

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN
MUESTRAS DE CENIZAS Y AIRE AMBIENTE EN LA ZONA
METROPOLITANA DE MONTERREY

Por

Cecilia Elizabeth Sánchez Álvarez

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Química Analítica Ambiental

Mayo, 2011

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN
MUESTRAS DE CENIZAS Y AIRE AMBIENTE EN LA ZONA
METROPOLITANA DE MONTERREY

Aprobación de la tesis:

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Asesor de la tesis

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Co-asesor

Dra. Blanca A. Nájera

M.C. Isabel Saenz Tavera

Dra. Ma. Guadalupe Sánchez Anguiano

Dra. María Teresa Garza González
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Cecilia Elizabeth Sánchez Álvarez

Fecha de Graduación: Mayo, 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN MUESTRAS DE CENIZAS Y AIRE AMBIENTE EN LA ZONA METROPOLITANA DE MONTERREY

Número de páginas: 148

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio: En los últimos años, se ha tomado conciencia sobre el peligro y la amenaza por el uso indiscriminado de las sustancias químicas tóxicas, particularmente, aquellas que requieren tiempo prolongado para su degradación en el medio ambiente, tal es el caso de los compuestos orgánicos persistentes (COPs). El 22 de mayo de 2001 en Estocolmo, Suecia un total de 127 países, entre ellos México, adoptaron un tratado, el Convenio de Estocolmo, para prohibir o minimizar el uso y/o generación de doce COPs. Dentro de los compuestos generados de manera no intencional están las dioxinas y los furanos. Hasta la fecha en México se han establecido planes para el desarrollo de una red de monitorización de niveles de dioxinas y furanos en aire, no existe ningún laboratorio entrenado para realizar este tipo de análisis en muestras ambientales, debido a la complejidad y alto costo en este tipo de análisis. Por lo anterior expuesto, el presente trabajo se enfoca en adquirir e implementar las técnicas de análisis que incluyen extracción por Soxhlet, purificación por cromatografía de adsorción y cuantificación por HRGC/HRMS, actualmente aceptadas para investigar la presencia de dioxinas y furanos en las muestras recolectadas de cenizas y aire ambiente en zonas críticas del área metropolitana de Monterrey, así como emitir juicios en relación a sus posibles fuentes de generación.

Contribuciones y Conclusiones: Los niveles de PCDDs y PCDFs en las cenizas fueron: 0.5 a 22.84 pg I-TEQ/g con una media de 5.27 pg I-TEQ/g, uno de los principales contribuidores al total I-TEQ es el 2,3,4,7,8-PeCDF. los congéneres predominantes en los perfiles de concentración son 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF, niveles considerados como bajos al comparar con estudios para cenizas de madera natural, es importante la disposición final que se le da a este tipo de residuo para evitar movilización de contaminantes. En aire ambiente los niveles encontrados fueron de 587.79 fg I-TEQ/m³, donde el 2,3,7,8-PeCDF es el congénere con mayor contribución al total I-TEQ, niveles similares encontrados en ciudades como Beijing y Shangai en China, y Porto en Portugal. Nivel de I-TEQ total encontrado cercano a sobrepasar el valor límite de 600 fg I-TEQ/m³ establecido en Japón como parámetro de la calidad del aire ambiente.

FIRMA DEL ASESOR: _____
Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

AGRADECIMIENTOS

Al asesor del proyecto el Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa por sus valiosos consejos, conocimientos, enseñanzas y orientación en el proyecto.

Al co-asesor del proyecto Dr. Jorge L. Guzmán Mar por todas sus recomendaciones y conocimientos transmitidos.

Al comité tutorial, la Dra. Blanca Nájera, la M.C. Isabel Saenz y la Dra. Lupita Sánchez por sus revisiones, apoyo, consejos y sugerencias para este escrito.

A CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios.

A la FCQ por el apoyo económico y académico para la realización de mis estudios.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo a través del Proyecto “Desarrollo de metodologías químicas y biológicas para la degradación de compuestos orgánicos persistentes en sistemas ambientales” (PAICYT CN066-09).

A todos los catedráticos con los que tuve el placer de tomar clases por contribuir con la formación académica.

A todo el personal que trabaja en el Laboratorio de Dioxinas del IDAEA-CSIC, en especial al Dr. Esteban Abad, Dra. Manoli Ábalos, Karell Martínez, Laura Morales, Joan Rivera, Miquel Adrados, Jordi Sauló y Nuria Soto por las facilidades para usar las instalaciones, los conocimientos, asesorías y apoyos brindados para realizar el proyecto.

A la Dra. Beatriz Cárdenas del INE y al personal del SIMA, por las facilidades para el muestreo de aire ambiente en la estación Noroeste.

A los dueños de las empresas cerámicas por permitirme muestrear cenizas en sus instalaciones.

A la Dra. Perla Elizondo por todo su apoyo, tanto al proyecto como a mi persona.

A todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron de manera positiva al proyecto o hacia mi persona a lo largo de estos dos años.

DEDICATORIA

A mis padres

A mis hermanos Omar, Adrián y Daniel

A mi sobrinito Isaac

Al resto de mi familia: mi abuela, cuñadas, tíos y primos

A mis niñas: Itzel, Marichuy, Lubeya, Karlita, Rosy y Marisol

A mis amigos Pucho y Jonhy

Gracias a todos por el cariño y apoyo brindado incondicionalmente para que se cumpla un objetivo más en mi vida, gracias por estar ahí cuando más lo necesito.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 Introducción.....	1
2 Antecedentes	4
2.1 Definición y estructura química de dioxinas y furanos.....	4
2.2 Propiedades físicas y químicas de PCDDs y PCDFs.....	8
2.3 Fuentes de producción de las PCDDs y los PCDFs	9
2.4 Rutas de formación de las PCDDs y los PCDFs.....	12
2.5 Toxicidad en humanos	13
2.5.1. Concepto TEF y TEQ.....	16
2.6 Legislación	18
2.7 Métodos estandarizados para el análisis de PCDDs y PCDFs	20
2.7.1 Método EPA1613	22
2.7.1.1 Tratamiento ácido.....	24
2.7.1.2 Extracción	24
2.7.1.3 Purificación.....	24
2.7.1.4 Análisis por HRGC/HRMS.....	27
2.7.1.4.1 Identificación y cuantificación por dilución isotópica	30
2.7.2 Método EPA TO-A9 para aire ambiente.....	36
2.8 Trabajos de investigación reportados en artículos científicos	39
2.8.1 Matriz ceniza	39
2.8.2 Matriz aire ambiente.....	42
3 Hipótesis y Objetivos	46
3.1 Hipótesis	46
3.2 Aportación Científica	46
3.3 Objetivos	47
3.3.1 Objetivo General	47
3.3.2 Objetivos Específicos.....	47

Capítulo	Página
4 Metodología.....	48
4.1 Muestreo	49
4.1.1 Muestreo de cenizas	49
4.1.2 Muestreo de aire ambiente.....	51
4.2 Verificación del método analítico con material de referencia	55
4.2.1 Fortificación de la muestra con el patrón EPA1613LCS.....	56
4.2.2 Tratamiento ácido	58
4.2.3 Extracción Soxhlet.....	60
4.2.4 Extracción líquido-líquido	61
4.2.5 Combinación de extractos y concentración en rotavapor	62
4.2.6 Purificación de los extractos por sistema manual	62
4.2.6.1 Columna adicional multicapa de gel de sílice	62
4.2.6.2 Columna multicapa de gel de sílice acoplada a columna de Florisil	65
4.2.6.3 Columna de alúmina.....	68
4.2.6.4 Columna de carbón	68
4.2.7 Ajuste de volumen con corriente suave de N ₂	70
4.2.8 Reconstrucción de la muestra con patrón EPA-1613ISS.....	72
4.2.9 Análisis por HRGC/HRMS.....	72
4.2.9.1 Identificación y cuantificación	76
4.3 Análisis de muestras de cenizas recolectadas	76
4.4 Análisis de muestras de aire ambiente.....	77
4.4.1. Fortificación de la muestra con el patrón de extracción EN- 1948ES	77
4.4.2 Extracción en Soxhlet.....	79
4.4.3 Columna de carbón P4.....	80
4.4.4 Limpieza y purificación con método automatizado.....	81
5 Resultados y discusión.....	84
5.1 Calibración del equipo HRGC/HRMS.....	84

Capítulo	Página
5.2 Verificación de la capacidad analítica del método.....	88
5.3 Análisis a muestras de cenizas	89
5.3.1 Primeros análisis a muestras de cenizas	89
5.3.2 Análisis a muestras de cenizas recolectadas.....	97
5.4 Análisis a muestras de aire ambiente.....	113
5.4.1 Aseguramiento y control de la calidad: Blancos.....	113
5.4.2 Resultados para la captación de aire ambiente	114
5.4.3 Muestra de aire ambiente con etapa de purificación automatizada.....	121
5.5 Recomendaciones a futuro en investigación de dioxinas y furanos ...	125
6 Conclusiones.....	127
7 Bibliografía	132
Apéndice A1. Equipos, Instrumentación, Materiales y Reactivos.....	144
Resumen Autobiográfico	148

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Grupos homólogos involucrados en el estudio.....	5
2. Los 17 congéneres de PCDDs y PCDFs más tóxicos.....	7
3 Propiedades físicas y químicas de PCDDs y PCDFs.....	9
4. Clasificación de las fuentes de producción de las PCDDs y los PCDFs.....	12
5. Dosis letales LD ₅₀ para la 2,3,7,8-TCDD.....	16
6. Factores de equivalencia tóxica de los PCDFs/PCDDs.....	17
7. Congéneres presentes en los patrones EPA-1613 LCS e ISS.....	27
8. Masas de los iones M1 y M2 monitorizados en cada ventana cromatográfica.....	29
9. Congéneres ¹³ C presentes en patrones EN-1948.....	38
10. Concentración de patrones de muestreo.....	52
11. Concentraciones presentes en el patrón de extracción.....	57
12. Concentraciones en el patrón EPA1613ISS.....	72
13. Condiciones instrumentales para la determinación de PCDDs/PCDFs.....	73
14. Concentraciones presentes en los patrones para calibración EPA1613.....	75
15. Concentraciones en patrón de extracción EN-1948.....	78
16. Concentraciones de los patrones de calibración EN1948.....	83
17. Resultados para la calibración con patrones EPA1613.....	86
18. Resultados para la calibración con patrones EN-1948.....	87
19. Porcentajes de recuperación de congéneres presentes en CRM BCR490.....	89
20. Porcentajes de recuperación para compuestos marcados con ¹³ C ₁₂ en P1.....	96

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
21. Concentraciones de PCDDs/PCDFs en las cenizas (pg/g).....	98
22. Valores de TEQ y total pg-I-TEQ/g de PCDDs/PCDFs en las cenizas.....	99
23. Porcentajes de recuperación analítica $^{13}\text{C}_{12}$	110
24. Recuperaciones analíticas de $^{13}\text{C}_{12}$ en la P4.....	112
25. Porcentajes de recuperación para compuestos $^{13}\text{C}_{12}$ en el muestreo.....	114
26. Porcentajes de recuperación para compuestos $^{13}\text{C}_{12}$ en el análisis de aire.....	115
27. Concentraciones y total I-TEQ de PCDDs/PCDFs en muestra de aire.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Policlorodibenzo- <i>p</i> -dioxina (PCDD) y Policlorodibenzo-furano- (PCDF).....	5
2. La 2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina (2,3,7,8-TCDD).....	6
3. Mecanismo de la respuesta tóxica de las PCDDs/PCDFs en las células.....	15
4. Esquema de la metodología general en análisis de dioxinas y furanos.....	22
5. Esquema de la metodología general en el análisis de cenizas.....	23
6. Mapa del sitio del muestreo de cenizas.....	50
7. Muestras de cenizas recolectadas.....	51
8. Equipo muestreador de alto volumen con filtros de fibra de cuarzo y espuma de poliuretano.....	53
9. Ubicación del sitio de muestreo de aire ambiente	54
10. Muestra de aire almacenada y apariencia de la esponja recolectada.....	54
11. Metodología empleada para las cenizas.....	55
12. Cenizas en tratamiento ácido.....	58
13. Separación de sobrenadante en tratamiento ácido.....	59
14. Extracción Soxhlet para cenizas.....	60
15. Extracción líquido-líquido.....	61
16. Rotavapor.....	62
17. Columnas jumbo de gel de sílice.....	64
18. Columnas acopladas sílice/Florisil	66
19. Columna Florisil desacoplada.....	67
20. Columna de Carboxpak empleada en P1.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
21. Vial de cola.....	71
22. Aparato corriente suave de N ₂	71
23. HRGC/HRMS.....	74
24. Metodología para muestras de aire ambiente.....	77
25. Espuma de poliuretano troceada.....	79
26. Columna Carboapak P4.....	82
27. Cromatograma mostrando picos co-eluidos.....	91
28. Función lock-mass para la ventana de los congéneres tetraclorados.....	92
29. Cromatograma con interferencias.....	94
30. Función lock-mass para una muestra interferida.....	95
31. Perfiles de concentración de la muestras 1 a la 4.....	101
32. Perfiles de concentración de las muestras 5 a la 8.....	102
33. Perfiles de concentración de las muestras 9 a la 12.....	103
34. Perfiles de I-TEQ para las muestras M1 a M4.....	105
35. Perfiles de I-TEQ en las muestras M5 a M8.....	106
36. Perfiles de I-TEQ para las muestras M9 a M12.....	107
37. Perfil de los congéneres de PCDD/PCDFs encontrados en la muestra de aire de la Estación de San Bernabé.....	118
38. Perfil de PCDD/PCDF.....	119
39. Comparación de los niveles de concentración en M1 y M2.....	122
40. Comparativa de los I-TEQs de los congéneres en M1 y M2.....	123
41. Comparación de los porcentajes de recuperación en M1 y M2.....	124

