimental Mechanistic and epidemiologic evidence. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* (34): 343-372.

Hutzinger, O., and Fiedler, H. 1988. Formation of dioxins and related compounds in industrial process. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds # 173. North Atlantic Treaty Organization Committee on the Challenges of Modern Society.

INEM, Inventario Nacional de Emisiones de México, 1999.

Johnston, P.A., MacGarvin, Stringer, R.L., Troendle, S. and Swindlehurst, R.J. 1993. Sewage: Towards realistic environmental protection. *Wat. Sci.Technol.* 27(5-6): 481-491.

Kimbrough, R., Falk, H., Stehr, P. and Fries, G. 1984. Health implications of 2,3,7,8-TCDD contamination in residential soil. *J. Toxicol. Environ.Health.* 14: 47-93.

Klein, G.P., Hodge, E.M., Diamond, M.L., Yip, A., Dann, T., Stern, G., Denison, M.S., Harper, P. 2006. Gas-phase ambient air contaminants exhibit significant dioxin-like and estrogen-like activity in vitro. *Environmental Health Perspectives.* 114 (5): 697-703.

Kuratsune, M., 1989. Yusho, with reference to Yu-Cheng, in *Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and related products*, 2nd ed., Kimbrough, R.D. and Jensen, A.A., Eds. Elsevier, Amsterdam. 1989:381.

Lahl, U. 1993. Sintering plants of steel industry: the most important thermal PCDD/F source in industrial regions. 13th International Symposium Chlorinated Dioxins and Related Compounds. *Organohalogens.* 11: 311-314.

Mably, T.A., Bjerke, D.L., Moore, R.W., Gendron-Fitzpatrick, A. And Peterson, R.E. 1992. In utero and lactational exposure of male rats to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin.3. Effects on spermatogenesis and reproductive capability. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 114: 118-126.

Manz, A., Berger, J., Dwyer, J.H. et al.1991. Cancer mortality among workers in a chemical plant contaminated with dioxin. *The Lancet* 338, no. 8773: 959-964.

Marklund, S., Rappe, C., Tysklind, M. and Egeback, K.-E. 1987. Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from cars run on leaded gasoline. *Chemosphere* 16(1): 29-36.

Marklund, S., Andersson, R., Tysklind, M. and Rappe, C. 1990. Emissions of PCDDs and PCDFs in gasoline and diesel fuelled cars. *Chemosphere* 20(5): 553-561.

Marrack, D. 1988. Fort Bend Medical Clinic, Houston, Texas, Hospital Red Bag Waste: An Assessment and Management Recommendations, *JAPE.* 38 (10).

Mason, G. G.F. 1994 Dioxin-receptor ligands in urban air and vehicle exhaust. *Environ Health Perspectives.* 102 (Suppl 4): 111-116.

Matanosky, G., Fishbein L., Redmond, C., Rosenkranz, H., and Wallace, L. 1986. Contribution of organic particulates to respiratory cancer. *Environmental Health Perspectives.* 70: 37-49.

Nakano, T., Tsuji, M. and Okuno, T. 1990. Distribution of PCDDs, PCDFs and PCBs in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 24A (6): 1361- 1368.

NORMA Oficial Mexicana NOM-024-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas suspendidas totales (PST). Valor permisible para la concentración de partículas suspendidas totales (PST) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

Okey, A.B., Riddick, D.S., and Harper, P.A. 1994. The Ah receptor: mediator of the toxicity of 2,3,7,8 tetrachlorobenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds (Review). *Toxicology Letters*. 70(1):1-22.

Ozvacic, V. et al. 1990. Biomedical Waste Incinerator Testing programme. *Chemosphere*. 20: 1801-1808.

Paustenbach, D.J., Wenning, R.J., Lau, V., et al. 1992. Recent developments on the hazards posed by 2,3,7,8-TCDD in soil: implications for setting risk-based clean up levels at residential and industrial sites. *J. Toxicol. Environ. Health*. 36: 103-149.

Peterson, R.E., Theobald, H.M., Kimmel, G.L. 1993. Developmental and reproductive toxicity of dioxins and related compounds: cross-species comparisons. *Crit. Rev. Toxicol.* 23: 283-335.

Pluim, H.J., Vijlder, J.J., Olie, K. et al. 1993. Effects of pre and postnatal exposure to chlorinated dioxins and furans on human neonatal thyroid hormone concentrations. *Environmental Health Perspectives*. 101(6): 504-508.

Pohle, H. 1991. Investigation of Possible Environmental Dangers Caused by Burning Plastics. Society for Workplace and Environmental Analysis, Ltd., for German EPA (104-07-222), July, 1991. Portier, C., et al. (1993). Ligand/receptor binding for TCDD: implications for risk assessment. *Fundamental and Applied Toxicology*. 20: 48-56.