ABREVIATURAS

ADN	Ácido desoxirribonucleico
AhR	Receptor de hidrocarburos aromáticos
BCR	Oficina de la comunidad de referencia
cm	Centímetros
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
CRM	Material de referencia certificado
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
EPA	Agencia de Protección al Medio Ambiente
fg	Femtogramo
FMS	Fluid Management Systems
HpCDD	Heptaclorodibenzo-p-dioxina
HpCDF	Heptaclorodibenzofurano
HRGC/HRMS	Cromatografía de gases de alta resolución/Espectrometría de masas de alta resolución
HxCDD	Hexaclorodibenzo-p-dioxina
HxCDF	Hexaclorodibenzofurano
m ³	Metro cúbico
mm	Milímetros
IARC	Agencia Internacional de Investigación para el Cáncer
I-TEF	Factor Internacional de Equivalencia Tóxica
I-TEQ	Cantidad Internacional de Equivalencia Tóxica
ISS	Solución con estándar interno
LCS	Solución de adición con compuestos marcados
LD ₅₀	Dosis letal para el 50% de una población en estudio
LOD	Límite de Detección
OCDD	Octaclorodibenzo-p-dioxina
OCDF	Octaclorodibenzofurano
PAHs	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
PCBs	Compuestos Bifenilos Policlorados
PCDDs	Policlorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas

PCDFs	Policlorodibenzofuranos
PCN	Nafatalenos policlorados
PeCDD	Pentaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
PeCDF	Pentaclorodibenzofurano
PFK	Perfluoroqueroseno
pg	Picogramo
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
PUF	Espuma de poliuretano
RRF	Factor relativo de respuesta
SIMA	Sistema integral de monitoreo ambiental
SIR	Registro selectivo de iones
TCDD	Tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
TCDF	Tetraclorodibenzofurano
TDI	Ingesta diaria tolerable
TEF	Factor de equivalencia tóxica
TEQ	Cantidad de equivalencia tóxica
WHO	Organización mundial de la salud
WHO-TEF	Factor de equivalencia tóxica establecido por la Organización mundial de la salud
WHO-TEQ	Cantidad de equivalencia tóxica establecido por la Organización mundial de la salud

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha tomado conciencia sobre el peligro y la amenaza que representa el uso indiscriminado de sustancias químicas tóxicas, particularmente aquellas que requieren tiempo prolongado para su degradación en el medio ambiente. Entre estas sustancias se encuentran algunos compuestos organometálicos y los compuestos orgánicos persistentes (COPs).

Los COPs son sustancias químicas orgánicas que por sus propiedades físicas y químicas son altamente tóxicas y persistentes, es decir pueden perdurar años e incluso varias décadas en el medio donde se encuentren, se distribuyen en el medio ambiente a través del suelo, agua y aire. Además tienen una alta solubilidad en lípidos, por lo que tienden a acumularse en los tejidos grasos de los organismos vivos, es decir que se biomagnifican y son capaces de producir una serie de efectos adversos en diferentes órganos, y elevar el riesgo de procesos patológicos, tanto en humanos como en animales ^[1].

En el año 1995, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) lanzó una propuesta para frenar la problemática dando origen a un mecanismo para lograr la contribución internacional para la reducción o eliminación de la liberación de los COPs al ambiente, con el objetivo de lograr un mismo nivel de protección de la salud humana y de los ecosistemas de todo el mundo respecto a sus riesgos. El 22 de Mayo de 2001 en Estocolmo, Suecia, un total de 127 países adoptaron un tratado: el Convenio de Estocolmo, para prohibir o minimizar el uso y/o generación de doce COPs consideradas hasta ahora las sustancias orgánicas más tóxicas y persistentes. Los doce compuestos son los siguientes: Aldrina, Dieldrin, Endrin, Mirex, Clordano, DDT (Diclorodifeniltricloroetano), Heptacloro, Toxafeno, Hexaclorobenceno, Bifenilos Policlorados, dioxinas y furanos ^[2].

México firmó este convenio el 23 de Mayo de 2001 y lo ratificó el 10 de Febrero de 2003, adquiriendo una serie de compromisos, entre ellos se incluye llevar a cabo actividades de investigación, desarrollo y monitorización de los doce COPs. Dentro de este grupo de doce compuestos se encuentran los producidos de manera intencional y los generados de manera no intencional. Un ejemplo de compuestos generados de manera no intencional son las dioxinas y los furanos ^[3].

A partir de 2002, se han establecido en México planes para el desarrollo de una red de monitorización de niveles de dioxinas y furanos en aire. Hasta el momento se han llevado a cabo diversas actividades para lograr establecer los programas de monitorización de este tipo de compuestos, entre estas

actividades destacan: entrenamiento y capacitación de personal para la investigación, convenios con grupos de investigación de las diversas universidades y programas piloto de monitorización ambiental en algunos puntos del país, principalmente en el Distrito Federal. Dada la dificultad del análisis, alto costo de los equipos instrumentales y del proceso de análisis en general, además de altos estándares de calidad para lograr una certificación, ha resultado complicado implementar en México un laboratorio que permita analizar dioxinas y furanos en muestras ambientales, por lo tanto la inexistencia de normas para regular las emisiones de este tipo de contaminantes por parte del sector industrial ^[4].

Por lo anterior expuesto, en el presente trabajo se investigó la presencia de dioxinas y furanos en muestras de cenizas provenientes de procesos de combustión y en muestras de aire ambiente de la Zona Metropolitana de Monterrey, se contó con apoyo para la capacitación en las técnicas analíticas aceptadas hoy en día para el tratamiento y la determinación de dichas sustancias químicas, por parte del Laboratorio de Dioxinas del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) de Barcelona, España.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Definición y estructura química de dioxinas y furanos

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs), llamados comúnmente dioxinas y furanos son compuestos formados por dos anillos bencénicos unidos por dos átomos de oxígeno en el caso de las PCDDs y por uno en el caso de los PCDFs, a estas estructuras se les incorpora entre 1 y 8 átomos de cloro por molécula como se muestra en la Figura 1. Según el número de átomos de cloro se establecen diferentes congéneres o familias de homólogos: monoclorados, diclorados, triclorados, tetraclorados, etc. En la Tabla 1 se muestran los grupos homólogos involucrados en el estudio.

A su vez, para un mismo grado de cloración o familia de homólogos, los átomos de cloro pueden encontrarse unidos a diferentes átomos de carbono dando lugar a un número de combinaciones no equivalentes, cada una de las cuales corresponderá a un isómero, obteniéndose según el número o posición de los átomos de cloro, 75 congéneres de las PCDDs y 135 congéneres de los PCDFs ^[5].

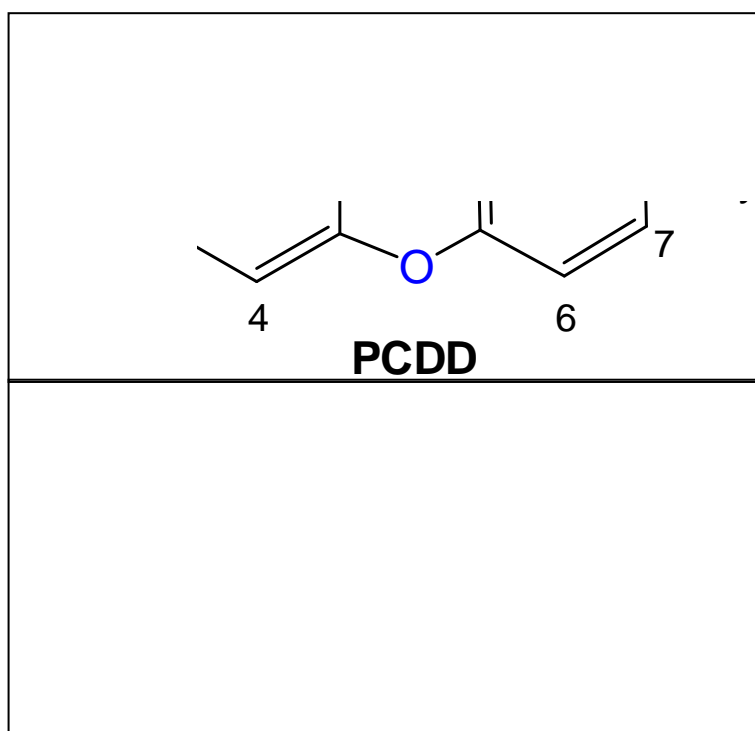


Figura 1. Policlorodibenzo-para-dioxina (PCDD) y Policlorodibenzo-furano (PCDF).

Tabla 1. Grupos homólogos involucrados en el estudio.

Grupo homólogo	Acrónimo	Fórmula	Masa molecular
Tetraclorados	TCDD	$C_{12}H_4O_2Cl_4$	321.8
	TCDF	$C_{12}H_4OCl_4$	305.8
Pentaclorados	PeCDD	$C_{12}H_3O_2Cl_5$	356.25
	PeCDF	$C_{12}H_3OCl_5$	340.25
Hexaclorados	HxCDD	$C_{12}H_2O_2Cl_6$	390.7
	HxCDF	$C_{12}H_2OCl_6$	374.7
Heptaclorados	HpCDD	$C_{12}HO_2Cl_7$	425.15
	HpCDF	$C_{12}HOCl_7$	409.15
Octaclorados	OCDD	$C_{12}O_2Cl_8$	459.6
	OCDF	$C_{12}OCl_8$	443.6

Los distintos isómeros se distinguen mediante una nomenclatura sistemática que indica la posición en la que se encuentran los átomos de cloro en los anillos bencénicos. El grado de cloración de los anillos y la posición de estos átomos de cloro es lo que confiere la toxicidad a cada molécula. La forma de dioxina más tóxica es la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) mostrada en la Figura 2.

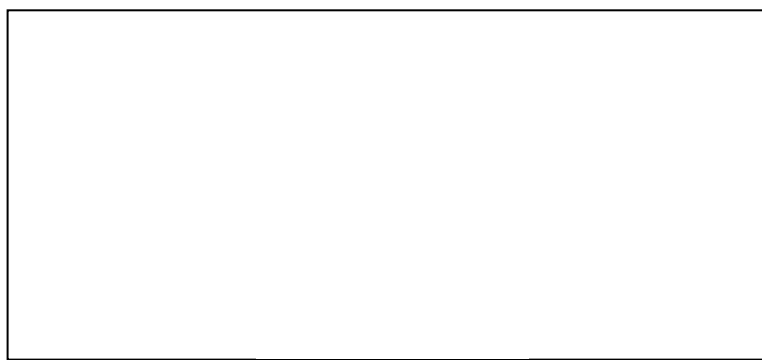


Figura 2. La 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD).

De los 210 compuestos, 17 congéneres tienen átomos de cloro al menos en las posiciones 2, 3, 7 y 8 de la molécula matriz. En la Tabla 2 se mencionan las dioxinas y furanos que forman este grupo de 17 congéneres.

Las PCDDs/PCDFs comprendidos en el Convenio de Estocolmo están listados en el anexo C de este convenio; son generados en forma no intencional y son comúnmente denominados “productos secundarios”. Todos los COPs listados en el Anexo C requieren “minimización continua y, en los casos en que sea viable, eliminación definitiva”. El párrafo (a) del Artículo 5 del Convenio tiene como requisito el desarrollo y la implementación de un plan de acción para

“identificar, caracterizar y combatir las liberaciones de los productos químicos incluidos en el anexo C ^[5].

Tabla 2. Los 17 congéneres de PCDDs y PCDFs más tóxicos.

PCDDs	Acrónimo
2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina	2,3,7,8-TCDD
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,7,8-PeCDD
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,4,7,8-HxCDD
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,6,7,8-HxCDD
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,7,8,9-HxCDD
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
Octaclorodibenzo-p-dioxina	OCDD
PCDFs	Acrónimo
2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano	2,3,7,8-TCDF
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano	1,2,3,7,8-PeCDF
2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano	2,3,4,7,8-PeCDF
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,4,7,8-HxCDF
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,6,7,8-HxCDF
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,7,8,9-HxCDF
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzofurano	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
1,2,3,4,7,8,9-heptaclorodibenzofurano	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
Octaclorodibenzofurano	OCDF

2.2 Propiedades físicas y químicas de PCDDs y PCDFs

Existe una gran similitud estructural entre las familias de las dioxinas y los furanos, por lo tanto presentan propiedades físicas y químicas análogas. Todas las PCDDs y los PCDFs son sólidos orgánicos, con altos puntos de fusión y de ebullición, baja presión de vapor, son no polares y estables en medio básico y ácido. Se caracterizan por tener una solubilidad en agua extremadamente baja y por adsorberse fuertemente en las superficies de material particulado. La solubilidad en agua para el grupo de las TCDDs es de 3.5×10^{-4} mg/L a 25°C y para el grupo de las OCDDs es de 7.4×10^{-8} mg/L a 25 °C [6].

Al incrementarse su nivel de cloración se incrementa su solubilidad en disolventes orgánicos y grasas. El coeficiente de partición octanol-agua (expresado como $\log K_{ow}$) indica la hidrofobicidad de una molécula, y surge de la relación entre la concentración de un compuesto en fase de octanol y una fase acuosa, este coeficiente aumenta con el contenido de cloros, y varía desde 6.4 para el grupo homólogo TCDDs hasta 8.2 para el grupo de las OCDDs, estos valores indican la gran afinidad de estos compuestos por la materia orgánica, suelos, sedimentos, grasas y aceites [7].

Todas las propiedades mencionadas convierten a estos compuestos en contaminantes altamente persistentes, capaces de bioacumularse y escalar con

gran facilidad los diferentes niveles de la cadena trófica hasta llegar al ser humano.

En la Tabla 3 se muestran las principales propiedades físicas y químicas de PCDDs/PCDFs [8,9,10,11,12,13,14 y 15].

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas de PCDDs y PCDFs

Grupo homólogo	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor (mmHg a 25°C)	Solubilidad (mg/L a 25°C)	Log K _{ow}
TCDD	305	438	8.1×10^{-7}	3.5×10^{-4}	6.4
PeCDD	241	464	7.3×10^{-10}	1.2×10^{-4}	6.6
HxCDD	248	487	5.9×10^{-11}	4.4×10^{-6}	7.3
HpCDD	265	507	3.2×10^{-11}	2.4×10^{-6}	8.0
OCDD	330	510	8.3×10^{-13}	7.4×10^{-8}	8.2
TCDF	220	392	2.5×10^{-8}	4.2×10^{-4}	6.2
PeCDF	225	465	2.7×10^{-9}	2.4×10^{-4}	6.4
HxCDF	230	486	2.8×10^{-10}	1.3×10^{-5}	7.0
HpCDF	237	508	9.9×10^{-11}	1.4×10^{-6}	7.9
OCDF	258	537	3.8×10^{-12}	1.4×10^{-6}	8.8

2.3 Fuentes de producción de las PCDDs y los PCDFs

La formación de las PCDDs y los PCDFs se da principalmente por origen antropógeno, nunca han sido comercialmente manufacturadas, no tienen uso o beneficio conocido, sólo para fines de estudio, este tipo de compuestos aparecen como subproductos no deseados a nivel traza en una gran variedad de actividades y procesos de tipo industrial.

A medida que el número de industrias se ha incrementado, la presencia y los niveles de las PCDDs y los PCDFs también lo han hecho. Por lo tanto es de suma importancia identificar los tipos de industrias y los procesos en los cuales se emiten este tipo de compuestos altamente tóxicos y tener un control sobre estos.

Las principales fuentes de generación de las PCDDs y los PCDFs que se han identificado son los procesos de combustión, los procesos en la industria química y en otros tipos de procesos industriales; en las fuentes secundarias se han identificado los accidentes (procesos de combustión no controlados), y los productos de desecho o residuos ^[16].

Los procesos de combustión a gran escala se encuentran en las incineradoras de residuos sólidos urbanos, de residuos industriales, de residuos hospitalarios y en las centrales térmicas. Los procesos de combustión a pequeña escala se encuentran en los motores de combustión, combustión de madera y combustibles fósiles, sistemas de calefacción domésticos y combustión de cigarrillos ^[17].

Dentro de los procesos industriales en los cuales se pueden generar las PCDDs y los PCDFs se encuentran el blanqueo de pasta de papel con cloro, la producción y el reciclaje de metales, la fabricación de retardantes de flama, la industria textil, la fabricación de compuestos organoclorados (clorofenoles, clorobencenos, etc.), fabricación de compuestos inorgánicos clorados, y procesos metalúrgicos ^[18].

En el área de accidentes se tienen las combustiones no controladas como por ejemplo las derivadas de incendios forestales, de edificios, de plásticos o materiales organoclorados, de transformadores que contengan PCBs (bifenilos policlorados). Entre los productos de desecho o residuos se consideran los lodos provenientes de depuradoras o potabilizadoras, los lixiviados de vertederos, las aguas residuales, cenizas y escorias, estas últimas son residuos de los procesos de combustión ^[19]. A manera de resumen se presenta la información sobre las fuentes de producción en la Tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de las fuentes de producción de las PCDDs y los PCDFs.

Origen		Fuente	
Origen antropogénico	Procesos de combustión	Combustiones a gran escala	Incineradoras de residuos sólidos urbanos Incineradoras de residuos industriales Incineradoras de residuos hospitalarios
		Combustiones a pequeña escala	Motores de combustión Sistemas de calefacción domésticos Combustión de cigarrillos Combustión de madera y combustibles fósiles
	Procesos químicos e industriales varios		Blanqueo de pasta de papel Fabricación de retardantes de flama Fabricación de compuestos organoclorados Producción y reciclado de metales Industria textil
	Accidentes		Incendios forestales Incendios de edificios Incendios de plásticos y materiales organoclorados
	Productos de desecho o residuos		Lodos provenientes de depuradoras o potabilizadoras Lixiviados de vertederos Cenizas y escorias Agua proveniente de la industria organoclorada

2.4 Rutas de formación de las PCDDs y los PCDFs

Las PCDDs y los PCDFs son formados a través de dos vías, una homogénea y otra heterogénea. La vía homogénea involucra reacciones con precursores en fase gaseosa a temperaturas entre los 400 y 800 °C. Un largo número de compuestos pueden servir como potenciales precursores para la formación de PCDDs y PCDFs, desde compuestos simples como el propeno

hasta compuestos complejos como la permetrina que se usa como insecticida. Los precursores más importantes son los compuestos aromáticos monocíclicos tales como los fenoles clorados y los clorobencenos, también los bifenilos clorados actúan como precursores. Ocurre un rompimiento y arreglo entre precursores e hidrocarburos aromáticos clorados o reacciones de condensación [20].

La vía heterogénea puede ocurrir por dos rutas, la primera ruta es llamada *síntesis de novo* y ocurre en material particulado, principalmente cenizas, involucrando carbón, oxígeno, hidrógeno, cloro y metales de transición como catalizadores a temperaturas entre los 200 y 400°C [21 y 22].

La segunda ruta toma lugar cuando ocurre un acoplamiento catalizado entre precursores a temperaturas entre 200 y 400 °C. El metal de transición encontrado con mayor frecuencia como catalizador es el cobre, después le sigue el hierro [23].

2.5 Toxicidad en humanos

La exposición humana a la contaminación ambiental por las PCDDs y los PCDFs puede ser a través de: inhalación de aire, absorción cutánea y por ingesta. Esta última opción es la principal vía por la que ingresa en el cuerpo humano, las PCDDs y los PCDFs son emitidos al aire del medio ambiente desde las fuentes de producción, después se depositan en suelo y agua, donde

animales las acumulan en la grasa corporal que posteriormente los seres humanos consumimos como parte de la alimentación diaria.

Estos compuestos desencadenan su acción tóxica cuando interactúan con un receptor celular llamado AhR (receptor de hidrocarburos aromáticos). El complejo PCDD/F-AhR atraviesa el núcleo, se une a otro receptor e induce un cambio en la expresión genética de determinados genes del ADN, promoviendo o inhibiendo la expresión de determinados genes y por consiguiente una inhibición o inducción de la actividad enzimática. Un ejemplo de este mecanismo se muestra en la Figura 3 ^[24].

Múltiples efectos en la salud son posibles como consecuencia de los cambios bioquímicos y celulares que ocurren por PCDDs y PCDFs. Se ha encontrado que disminuye el peso corporal, aparición de erupciones en la piel conocidas con el nombre de cloroacné, daños en el sistema inmunológico, daños en el sistema nervioso, dolor y debilidad muscular, riesgo de padecer cáncer y malformaciones fetales ^[25]. En 1997, la Agencia Internacional de Investigación para el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) clasificó a la 2,3,7,8-TCDD como un carcinógeno del tipo 1, lo cual significa que es carcinogénico para los humanos ^[26]. En experimentos con ratas se ha encontrado que las PCDDs y los PCDFs inducen a modificar el comportamiento y la coordinación en el cuerpo ^[27].

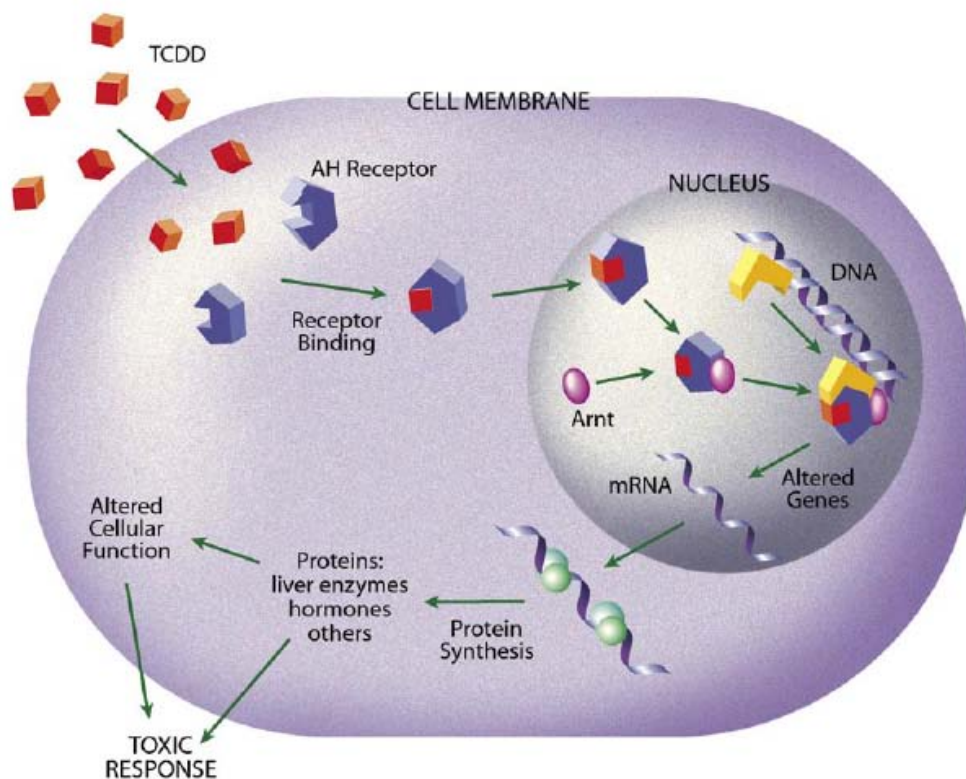


Figura 3. Mecanismo de la respuesta tóxica de las PCDDs/PCDFs en las células.

Se ha demostrado que las PCDDs y los PCDFs son altamente tóxicos a muy bajas concentraciones. Un indicador de la toxicidad de la sustancia es el LD_{50} , que se define como la dosis de una sustancia que resulta letal para la mitad de una población de organismos bajo estudio. En la Tabla 5 se presentan las dosis letales LD_{50} para la 2,3,7,8-TCDD en diferentes especies de animales [28].

Tabla 5. Dosis letales LD₅₀ para la 2,3,7,8-TCDD

Organismo	LD₅₀ de 2,3,7,8-TCDD (mg/Kg)
Conejillo de indias	0.0005
Rana	1
Ratón	0.114
Conejo	0.115
Gallina	0.025

2.5.1. Concepto TEF y TEQ

Las PCDDs y los PCDFs están presentes en el medio ambiente como mezclas de diferentes congéneres. El comportamiento toxicológico de cada uno de los PCDDs y los PCDFs es diferente y está en función del grado de cloración, lo cual obliga a tratar de forma especial la cuantificación de dichos compuestos. El objetivo principal será conocer el potencial toxicológico real de la mezcla de dioxinas y furanos presentes en una determinada muestra. Normalmente en muestras reales nunca se encuentra un solo isómero, sino que tenemos un perfil que incluye una mezcla de isómeros tóxicos (2,3,7,8 sustituidos), y no tóxicos.

Con el propósito de simplificar la evaluación del riesgo del impacto de una mezcla total de congéneres, se introduce en 1988 el concepto de TEF (Toxic Equivalent Quantity), los factores de equivalencia tóxica, que se basan en:

- Los compuestos que se encuentran clorados en las posiciones 2,3,7,8 presentan de forma cualitativa un mecanismo de acción idéntico, aunque la potencia puede variar de un compuesto a otro.
- La respuesta tiene carácter aditivo cuando se encuentra una mezcla de estas sustancias, lo que ocurre habitualmente.

En base a estos dos hechos se asigna un factor de equivalencia tóxica (TEF) a cada uno de los congéneres en función de su potencial toxicológico relativo al compuesto más tóxico: la 2,3,7,8-TCDD con un I-TEF = 1. La letra I agregada al inicio de las siglas es por la palabra International, ya que es un sistema usado internacionalmente. En la Tabla 6 se muestran los I-TEF para los 17 congéneres en estudio.

Tabla 6. Factores de equivalencia tóxica de los PCDFs/PCDDs

PCDFs	I-TEF	PCDDs	I-TEF
2,3,7,8- TCDF	0.1	2,3,7,8- TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	-	-
OCDF	0.001	OCDD	0.001

El concepto de I-TEQ (por sus siglas en inglés International Toxic Equivalent) es el resultado de multiplicar la concentración de cada congener

por su I-TEF y sumarlos, siguiendo las ecuaciones 1 y 2. De esta forma la toxicidad de una mezcla de PCDDs/PCDFs se expresa como la suma de los I-TEQs obtenidos para cada uno de los 17 isómeros tóxicos, obteniéndose así un único valor indicativo ^[29].

(Ecuación 1)

(Ecuación 2)

2.6 Legislación

Gracias a los diversos estudios que se han llevado a cabo en diversas partes del mundo para conocer el efecto de las dioxinas y los furanos sobre la salud humana, ha sido posible conocer su elevada toxicidad a muy bajas concentraciones, para poder establecer las disposiciones legales y sanitarias con el propósito de controlar o eliminar los procesos de combustión que generan este tipo de compuestos. Lamentablemente a nivel mundial no se puede hablar de una normatividad en general, sólo los países con mayor potencial económico y desarrollo científico son capaces de tener identificados y monitorizados los procesos que emiten dioxinas y furanos y realizar el análisis para su cuantificación, dependiendo del nivel de estos se toman medidas para disminuir la emisión de los contaminantes al medio ambiente. En México no se

cuenta con normativas para dioxinas y furanos, aunque existe un compromiso a nivel mundial con la firma del Convenio de Estocolmo.

Hasta el momento no se tiene establecido algún límite máximo permisible para aire ambiente y cenizas (producto de desecho). La mayoría de los países que tienen establecidos límites máximos permisibles para las dioxinas y furanos pertenecen al continente europeo, otros pocos al continente asiático y regulan el contenido de este tipo de contaminantes sólo en emisiones a la atmósfera, en alimentos, agua y suelo.