Proyecto MILAGRO, 2006. Megacity Initiative: Local and global Research Observations. <http://www.windows.ucar.edu/tour/link=/milagro/megacities.sp.html>

Rappe, C. and Buser, H.R. 1989. Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and related products, ed. Kimbough, R.D. and Jensen. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford. 71-89.

Rossberg, M., et al 1986. Chlorinated hydrocarbons. Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry. Fifth Edition, ed. W. Gerhartz. New York: VCH Publishers: 233-398.

Rotard, W., Christmann, W., Lattner, A., Mann, W., Reichert, A., Reiss, S. and Schinz, V. 1987. Occurrence of PCDD and PCDF in motor oils, refined oils and contaminated oils. *Chemosphere* 16(8-9): 1847-1849.

Safe, S. 2001. Molecular biology of the Ah receptor and its role in carcinogenesis. *Toxicol Lett.* 120 (1-3): 1-7.

Schaum, J., Cleverly, D., Lorber, M., Phillips, L. and Schwarz, G. 1993. Sources of Dioxin-Like Compounds and Background exposure levels. 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. *Organohalogenes* 14: 319-326.

Schechter, A.J., Furst, P., Furst, C. et al. 1991. Dioxins, dibenzofurans and selected chlorinated organic compounds in human milk and blood from Cambodia, Germany, Thailand, the USA, the USSR and Vietnam. *Chemosphere* (1991b). 23 (11-12): 1903-1912.

Shu, H.P., Paustenbach, D.J. and Murray, F.J.A. 1987. A critical evaluation of the use of mutagenesis, carcinogenesis and tumor promotion data in a cancer risk assessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 7: 57-58. (Cited in Lucier et al. 1993).

Skene, S.A., Dewhurst, I.C. and Greenberg, M. 1989. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and polychlorinated Dibenzofurans: the risks to human health. A review. *Human. Toxicol.* 8: 173-203.

Swanson, H.I. and Bradfield, C.A. 1993. The AH-receptor: genetics, structure and function. *Pharmacogenetics* 3(5): 213-230.

Theelen, R.M.C., Lien, A.K.D., Slob, W., Van Wijnen, J.H. 1993. Intake of 2,3,7,8, chlorine substituted dioxins, furans, and planar PCBs from food in the Netherlands: median and distribution. *Chemosphere.* 27(9):1625-1635.

Toolkit, 2005. Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados, 2ª. Edición. Febrero, 2005.

Tritscher, A., Clark, G., Sewall, C., McCoy, Z., Foley, F., Goldstein, J. and Lucier, G. 1992. Tumour promotion by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in the rat liver: dose-response relationship for TCDD mediated effects. In: *Dioxin 92 (1992)*, 12th International Symposium on Dioxins and Related compounds, 24-28 August, 1992, Univ. of Tampere, Tampere, Finland. *Organohalogen*

Tysklind, M., et al. 1989. PCDD and PCDF Emissions From Scrap Metal Melting Processes at a Steel Mill. *Chemosphere.* 19: 705-710.

Vikelsee, J., Madsen, H. and Hansen, K. 1993. Emission of dioxins from Danish wood-stoves. 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. *Organohalogen.* 11: 405- 408.

Vogg, H. and Stieglitz, L. 1986. Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere.* 15: 1373.

World Health Organization /Environmental Health Series. 1988. PCBs, PCDs and PCDFs in breast milk. Assessment of health risks, No. 29, Regional Office for Europe, Copenhagen.

WHO, World Health Organisation. 1990. Consultation on tolerable daily intake.

WHO, World Health Organization, Regional Office for Europe. 1991. Summary Report. Consultation on tolerable daily intake from food of PCDDs and PCDFS. Bilthoven, Netherlands, 4-7 December 1990. EUR/OC/PCS 030(S) 0369n, publ. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

WHO, World Health Organization. 1992. Executive Summary. *Toxic Substances Journal:* 2-4,101-132, April-December 1992, (Special issue: Tolerable Daily Intake of PCDDs and PCDFS).

Yang, Y.G., Lebec, H. and Burleson, G.R. 1994. Effect of 2,3,7,8- tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) on pulmonary influenza virus titer and natural killer (NK) activity in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 23:125-131.

Ziccardi, M.H., Gardner, I.A. and Denison, M.S. 2000. Development and modification of a recombinant cell bioassay to directly detect halogenated and polycyclic aromatic hydrocarbons in serum. *Toxicol Sci.* 54 (1):183-93.