En alimentos como carne de res, carne de puerco, aceites vegetales, leche y pescados el nivel permitido varía entre 1 y 4 pg WHO-TEQ/g del alimento que se trate. La definición del WHO-TEQ es la misma que se menciona en el punto 2.5 para el I-TEQ, sólo que los valores de WHO-TEF están establecidos por la Organización Mundial de la Salud (por sus siglas en inglés WHO), se usan para expresar concentraciones de mezclas de dioxinas y furanos en alimentos y/o muestras bióticas, son valores más estrictos en comparación de los I-TEF usados generalmente para muestras ambientales ^[30]. Además varios países han establecido valores diarios de ingesta tolerada (TDI, Tolerable Daily Intake) para los humanos, en Alemania es de 1 pg I-TEQ/kg de peso, en Holanda es de 4 pg I-TEQ/kg de peso, en Canadá es de 10 pg I-TEQ/kg de peso, y en los Estados Unidos de América es aún más estricto de sólo 0.03 pg I-TEQ/kg de peso ^[31].

En 1994 el grupo alemán de trabajo sobre dioxinas estableció el límite para dioxinas y furanos en suelos para uso agrícola de 5 pg I-TEQ/g, el cual es tomado como referencia en los países de la Unión Europea ^[32]. En cuestión de emisiones directas al aire ambiente, la Comisión Europea establece un límite de 0.1 ng I-TEQ/Nm³ desde el año de 1997.

En pocos países se han establecido valores máximos permisibles para dioxinas y furanos en aire ambiente, por ejemplo Japón es uno de ellos, el Ministerio de Medio Ambiente de Japón dentro de los parámetros para la calidad del aire ambiente, tiene un límite de 0.6 pg I-TEQ/m³ (600 fg I-TEQ/m³) por promedio anual ^[33]. El Ministerio de Medio Ambiente de Canadá tiene como criterio 5 pg I-TEQ/m³ para un periodo de 24 horas ^[34].

2.7 Métodos estandarizados para el análisis de PCDDs y PCDFs

En el medio ambiente las PCDDs y los PCDFs se presentan en niveles del orden de ppt (pg/g) o por debajo, en mezclas de los diversos congéneres a diferentes concentraciones. Para su análisis se requiere de recursos, tiempo, analistas químicos altamente especializados e instrumentos modernos y avanzados ^[35].

Hoy en día la determinación química de estos compuestos está basada en la combinación de la cromatografía de gases de alta resolución con la espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS), técnica de alto

costo y que requiere una purificación muy especializada de la muestra, lo cual la convierte en una técnica de difícil acceso para la mayoría de los laboratorios. Además se emplean patrones que contienen los isótopos de $^{13}\text{C}_{12}$ de los compuestos involucrados en el estudio, técnica conocida como dilución isotópica.

Existen metodologías establecidas por organismos a nivel internacional para la determinación de dioxinas y furanos, que permiten ajustes o modificaciones en las diversas etapas analíticas, dependiendo de la matriz de la muestra, recursos y de las capacidades con las que cuenten los laboratorios. Entre los métodos estandarizados más empleados se encuentran por parte de la EPA el 1613 y el TO-9A, por parte de la Unión Europea se tiene el EN 1948. Todos los métodos mencionados se basan en el esquema mostrado en la Figura 4, donde se describe la metodología general aplicada en un análisis de dioxinas y furanos en unas muestras, las flechas delgadas indican las etapas dónde se agregan los patrones marcados isotópicamente con $^{13}\text{C}_{12}$. Algunas de las diferencias entre los métodos son los tipos de matrices a analizar, muestreos y el uso de patrones semejantes con compuestos marcados, donde simplemente cambian de clave en el nombre y en uno o dos congéneres marcados isotópicamente agregados.

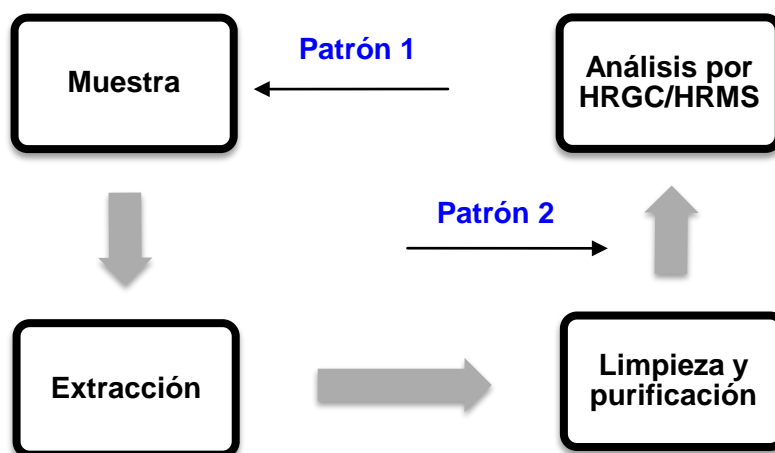


Figura 4. Esquema de la metodología general en análisis de dioxinas y furanos

2.7.1 Método EPA1613

La Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA) tiene entre su extensa colección de métodos el 1613 titulado Dioxinas de la Tetra a Octa-cloradas por Dilución Isotópica y HRGC/HRMS publicado en Octubre del 1994 ^[36].

El método 1613 es una compilación de técnicas analíticas para la determinación desde las tetras hasta la octacloro-dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos en varias matrices como agua, suelos, sedimentos, lodos, cenizas, entre otras, usando para la cuantificación la dilución isotópica y la cromatografía de gases de alta resolución-espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS).

La dilución isotópica requiere cambiar las relaciones isotópicas de una muestra con respecto a su original, por adición de una pequeña porción de muestra (un patrón) pero con composiciones diferentes de isótopos. Mediante la espectrometría de masas se puede medir la cantidad de cada isótopo individualmente, entonces la cantidad de analito original puede calcularse a partir de las medidas de las nuevas relaciones isotópicas ^[37].

En la Figura 5 se muestra a manera de esquema la metodología general empleada para las muestras de matriz tipo cenizas

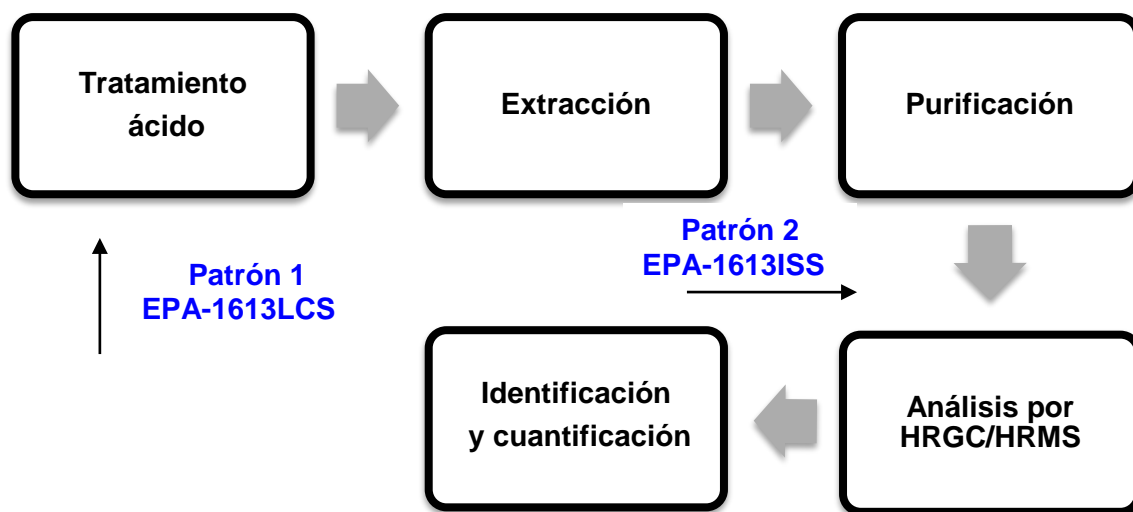


Figura 5. Esquema de la metodología general en el análisis de cenizas

Las etapas fundamentales de esta metodología para muestras de cenizas se describen en los siguientes apartados.

2.7.1.1 Tratamiento ácido

En esta etapa se añade a la muestra el patrón de referencia EPA-1613LCS con dioxinas y furanos marcados isotópicamente con $^{13}\text{C}_{12}$ (mostrados en la Tabla 7) para la cuantificación final de los congéneres nativos por el método de dilución isotópica (método de cuantificación explicado en la sección 2.7.1.4.1 Identificación y cuantificación por dilución isotópica), después la muestra se somete a una especie de digestión ácida con ácido clorhídrico, calentamiento suave y agitación constante, etapa en la cual se busca romper la forma esférica que poseen las partículas de ceniza para liberar las dioxinas y los furanos que se encuentren atrapados dentro ^[38].

2.7.1.2 Extracción

El objetivo de esta etapa es obtener de manera cuantitativa los analitos de interés contenidos en las muestras mediante técnicas adecuadas a cada tipo de matriz a tratar. Para el tratamiento de cenizas, se llevan a cabo 2 extracciones con Soxhlet utilizando tolueno como disolvente ^[39].

2.7.1.3 Purificación

En la etapa de extracción los analitos de interés pueden ir acompañados de sustancias interferentes en el estudio, debido a este problema es de gran importancia la etapa de purificación. Existen varias técnicas para llevar a cabo esta etapa, siendo la más usada la cromatografía por adsorción en columnas, eluídas por gravedad en el caso de seguir una metodología clásica de tipo manual, y las eluídas con la ayuda de sistemas presurizados siguiendo una

metodología moderna de tipo automatizado. En ambos casos los adsorbentes utilizados suelen ser gel de sílice, Florisil®, alúmina y carbón activado ^[40].

En el método manual, la columna de gel de sílice se modifica con ácido sulfúrico obteniendo un adsorbente ácido capaz de retener compuestos básicos y la eliminación de otros compuestos mediante reacciones de deshidratación, condensaciones catalizadas por ácidos y por oxidaciones. La sílice modificada con hidróxido de sodio adquiere un carácter básico, reteniendo ácidos fenólicos, ácidos carboxílicos y sulfonamidas. El Florisil® es la marca registrada de un adsorbente compuesto por $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, muy versátil en cuanto a su aplicación gracias al amplio intervalo de temperaturas de activación, tiene la capacidad de retener algunas de las sustancias interferentes como PCBs, pesticidas organoclorados y lípidos. La alúmina básica permite separar la fracción de PCDDs/PCDFs de los PCBs, además retiene lípidos y fenoles.

Cuando las etapas anteriores no han sido suficientemente eficientes para lograr un extracto libre de impurezas se emplea el carbón activado, que permite el fraccionamiento de sustancias orgánicas aromáticas planas como las dioxinas y furanos. La columna de carbón activado retiene PCDDs/PCDFs, PCBs, PCN (naftalenos policlorados), PAHs (hidrocarburos policíclicos aromáticos). Los PCDDs/PCDFs son eluidos de esta columna para ser analizados.

El sistema automatizado de purificación surge de la necesidad de optimizar los tiempos de análisis para entrega de resultados y disminuir las pérdidas de analito. El sistema de purificación Power Prep™ distribuido por la casa comercializadora Fluid Management Systems (FMS), se presenta como una alternativa a los métodos clásicos de columnas abiertas eluidas por gravedad. La casa comercializadora distribuye las columnas de gel de sílice modificada, alúmina y carbón activado bajo el nombre de PX-21 (mezcla carbón/celite), empacadas y listas para su uso. La desventaja de este tipo de columnas es que implica un costo extra y la mayoría de los laboratorios no cuentan con suficiente presupuesto para adquirir un equipo y además mantenerlo ^[41].

La configuración básica del sistema de purificación Power Prep™ consiste en un módulo controlador que junto con una computadora, gestiona todos los fluidos en el equipo y tiene la capacidad de manejar varias líneas por las cuales pasan diferentes muestras a la vez. Cada una de estas líneas está constituida por un módulo de accionamiento de electroválvulas, todas fabricadas en Teflón; otro módulo es el de bombeo, responsable de bombear la muestra y disolventes a través del sistema; por último se encuentra el módulo de procesamiento de muestra donde se instalan las electroválvulas, conexiones de Teflón, columnas, muestra y la salida del extracto final ya purificado.

Después de purificar el extracto, se concentra en un rotavapor y se traspa a un vial donde se concentra con corriente suave de nitrógeno hasta

casi sequedad, se reconstruye la muestra con el patrón de EPA-1613ISS (distribuido comercialmente por Laboratorios Wellington, congéneres mencionados en la Tabla 7), también llamado patrón de inyección o jeringa, que tiene como función principal la de cuantificar a los congéneres marcados isotópicamente añadidos antes de la etapa de extracción y así conocer los porcentajes de recuperación en el proceso analítico.

Tabla 7. Congéneres presentes en los patrones EPA-1613 LCS e ISS.

Congéneres	Compuestos marcados en el patrón LCS (Labelled Compounds Spiking Solution)	Compuestos marcados en el patrón ISS (Internal Standard Solution)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	x	
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	x	
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	x	
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	x	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	x	
¹³ C ₁₂ -OCDD	x	
¹³ C ₁₂ -12-1,2,3,4,-TCDD		x
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD		x

2.7.1.4 Análisis por HRGC/HRMS

La cromatografía de gases de alta resolución-espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS) es la técnica más adecuada para el análisis de PCDDs y PCDFs, la única reconocida oficialmente para la cuantificación de

este tipo de compuestos presentes en la muestras a niveles traza, esto gracias a su alta sensibilidad, alta selectividad, alta especificidad, alta precisión y exactitud. La cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) utiliza columnas capilares que permiten obtener excelentes separaciones de isómeros por grupos homólogos de grado de cloración, necesarias para la separación de la gran cantidad de congéneres de PCDDs/PCDFs posibles, primero eluyen los tetraclorados, pentaclorados y así sucesivamente hasta salir por último los octaclorados. De este modo se puede ubicar a cada grupo de congéneres en lo que se denomina ventanas cromatográficas, en este estudio son 5 ventanas cromatográficas.

La espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) presenta una alta selectividad para diferenciar los PCDDs/PCDFs de todos los compuestos que puedan coeluir en el análisis, también presenta una alta sensibilidad, que permite alcanzar los límites de detección requeridos, esto se consigue al trabajar en modo de registro selectivo de iones (SIR) para que, de todos los iones originados en la cámara de ionización sólo se registren los que tengan las masas que interesan durante un periodo de tiempo. El equipo HRMS tiene un analizador de sector magnético con geometría de triple sector y una fuente de impacto electrónico positivo (EI+). La resolución o poder de resolución de un equipo se define como la capacidad que tiene para separar dos masas próximas, este parámetro se expresa generalmente como resolución a 10% valle. En equipos de alta resolución se pueden separar las unidades de masa

atómica 1000 de la 1000.1, la 100 de la 100.01, la 10 de la 10.001 o incluso la 1 de la 1.0001.

Las masas que se monitorizan son las correspondientes al ion M1 y al M2 de cada uno de los isómeros, la relación de intensidades (relación isotópica) entre las señales de ambos iones depende de la cantidad de átomos de cloro y se debe a la presencia de ^{35}Cl y ^{37}Cl , que se presentan en la naturaleza con una proporción constante, en la Tabla 8 se muestra la relación isotópica (M1/M2) para cada congénere.

Tabla 8. Masas de los iones M1 y M2 monitorizados en cada ventana cromatográfica.

Ventana cromatográfica	Compuesto	Masa M1	Masa M2	Relación isotópica (M1/M2)
1 Congéneres tetraclorados	TCDF	303.9016	305.8987	M/(M+2) 0.77
	^{13}C -TCDF	315.9419	317.9389	M/(M+2) 0.77
	TCDD	319.8965	321.8936	M/(M+2) 0.77
	^{13}C -TCDD	331.9368	333.9339	M/(M+2) 0.77
2 Congéneres pentaclorados	PeCDF	339.8597	341.8567	(M+2)/(M+4) 1.55
	^{13}C -PeCDF	351.9000	353.8970	(M+2)/(M+4) 1.55
	PeCDD	355.8546	357.8516	(M+2)/(M+4) 1.55
	^{13}C -PeCDD	367.8949	369.8919	(M+2)/(M+4) 1.55
3 Congéneres hexaclorados	HxCDF	373.8208	375.8178	(M+2)/(M+4) 1.24
	^{13}C -HxCDF	383.8639	385.8610	M/(M+2) 0.51
	HxCDD	389.8157	391.8127	(M+2)/(M+4) 1.24
	^{13}C -HxCDD	401.8559	403.8529	(M+2)/(M+4) 1.24
4 Congéneres heptaclorados	HpCDF	407.7818	409.7789	(M+2)/(M+4) 1.05
	^{13}C -HpCDF	417.8253	419.8220	M/(M+2) 0.44
	HpCDD	423.7766	425.7737	(M+2)/(M+4) 1.05
	^{13}C -HpCDD	435.8169	437.8140	(M+2)/(M+4) 1.05
5 Congéneres octaclorados	OCDF	441.7428	443.7398	(M+2)/(M+4) 0.89
	OCDD	457.7378	459.7348	(M+2)/(M+4) 0.89
	^{13}C -OCDD	469.7780	471.7750	(M+2)/(M+4) 0.89

2.7.1.4.1 Identificación y cuantificación por dilución isotópica

La identificación y cuantificación de los compuestos de interés se realiza mediante el método de dilución isotópica, que consiste en el marcaje isotópico de la muestra con $^{13}\text{C}_{12}$. En una primera etapa del tratamiento de la muestra se agrega un patrón con PCDDs/PCDFs marcados con $^{13}\text{C}_{12}$, con el objetivo de cuantificar los PCDDs/PCDFs nativos contenidos en las muestras y además controlar las pérdidas que se pueden producir durante las múltiples etapas del proceso analítico, ya que se introducen 15 de los 17 congéneres de interés marcados isotópicamente, lo que permite corregir las recuperaciones analíticas del método en cada muestra así como la cuantificación precisa de los congéneres nativos. Sólo 2 congéneres (1,2,3,7,8,9-HxCDD y el OCDF) son cuantificados utilizando un patrón interno diferente con el mismo grado de cloración. Los patrones de inyección (añadidos antes del análisis por HRGC/HRMS) que contienen a la $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD y $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD permiten calcular la recuperación analítica de los compuestos marcados adicionados antes de la extracción.

La identificación de los diferentes isómeros de PCDDs/PCDFs se hace con la señal que dan los iones característicos (M y/o M+2 y M+4) del compuesto nativo y del compuesto marcado. Para garantizar la calidad de los resultados se establecen los siguientes requisitos, tanto en el método EPA 1613, como en el método EN-1948 de la unión europea:

- La relación señal/ruido (S/N) de los picos en muestras debe ser mayor a 3.
- La relación isotópica de los iones de cada compuesto no debe desviarse más de 15% del valor teórico mencionado en la Tabla 8.
- El intervalo de variación del tiempo de retención del compuesto nativo respecto a su correspondiente marcado no debe exceder de 2 segundos.
- El margen de tolerancia aceptable en la variación del lock-mass cuando se registra un determinado grupo homólogo se establece en 20% respecto del valor medio, el lock-mass es la función que permite corroborar que la resolución del equipo se mantenga de 10000 al 10%, esta calibración se realiza con perfluoroqueroseno (PFK).

La cuantificación se basa en la linealidad de la respuesta del espectrómetro de masas frente a la señal que dan los compuestos tanto nativos como marcados y en el uso de los factores de respuesta relativos (RRF_n) que se obtienen de la calibración.

La calibración se lleva a cabo con al menos cinco disoluciones de calibración. Estas disoluciones contienen todos los PCDDs/PCDFs nativos en cantidades definidas precisamente y todos los patrones marcados con $^{13}\text{C}_{12}$

(patrones de extracción y de recuperación). El rango de calibración debe abarcar las concentraciones de los PCDDs/PCDFs de la muestra.

Para la calibración del equipo con los distintos patrones se deben cumplir los siguientes requisitos:

- Los picos cromatográficos de los PCDDs/PCDFs nativos deben tener una relación Señal/Ruido ≥ 10 y los marcados con $^{13}\text{C}_{12}$ debe ser $S/N \geq 20$.
- La relación isotópica (M1/M2) no debe desviarse más del 15% del valor teórico mostrado en la Tabla 8.
- Los factores de respuesta deben permanecer invariables a lo largo del rango de concentración para el que la respuesta del espectrómetro de masas es lineal. Los RRF se calculan a partir del análisis de un mínimo de 5 soluciones patrón. La desviación estándar entre los 5 resultados obtenidos para las 5 concentraciones diferentes debe ser $< 20\%$.

La permisividad en las recuperaciones analíticas en el método EPA1613, debe encontrarse en el intervalo comprendido:

- entre 40-120% para muestras ambientales

Para el caso de los patrones de la norma europea EN1948 las recuperaciones de los patrones de captación o muestreo deben ser superiores al 50% y para los patrones de cuantificación:

- entre 50 y 130% para los congéneres tetra, penta y hexaclorados.
- Entre 40 y 130% para los congéneres hepta y octaclorados.

La siguiente ecuación permite calcular los RRFs:

_____ (Ecuación 3)

Donde:

Para el cálculo de las concentraciones de los compuestos nativos de la muestra se aplica la ecuación 4 para cada compuesto nativo se obtienen las concentraciones individuales:

_____ (Ecuación 4)

Donde:

La recuperación de los estándares marcados se calcula a partir de los estándares de inyección que son los estándares adicionados en el momento de inyectar la muestra. Para obtener el respectivo porcentaje de recuperación en el proceso para cada compuesto marcado se usa la ecuación 5, de esta forma se evalúa la eficiencia de todo el análisis (extracción y purificación).

_____ (Ecuación 5)

Donde:

El LOD se define como la mínima concentración analítica que proporciona una relación señal-ruido (S/R) de 3 o superior. Dado que la señal del ruido es un valor de altura en el cromatograma, es necesario convertir el LOD en unidades de concentración, para ello, se calcula factor de respuesta relativo promedio para cada isómero nativo (RRF*) de acuerdo a la siguiente ecuación:

(Ecuación 6)

Donde:

El LOD en unidades de concentración se obtiene mediante la siguiente ecuación:

(Ecuación 7)

Para el análisis de los cromatogramas se utilizó el software Masslynx 4.0, el cual tiene una herramienta de nombre Quanlynx 4.0 para la recopilación, tratamiento de datos y cálculos, identificación e integración de los picos cromatográficos de dioxinas y furanos obtenidos de las muestras analizadas. Mediante este software también se calculan los factores de respuesta relativos, la recuperación analítica de los distintos isómeros marcados con ^{13}C , el ruido, el límite de detección (LOD), la relación señal/ruido, la relación isotópica, entre otros parámetros.

2.7.2 Método EPA TO-A9 para aire ambiente

El método EPA TO-A9 en general es similar al método EPA 1613, el método TO-A9 se enfoca a la descripción del muestreo y análisis de aire ambiente, el método de cuantificación es el mismo que se emplea en el método EPA 1613, dilución isotópica y HRGC/HRMS ^[42].

El muestreo de aire ambiente (también conocido como inmisión), consiste en el muestreo del aire que circula por un determinado sitio o zona, a diferencia de una emisión donde el aire que se recolecta es muestreado por una sonda isocinética directamente de la fuente de emisión.

El aire ambiente es la ruta más importante de distribución para compuestos orgánicos persistentes como las PCDDs y los PCDFs. Un proceso importante que determina el destino (transporte, deposición, degradación, etc.)

de los contaminantes en la atmósfera es la partición entre partículas atmosféricas y la fase gaseosa ^[43].

Para recolectar las muestras de aire ambiente es necesario emplear sistemas que permitan obtener una gran cantidad de muestra, para ello se emplean los captadores de alto volumen, debido a que los niveles de dioxinas y furanos presentes en aire ambiente están en el orden de fg/m³.

La muestra se obtiene cuando se hace pasar aire por una espuma de poliuretano que queda impregnada de las sustancias de interés para el análisis, se usa un muestreador de alto volumen equipado con un filtro de cuarzo o fibra de vidrio para retener el material particulado y un filtro de espuma de poliuretano.

El muestreador de alto volumen consiste en una bomba de vacío, calibrada a cierto flujo volumétrico de aire, que succiona aire atmosférico, lo pasa por un filtro de cuarzo dónde se retiene el material particulado y luego por un filtro de espuma de poliuretano (PUF), el cual adsorbe las sustancias de interés para el análisis, en este caso PCDDs y PCDFs.

La metodología prácticamente es similar a la mencionada en la parte de metodología para cenizas, sólo que en este caso los patrones son aplicados en dilución isotópica para monitorizar el muestreo, el patrón de la extracción y el patrón de inyección cambian en algunos congéneres presentes y en la clave a EN-1948 ^[44]. En la Tabla 9 se presentan los congéneres presentes en los patrones EN-1948.

Tabla 9. Congénere ^{13}C presentes en patrones EN-1948

Congénere	Compuestos marcados en el patrón ES (Extraction Standard Solution)	Compuestos marcados en el patrón IS (Syringe Standard)	Compuestos marcados en el patrón SS (Sampling Standard Solution)
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	X		
$^{13}\text{C}_{12}$ -12-1,2,3,4,-TCDD		X	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD		X	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF			X
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF			X
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF			X

Los pasos metodológicos en el análisis de dioxinas y furanos en aire ambiente son más sencillos que para las muestras de cenizas, ya que se elimina el tratamiento ácido y la extracción Soxhlet sólo es una vez durante 24 horas.

2.8 Trabajos de investigación reportados en artículos científicos

2.8.1 Matriz ceniza

En 2000, Samuel Wunderli y colaboradores, en Suiza determinaron los niveles de PCDDs y PCDFs en muestras de sólidas provenientes de la combustión de la madera. Las muestras recolectadas eran de fondo así como volantes, de madera de origen natural y otra de origen residual. La metodología seguida por el grupo de investigación fue tratamiento ácido con HCl, uso de patrones marcados isotópicamente para seguir el método de dilución isotópica. La extracción fue hecha con tolueno por Soxhlet, la etapa de purificación y limpieza fue realizada con columnas multicapa de gel de sílice, columna de alúmina y columna de carbón/celite, la determinación de dioxinas y furanos se llevó a cabo por HRGC/HRMS. Los porcentajes de recuperación variaron de 60 a 100% con una media de 90%. Se analizó un material de referencia certificado (CRM BCR 429) para tener una verificación del proceso analítico, los resultados obtenidos para la mayoría de los congéneres caen dentro del rango de valores presentados en el certificado del CRM. La ceniza natural presentó valores de 0.60-8.6 pg I-TEQ/g con una media de 4.9 pg I-TEQ/g, para este caso 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD y OCDF son las especies predominantes en los perfiles de concentración, el 2,3,4,7,8-PeCDF es el mayor contribuidor al total del I-TEQ. Por otro lado la ceniza de madera con residuos presentó 730-21,000 pg I-TEQ/g con una media de 2800 pg I-TEQ/g, los congéneres con mayor concentración son: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. El mayor contribuyente al I-TEQ total es el 2,3,4,7,8-

PeCDF. Los niveles de concentración de dioxinas y furanos más altos que presentaron algunas cenizas se debieron a la presencia de pintura, plásticos, entre otros residuos. Se sospecha la presencia de pentaclorofenol PCP. Los autores concluyen que los valores menores a 10 pg I-TEQ/g indican que las cenizas son producto de desecho de la combustión de la madera con problemas menores de disposición de residuos. El autor considera como bajos los valores de 4-10 pg I-TEQ/g ya que son encontrados normalmente en cenizas depositadas o de fondo en procesos de combustión de madera natural [45].

En el año 2002 en Japón, Nakao Teruyuki y colaboradores realizaron una investigación recolectando cenizas provenientes de un incinerador abierto al aire en el que utilizaron madera como material combustible. La madera provenía de una región japonesa en la que hubo un terremoto, destruyendo casas, edificios y fábricas. Las muestras se clasificaron en madera residual de edificios, madera de casas incendiadas, madera de una fábrica de zapatos y madera de una fábrica de componentes electrónicos. A 6g de muestra se le realizó un tratamiento ácido con HCl al 3%, con adición de patrón marcado isotópicamente, extracción Soxhlet con tolueno, separación ceniza-solvente con filtrado con bomba de vacío. La limpieza y purificación del extracto fue realizada por medio de una serie de columnas empacadas con gel de sílice multicapa (carácter ácido y básico) y una columna de alúmina. El análisis al extracto se llevo a cabo por HRGC/HRMS. Los resultados mostraron para la madera residual de edificios 541 pg I-TEQ/g, para la madera de casas quemadas 442

pg I-TEQ/g, para la madera de una fábrica de zapatos fue de 859 pg I-TEQ/g y para la madera de una fábrica de componentes electrónicos fue de 22,800 pg I-TEQ/g. En estudios previos se encontraron concentraciones de 5.3 pg I-TEQ/g en muestras de cenizas de madera natural, resultando evidente la diferencia entre los niveles de I-TEQ para los diferentes tipos de cenizas, como se observa en los resultados, la formación de PCDDs y PCDFs en la combustión de madera se favorece por la presencia de residuos de pinturas, plásticos y metales. En otros estudios se menciona que la combustión de cloruro de polivinilo aumenta el nivel de PCDDs y PCDFs. Los HpCDFs y OCDF son los dos congéneres de mayor presencia en la mayoría de las muestras ^[46].

En el año 2009, Barbara Wyrzykowska y colaboradores, determinaron PCDDs y PCDFs en muestras de cenizas provenientes de la combustión de un horno en Polonia, entre las cenizas se encuentran las provenientes de la quema de madera. La dilución isotópica fue empleada para este análisis. La metodología incluyó tratamiento ácido con HCl, extracción Soxhlet con tolueno para la parte sólida y extracción líquido-líquido con CH₂Cl₂ para el sobrenadante ácido; la limpieza estuvo a cargo de una serie de columnas empacadas con gel de sílice ácida y básica, columna de alúmina básica y por último columna de carbón. En el análisis del extracto por HRGC/HRMS, los porcentajes de recuperación fueron de 87.2% ± 12.3, las concentraciones encontradas de dioxinas y furanos se encontraron en el rango de no detectable hasta los 20 pg/g. Las especies predominantes fueron HpCDD y OCDD. El valor máximo de I-TEQ encontrado en las muestras fue de 2.0 pg I-TEQ/g, la

formación de PCDDs/PCDFs es probablemente el resultado de la presencia de compuestos organoclorados usados en el tratamiento de la madera, por ejemplo, el PCP y el cobre. Los autores concluyen además, que es importante la disposición de este tipo de residuos, ya que se pueden difundir a través de los componentes del suelo y alcanzar inclusive los mantos acuíferos ^[47].

2.8.2 Matriz aire ambiente

En el año 2002 en Hong Kong, Wai-mei Sin y colaboradores investigaron la presencia de dioxinas y furanos en la atmósfera de seis localidades de aquel país. La metodología empleada fue TO-9A de la EPA, usando un equipo muestreador de aire modelo GPS-1, equipado con un filtro de fibra de vidrio GFF Whatman con 10 cm de diámetro y una espuma de poliuretano de 6 cm por 7.5 cm de largo, ambos filtros sometidos a una pre-limpieza y la aplicación de patrones de muestreo en la espuma previo a la captación. El volumen captado fue de aproximadamente 600 m³ de aire en 48 horas. La espuma fue fortificada con patrones de extracción (estándar interno), los analitos fueron extraídos utilizando tolueno en una extracción tipo Soxhlet, la limpieza y la purificación fue llevada a cabo en columnas empacadas de gel de sílice ácida y básica, y otra columna para la alúmina. Los extractos fueron concentrados casi hasta sequedad y la muestra fue reconstruída con el patrón conocido como de jeringa, la determinación de dioxinas y furanos fue llevada a cabo por HRGC/HRMS. Los blancos analizados tenían concentraciones de PCDDs/PCDFs por debajo del límite de detección del método. En general los porcentajes de recuperación, tanto de los patrones de muestreo como de

extracción se encuentran entre 70% y 130%. Las concentraciones encontradas en el estudio concuerdan con los datos reportados en estudios de varias ciudades urbanas alrededor del mundo. Se reportan concentraciones mayores para los meses de invierno que para los meses de verano, debido a que durante la época invernal crece el uso de sistemas de calefacción, y en verano las condiciones climatológicas como las tormentas y monsoones dispersan los contaminantes. Los valores reportados van de 30-430 fg I-TEQ/m³ para las muestras recolectadas durante el invierno y de 18-25 fg I-TEQ/m³ para los meses de verano. Las especies predominantes son OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF y OCDF, estos resultados son semejantes a datos publicados para ciudades de Alemania y Reino Unido ^[48].

En el 2007, el Dr. Esteban Abad y colaboradores presentó un estudio de PCDDs/PCDFs en el aire ambiente de Cataluña, donde se un resumen de 10 años de investigación en esta provincia. Las localidades muestreadas fueron clasificadas como industrial, tráfico, urbana, suburbana y rural. La metodología de muestreo fue usando un equipo de alto volumen con filtros de fibra de vidrio y espuma de poliuretano, esta última impregnada de patrón de muestreo, el tiempo de muestreo fue de 24 horas con aproximadamente 45-68 m³/h, alcanzando un volumen de aire entre 1000 y 1600 m³ para las muestras. La metodología para el análisis de las muestras fue el TO-9A y EPA1613, los cuales consisten, como ya se indicó, en una dilución isotópica, la extracción con tolueno por Soxhlet durante 24 horas. La concentración de los extractos se realizó por rotavapor y la limpieza y purificación del extracto a través del

sistema automatizado Power Prep™ (FMS), que consta de columna multicapa de gel de sílice, alúmina y carbón PX-21. El volumen final se ajustó con una corriente suave de nitrógeno y el análisis instrumental por HRGC/HRMS. Las concentraciones más bajas se encontraron en las zonas rurales con valores de 5 a 45 fg I-TEQ/m³ con una media de 28 fg I-TEQ/m³; se encontraron concentraciones de 5 a 1196 fg I-TEQ/m³ con una media de 140 fg I-TEQ/m³ para zonas industriales; los valores de 10 a 357 fg I-TEQ/m³ con una media de 72 fg I-TEQ/m³ para zonas con impacto de tráfico vehicular. Para las zonas urbanas los valores encontrados fueron de 8 a 618 fg I-TEQ/m³ con media de 112 fg I-TEQ/m³. En los perfiles de congéneres se pueden observar las especies predominantes de concentración a OCDD (40-55%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (12-20%) y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Las especies con mayor contribución al I-TEQ total de la muestra son 2,3,4,7,8-PeCDF (30-35%) y 1,2,3,7,8-PeCDD (12-17%). Perfiles similares han sido encontrados en ciudades del Reino Unido y en Sao Paulo ^[49].

En el año 2008, en Beijing, China, Yingming Li y colaboradores monitorizaron PCDDs/PCDFs en el aire ambiente para obtener concentraciones presentes y perfiles de congéneres. El muestreo se llevó a cabo mediante un muestreador de alto volumen equipado con un filtro de cuarzo y un cartucho cilíndrico de espuma de poliuretano de 6.3 cm de diámetro por 7.6 cm de largo, los filtros fueron acondicionados previamente para evitar contaminaciones. El flujo de muestreo fue de 0.25 m³/min. Se utilizó el método EPA1613 y el método TO-9A para el análisis de muestras, siguiendo la dilución isotópica (patrones de

extracción y de inyección), la extracción se realizó por Soxhlet durante 24 horas utilizando tolueno, para la concentración del extracto se utilizó un rotavapor, la limpieza y purificación fue mediante cromatografía de columna multicapa con gel de sílice, columna de alúmina básica y columna de Florisil®. La técnica instrumental empleada fue HRGC/HRMS con impacto electrónico y modo SIM. A manera de control y aseguramiento de la calidad en el estudio se realizaron muestras blanco, se encontró que las especies con mayor concentración en los blancos fueron la 1,2,3,4,6,7,8-HpDD y OCDD, sin embargo su concentración es menor al 5% de la concentración encontrada en las muestras de aire. Los porcentajes de recuperación fluctuaron entre 51-84%, cumpliendo con lo especificado en el método EPA. El rango de concentraciones fluctuó entre 275 y 10,780 fg/m³, con un promedio de 4355 fg I-TEQ/m³. Los valores de I-TEQ totales fueron de 18-644 fg I-TEQ/m³ con un promedio de 268 fg I-TEQ/m³, los resultados son comparables con otras zonas urbanas reportadas en diversos estudios alrededor del mundo. Las especies predominantes en niveles de concentración son 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDD y OCDF. Predominan los PCDFs sobre los PCDDs. Tomando como criterio la normativa usada en Japón de 0.6 pg I-TEQ/m³ (600 fg I-TEQ/m³) como límite para PCDDs/PCDFs en aire ambiente, los valores encontrados en este estudio no lo sobrepasan ^[50].

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La aplicación de técnicas de extracción Soxhlet y purificación por cromatografía de adsorción en columnas permite identificar y cuantificar dioxinas y furanos en niveles ultra-traza, tanto en muestras de cenizas depositadas provenientes de procesos de combustión, así como en muestras de aire ambiente de la ZMM.

3.2 Aportación Científica

La implementación de un metodología analítica para la determinación de dioxinas y furanos en muestras de cenizas y aire ambiente basados en esquemas clásicos de extracción en fase sólido líquido por Soxhlet, purificación por cromatografía de adsorción en columnas eluidas por gravedad, análisis por HRGC/HRMS y cuantificación por dilución isotópica, nos permiten conocer la presencia de dioxinas y furanos que se estén generando en la ZMM.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo General

Identificar y cuantificar dioxinas y furanos en la ZMM mediante el muestreo, tratamiento y análisis de cenizas provenientes de procesos de combustión y en aire ambiente.

3.3.2 Objetivos Específicos

- Recolectar las muestras de cenizas depositadas en puntos críticos del Área Metropolitana de Monterrey
- Recolectar las muestras de aire ambiente en una estación de Sistema de Monitoreo Ambiental del Área Metropolitana de Monterrey
- Verificar la capacidad del método analítico para la cuantificación de dioxinas y furanos en materiales de referencia certificados de matriz ceniza.
- Evaluar cada una de las etapas de desempeño analítico para la cuantificación de dioxinas y furanos.
- Aplicar los métodos analíticos verificados para la extracción y análisis de dioxinas y furanos a las muestras de cenizas colectadas y aire ambiente.
- Comparar los métodos analíticos aplicados para la extracción y limpieza manual de dioxinas y furanos frente a un método de limpieza automatizado en la matriz de aire.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

El presente trabajo se centró en el análisis de dioxinas y furanos en dos tipos de muestras: cenizas y aire ambiente. Dentro del tratamiento de las muestras de cenizas se implementó la purificación manual del extracto con columnas eluidas por gravedad, en las muestras de aire ambiente se aplicó tanto la purificación manual, como el método automatizado.

La parte metodológica se dividió en cuatro etapas:

- Muestreo
- Verificación de la capacidad del método analítico para cenizas
- Análisis a muestras de cenizas con purificación manual
- Análisis a muestras de aire ambiente con purificación manual y purificación automatizada.

En cada una de las etapas de la metodología experimental es importante el uso de equipo de seguridad personal (bata, guantes, lentes de seguridad, mascarilla), así como contar con la experiencia en el manejo de campanas de extracción especiales para atmósferas con solventes, debido a la alta toxicidad que presentan los compuestos a analizar.

En todas las etapas el material de vidrio debía estar limpio y libre de interferencias, esto se logró con el lavado del material de la siguiente forma:

1. Tres lavados con CH_2Cl_2 grado reactivo.
2. Tres lavados con acetona grado reactivo.
3. Un enjuague con agua del grifo.
4. Sonicación por 15 minutos en el baño de ultrasonido (con agua destilada y detergente alcalino).
5. Lavados con agua destilada y con agua ultra alta pureza
6. Se retiró el exceso de agua, por último un lavado con acetona y se dejó evaporar.

A continuación se describen las etapas que forman la metodología experimental del proyecto.

4.1 Muestreo

4.1.1 Muestreo de cenizas

Para la recolección de las muestras de cenizas se seleccionaron tres ladrilleras ubicadas en el Municipio de Pesquería, Nuevo León, donde se practica la quema de madera para la generación de calor en los hornos de cocción de las piezas crudas, e inclusive se sospecha que basura la basura generada en hogares aledaños también es utilizada como combustible En la Figura 6 se muestra la ubicación del sitio de muestreo de las cenizas, el cual se localiza cerca del área metropolitana de Monterrey, en el límite de los municipios de Apodaca y Pesquería, Nuevo León.

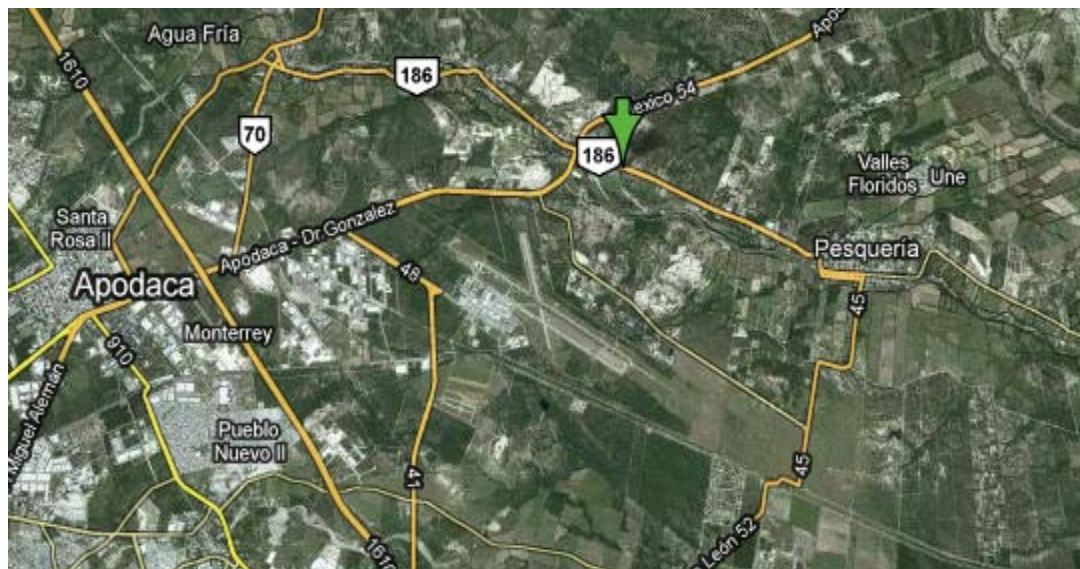


Figura 6. Mapa del sitio del muestreo de cenizas.

Las cenizas se recolectaron durante los meses de agosto del 2009 a enero del 2010, se utilizó una pala de acero inoxidable, las muestras se colocaron en frascos de vidrio con tapa, los frascos fueron etiquetados previamente con los datos de identificación de las muestras, posteriormente se almacenaron en el laboratorio en un lugar seco y oscuro. En la Figura 7 se presenta la apariencia física de las muestras de cenizas recolectadas.



Figura 7. Muestras de cenizas recolectadas

4.1.2 Muestreo de aire ambiente

El muestreo de aire ambiente se llevó a cabo siguiendo el método EPA TO-9A, utilizando un muestreador del alto volumen PS-1 (Environmental Tisch) con filtros de fibra de cuarzo Whatman y espuma de poliuretano (Supelco) en forma cilíndrica de 6 cm de diámetro por 7.6 cm de largo, equipo mostrado en la Figura 8.

Para garantizar que no llevara ningún tipo de interferencia para el análisis de dioxinas y furanos las espumas de de poliuretano (PUF) fueron sometidas a un proceso de limpieza como se describe a continuación:

1. La espuma de poliuretano se sumergió totalmente en un vaso de vidrio de 2 L con H₂O de ultra alta pureza.
2. Se dejó en el baño de ultrasonido por 15 minutos, se desechó el agua de lavado, se cubrió de nuevo a la espuma con H₂O de ultra

alta pureza para ser sonicada nuevamente en el baño de ultrasonido.

3. Se desechó el lavado y se dejó secar la espuma por completo.
4. Se procedió a extraer la espuma en un Soxhlet con acetona grado cromatográfico por 24 horas.
5. Después se dejó secar la espuma, se envolvió en papel aluminio, se etiquetó indicando la fecha de acondicionamiento y la fecha de caducidad (3 meses a partir de la fecha de limpieza).

Antes del muestreo se adiciona el patrón de muestreo EN1948 rociándolo sobre la espuma, en la Tabla 10 se muestra la composición del patrón.

Tabla 10. Concentración de patrones de muestreo

Compuesto	Concentración patrón EN-1948SS (pg/μL)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	400

En seguida se monta la espuma en el muestreador como se observa en la Figura 8.



Figura 8. Equipo muestreador de alto volumen con filtros de fibra de cuarzo y espuma de poliuretano

El sitio del muestreo de aire ambiente se ubicó en la estación de monitoreo ambiental Noroeste (San Bernabé) del SIMA (Sistema Integral de Monitoreo Ambiental) localizado en la colonia San Bernabé, en el municipio de Monterrey, N.L con las coordenadas geográficas de 25°45´ 11" Norte y 100°22´ 11" Oeste a una altura de 554 msnm (metros sobre el nivel del mar). Esta estación está localizada a favor del viento de salida, en un área de alta concentración de población, al Oeste de la mayoría de las fuentes industriales y del tráfico de la zona metropolitana de Monterrey. En el mapa de la Figura 9 se observa con detalle la ubicación de la zona de muestreo.

El flujo calibrado fue de $0.24 \text{ m}^3/\text{min}$, con un tiempo de muestreo fue de 573.98 horas, registrándose un volumen total de aire de $8,265.312 \text{ m}^3$. En la Figura 10 se observa una muestra almacenada, y la apariencia de la esponja ya sometida al proceso de captación.



Figura 9. Ubicación del sitio de muestreo de aire ambiente.



Figura 10. Muestra de aire almacenada y apariencia de la esponja recolectada.

4.2 Verificación del método analítico con material de referencia

Para verificar la eficiencia del método analítico se usó el material de referencia certificado de dioxinas y furanos CRM BCR 490 de matriz ceniza, para ello se siguió la metodología descrita en la Figura 11, Estos análisis tienen además como objetivo verificar las aptitudes analíticas de la persona a desarrollar la compleja metodología que implica este tipo de muestra y del proceso en general.

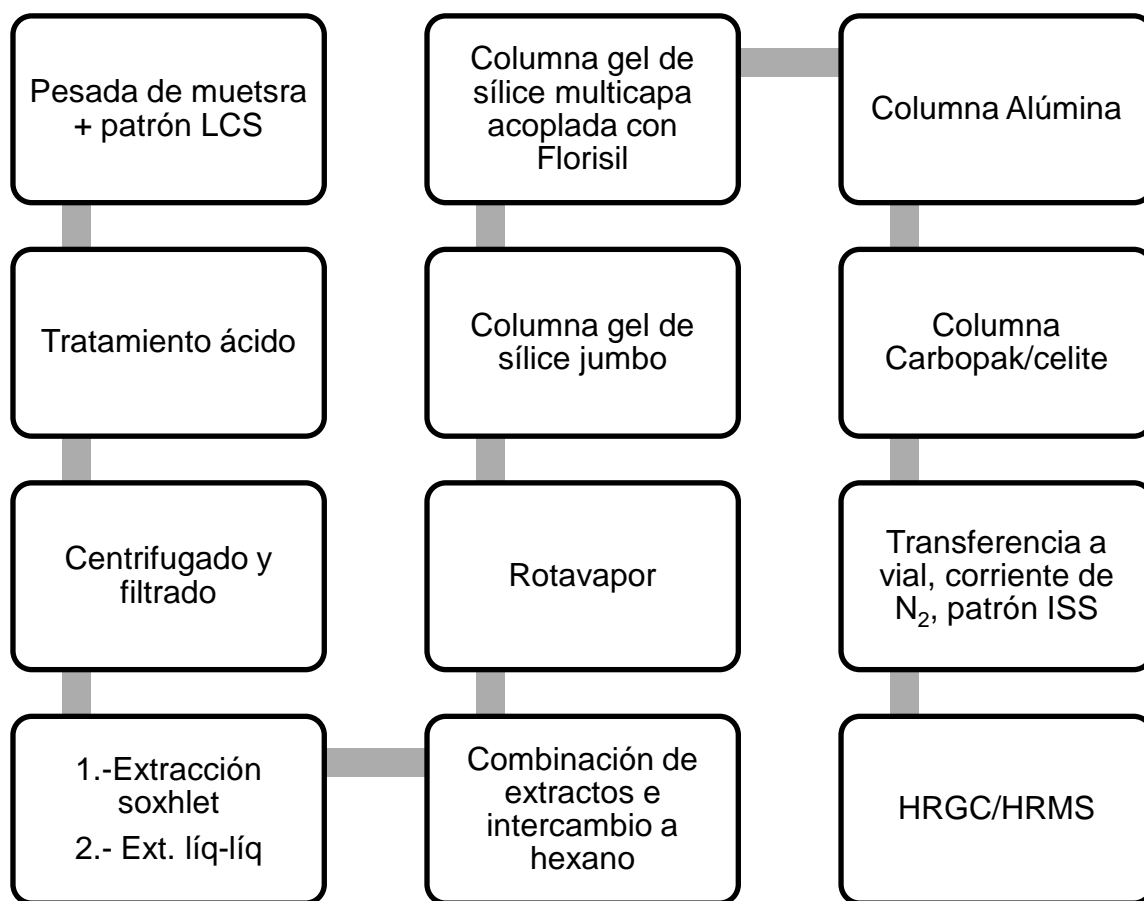


Figura 11. Metodología empleada para las cenizas

4.2.1 Fortificación de la muestra con el patrón EPA1613LCS

Para la fortificación de la muestra se adicionó el patrón EPA1613LCS antes del proceso de extracción. En la balanza analítica se pesó un vial tapado, previamente etiquetado o con la identificación de la muestra, con la ayuda de una pipeta automática se añadieron 200 μ L de una dilución del patrón EPA1613LCS para llegar a 1000 pg y 2000 pg finales, se tapó el vial y se pesó en la balanza analítica. Los datos tales como el número de muestra, número de dilución del patrón, las masas que se agregan de cada patrón y las masas de los viales, se registraron en una bitácora, ya que estos datos son de suma importancia para la cuantificación de los analitos por dilución isotópica, las concentraciones reales de los patrones agregados se obtuvieron con cálculos considerando la masa del volumen que se tomó del patrón. Enseguida se procedió a pesar la cantidad de muestra a ser tratada, se colocó 1g del material de referencia certificado BCR 490 en un vaso de precipitados de 150 mL. Cuando se analizaron las muestras reales de cenizas recolectadas se tomaron 7g en un vaso de precipitados de 250 mL.

Tabla 11. Concentraciones presentes en el patrón de extracción.

Compuesto	Concentración patrón EPA1613LCS (pg/ μ L)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	200

Con una pipeta Pasteur y propipeta se añadió acetona grado cromatográfico al vial que contenía el patrón de fortificación, aproximadamente hasta a la mitad del volumen total del vial, se enjuagaron las paredes del vial y se transfirió el patrón al vaso que contenía las cenizas, se agregó de una manera uniforme sobre la muestra de cenizas, se enjuagó el vial la cantidad de veces que fuera necesario, hasta dejar la muestra de ceniza cubierta ligeramente con acetona. Se tapó el vaso que contenía la muestra con papel aluminio y se dejó reposar por 2 horas.

4.2.2 Tratamiento ácido

En esta etapa se agregó HCl a las cenizas, para las muestras del Material de Referencia Certificado (CRM por sus siglas en inglés) BCR 490 se agregaron 40 mL de una solución de HCl al 3% peso/volumen, en el caso de las muestras de cenizas recolectadas se agregaron 50 mL de una solución de HCl al 10% peso/volumen. Se colocó en una plancha con calentamiento mínimo y con agitación durante 1 hora, transcurrido el tiempo se verificó con un papel indicador el pH de la muestra, después se continuó el calentamiento y la agitación por 1 hora más. Si la prueba de pH no resultó ser ácida, se agregó una cantidad igual a la del inicio del tratamiento ácido de HCl, en la Figura 12 se aprecia las cenizas en este proceso.



Figura 12. Cenizas en tratamiento ácido.

Una vez que pasado el tiempo requerido en la etapa anterior, se procedió a centrifugar las cenizas y el sobrenadante, durante 15 min, se retiró el

sobrenadante con una pipeta Pasteur y se pasó por un embudo de filtración rápida provisto con un filtro GF/C Whatman, el filtrado se recogió en un matraz bola de 250 mL, al igual que los lavados con H₂O de ultra alta pureza que se le realizaron al vaso que contenía la muestra de ceniza, el procedimiento es mostrado en la Figura 13. Por último se tapó con papel aluminio el tubo de vidrio que contenía las cenizas, se le realizaron orificios al papel aluminio y se dejó en una estufa a 140°C por 24 horas, esto con la finalidad de retirar humedad de la ceniza.

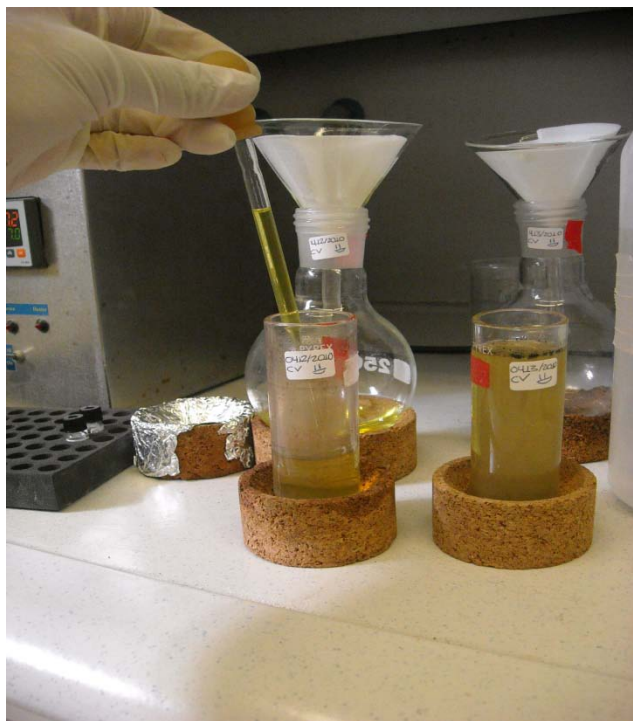


Figura 13. Separación de sobrenadante en tratamiento ácido

4.2.3 Extracción Soxhlet

Transcurridas las 24 horas del paso anterior, se retiró de la estufa el tubo de centrifugación que contenía la ceniza, se añadió Na_2SO_4 anhidro y con la ayuda de una espátula se sacudió la ceniza hasta lograr que perdiera la mayor parte de la humedad restante, el contenido del tubo se colocó en un cartucho de celulosa Whatman de 33mm x 80mm, luego se puso por encima de la ceniza el filtro GF/C Whatman usado en la filtración del sobrenadante en el tratamiento ácido, después se colocó lana de vidrio para cubrir el contenido en el cartucho.

Una vez empacado el cartucho de celulosa, se colocó en un extractor Soxhlet, se conectó con un matraz bola con capacidad de 500mL y se le agregó al matraz unos gránulos de carborundum, se agregaron 400mL de tolueno grado cromatográfico, se colocó el condensador, se puso en una manta de calentamiento, cuando inició el reflujo se dejó extraer por 24 horas, como se muestra en Figura 14.



Figura 14. Extracción Soxhlet para cenizas

Transcurrido el tiempo, se retiró el tolueno de la primera extracción y se guardó el matraz bola, enseguida se procedió a realizar una segunda extracción con tolueno, se colocó un matraz bola de 500 mL limpio con gránulos de carborundum, se añadieron otros 400mL de tolueno grado cromatográfico y se dejó en reflujo por 24 horas. El extracto 1 y el extracto 2 se reconcentraron en rotavapor, hasta dejar aproximadamente 2 mL en su respectivo matraz bola.

4.2.4 Extracción líquido-líquido

El sobrenadante obtenido en el tratamiento ácido de la muestra se sometió a una extracción líquido-líquido en un embudo de separación, como se muestra en la Figura 15. Se extrajo 3 veces, cada una con 50 mL de diclorometano grado cromatográfico. Las fases orgánicas se reunieron en el matraz bola del extracto 1 del apartado anterior.



Figura 15. Extracción líquido-líquido

4.2.5 Combinación de extractos y concentración en rotavapor

El extracto 2 se transfirió con una pipeta Pasteur al matraz del extracto 1 obtenido en la sección anterior. En el rotavapor se reconcentró hasta aproximadamente 1 o 2 mL de tolueno. Se realizó el intercambio de disolvente, en este caso de tolueno a n-hexano, este paso se llevó a cabo agregando 100mL de n-hexano al matraz y bajando el volumen hasta tener alrededor 2mL. En la Figura 16 se muestra el rotavapor utilizado en esta etapa.



Figura 16. Rotavapor

4.2.6 Purificación de los extractos por sistema manual

4.2.6.1 Columna adicional multicapa de gel de sílice

Para realizar las etapas de purificación de los extractos fue necesario primeramente someter el gel de sílice a limpieza en baño de ultrasonido utilizando diclorometano como disolvente, esto con el propósito de eliminar

interferencias que pudieran afectar en nuestro análisis, se siguieron los pasos que a continuación se mencionan:

1. . En un vaso de precipitados de 2L se colocó aproximadamente 1 kg de gel de sílice, se añadió diclorometano hasta cubrir completamente la sílice.
2. El vaso se sumergió en el baño de ultrasonido por 30 minutos, transcurrido el tiempo se retiró el disolvente.
3. Se agregó diclorometano hasta cubrir y se dejó en sonicación otros 30 min, después se retiró el disolvente.
4. El vaso se tapó con papel de aluminio con orificios, para permitir la evaporación del disolvente. Una vez que la sílice estaba seca, se guardó en un recipiente con tapa.

En esta etapa de purificación extra se pasó el extracto reconcentrado de la muestra en n-hexano a través de una columna de sílice modificada, en la Figura 17 se muestra la columna de vidrio cuyas medidas eran de 4.6cm de diámetro interno por 29 cm de largo. Se prepararon dos tipos de gel de sílice modificada, una ácida y la otra básica. La sílice ácida se preparó con H_2SO_4 al 44% en peso, el gel de sílice básica se preparó con NaOH al 33% en peso. El empacado de la columna se realizó del fondo hacia arriba de la siguiente forma:

1. Se colocó lana de vidrio
2. 40g de gel de sílice básica
3. 80g de gel de sílice ácida,

4. por último se puso una capa de 1.5 cm de Na_2SO_4 anhidro.

La primera elución de la columna se realizó con 150 mL de n-hexano, los cuales se desecharon. Es importante remarcar que la columna no se debe dejar secar entre la primera elución y la elución de la muestra. A continuación, se colocó un matraz bola de 500mL para recoger la muestra, con una pipeta Pasteur se transfirió el extracto a purificar encima de la capa de Na_2SO_4 , el matraz que contenía el extracto se lavó 3 veces con n-hexano, dichos lavados se pasaron a través de la columna junto con el extracto. La muestra se eluyó con 500mL de n-hexano, se dejó eluir gota a gota hasta la elución completa del n-hexano agregado. El volumen de la muestra contenida en el matraz bola se redujo hasta tener 2mL aproximadamente mediante un rotavapor.



Figura 17. Columna jumbo de gel de sílice

4.2.6.2 Columna multicapa de gel de sílice acoplada a columna de Florisil

Con el objetivo de ahorrar tiempo, volumen de disolventes y evitar que la muestra tenga contacto con varios materiales de laboratorio al momento de la elución, se acopla la columna de gel de sílice con la columna de Florisil. Una primera columna de vidrio de 1.4 cm de diámetro interno y 29 cm de largo, se empacó de abajo hacia arriba con:

1. Lana de vidrio,
2. 6g de gel de sílice básica,
3. 12 g de gel de sílice ácida, y
4. una capa de 1 cm de Na_2SO_4 anhidro.

Una segunda columna de vidrio de 1.2 cm de diámetro interno y 32 cm de largo se empacó desde el fondo hacia arriba con:

1. Lana de vidrio,
2. 5g de Florisil activado y
3. una capa de aproximadamente 1cm de Na_2SO_4 anhidro.

La activación del Florisil se llevó a cabo dejando la cantidad de gramos necesarios por 8 horas a 600°C en una mufla. La pre-elución de ambas columnas se realizó por separado y con 50 mL de n-hexano grado cromatográfico, esta elución se desechó. Es importante no dejar secar las columnas durante la pre-elución. El nivel de n-hexano en la columna de gel de

sílice se dejó al nivel de la capa de Na_2SO_4 , en el caso de la columna de Florisil se dejó el nivel de n-hexano unos cuantos centímetros por encima de la última capa.

La columna de gel de sílice se conectó arriba de la columna de Florisil, como se muestra en la Figura 18, se agregó la muestra en la columna de gel de sílice, se lavó el matraz con una parte de los 250mL de n-hexano que se usaron para eluir, se agregaron los lavados del matraz de la muestra a la columna, se conectó el reservorio de disolvente y se añadió el resto del disolvente. En un matraz bola de 250mL se recolectó la primera fracción del acoplamiento de las columnas y se almacenó en el refrigerador para su posterior análisis.



Figura 18. Columnas acopladas sílice/Florisil

Al término de la primera fracción se desacoplaron las columnas, se eluyó gota a gota sólo la columna de Florisil con 170mL de tolueno:éter dietílico 90:10, como se muestra en la Figura 19, esta segunda fracción se recogió en un matraz bola de 250mL, se concentró en el rotavapor hasta casi sequedad, esto con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de tolueno, se realizó el intercambio a n-hexano agregando 100mL de este disolvente y concentrando hasta dejar 2mL de la muestra.

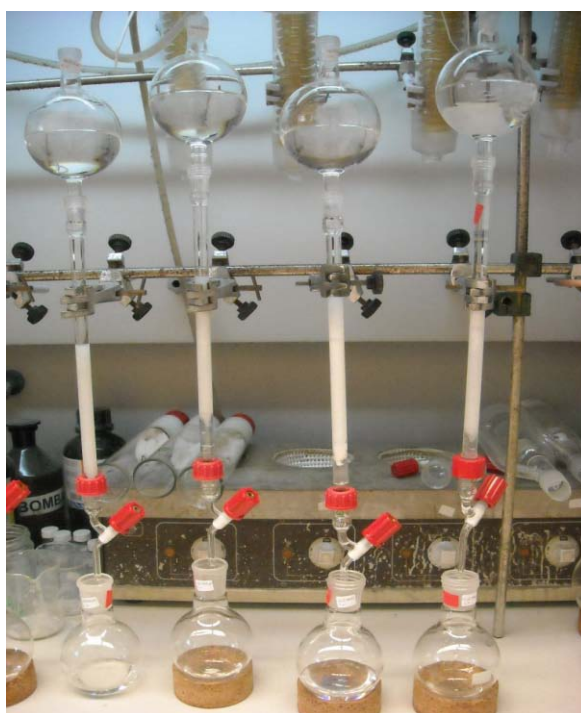


Figura 19. Columna Florisil desacoplada

4.2.6.3 Columna de alúmina

En esta etapa de purificación y limpieza de la muestra se separaron las fracciones de PCDDs/PCDFs de los PCBs, además retiene lípidos y fenoles, en caso de que este tipo de sustancias estén presentes en la matriz.

Una columna de vidrio 1.2 cm de diámetro interno por 32 cm de largo se empacó de abajo hacia arriba con lana de vidrio, 6g de alúmina básica y una capa de 1cm, previamente la alúmina fue activada en un mufla por 8 horas a 300°C, la apariencia del sistema armado para esa columna es similar al mostrado en la Figura 19. La primera elución se realizó con 50 mL de n-hexano, que posteriormente se desecharon. Se colocó la muestra en la columna, se realizó la primera elución con 25mL de n-hexano para obtener la primera fracción, se recolectó en un frasco de vidrio con tapa de 25mL de capacidad. La segunda fracción se eluyó con 20mL de n-hexano:CH₂Cl₂ (98:2), esta fracción se guardó en un frasco de vidrio con tapa de 25mL. Para la obtención de la tercera fracción se eluyó la columna con 50mL de n-hexano:CH₂Cl₂ (50:50), se recolectó en un matraz bola de 100mL, la cuarta fracción se obtuvo al eluir la columna con 50mL de CH₂Cl₂, la cual se guarda en un matraz bola de 100mL. Todas las fracciones obtenidas se almacenaron en el refrigerador, excepto la fracción 3 que se concentró en el rotavapor hasta dejarlo en 2mL.

4.2.6.4 Columna de carbón

Esta etapa permitió el fraccionamiento de sustancias orgánicas aromáticas planas como las dioxinas y furanos. La columna de carbón retiene

PCBs, PCN (naftalenos policlorados) y PAHs (hidrocarburos policíclicos aromáticos), todas ellas sustancias químicas interferentes en el análisis de PCDDs/PCDFs.

El primer paso en esta etapa de purificación, consistió en la preparación de la mezcla de Carbopack C 80/100 al 18% en Celite 545, se activa en una estufa a 130°C durante 6 horas, después se probaron dos columnas con diferente diámetro interno: 0.5 cm x 29 cm y 1cm x 19 cm (columna mostrada en Figura 20). Para la prueba denominada P1, se empacaron las columnas con lana de vidrio y 0.55 g de la mezcla preparada y se compactó hasta 2cm aproximadamente. La pre-elución se llevó a cabo de la siguiente manera:

- 5mL de tolueno
- 2mL de diclorometano:metanol:tolueno (15:4:1 v/v)
- 1 mL de diclorometano: ciclohexano (1:1 v/v)
- 5mL de n-hexano

Cuando esta última pre-elución se encontraba a 1 mm por encima del nivel del empacado, se colocó la muestra (que debía estar en n-hexano) en la columna, el recipiente que contenía la muestra se lavó 2 veces cada una con 1 mL de n-hexano y se colocaron en la columna, se eluyó de la siguiente manera:

- Dos porciones de 3 mL de n-hexano,
- 2 mL de diclorometano: ciclohexano (1:1 v/v),
- 2mL de diclorometano: ciclohexano (1:1 v/v),

- estas últimas dos fracciones se descartaron,
- la columna se invierte y se eluyó la fracción que contenía PCDDs y PCDFs con 50 mL de tolueno, se recolectó en un matraz bola de 100 mL.



Figura 20. Columna de Carbopak empleada en P1.

En la sección 4.6.3 referente al análisis de aire ambiente, se menciona el procedimiento para la columna denominada como prueba 4 (P4).

4.2.7 Ajuste de volumen con corriente suave de N₂

El extracto se transfirió del matraz con una pipeta Pasteur a un vial de cola mostrado en la Figura 21, el matraz se lavó con unos pocos mililitros de n-

hexano, que se añadieron al vial, después se colocó el vial debajo de la corriente de nitrógeno con el baño programado a un temperatura de 27-28°C, este paso se repite hasta completar 3 lavados, además se le realizó un último lavado al matraz con CH_2Cl_2 y se dejó bajo la corriente de N_2 hasta observar una gota al final del matraz, el dispositivo para controlar la corriente suave de N_2 se muestra en la Figura 22.

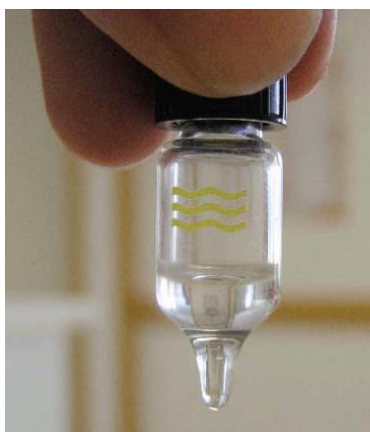


Figura 21. Vial de cola



Figura 22. Aparato corriente suave de N_2 .

4.2.8 Reconstrucción de la muestra con patrón EPA-1613ISS

Al vial mencionado en la sección anterior (sección 4.2.7) se le añadieron 5 μL de nonano para después ser pesado en la balanza analítica, enseguida se añadieron 5 μL del patrón EPA-1613ISS y se pesó de nuevo en la balanza, en la Tabla 12 se muestra la composición del patrón añadido. En este punto la muestra ya estaba lista para ser analizada por HRGC/HRMS.

Tabla 12. Concentraciones en el patrón EPA1613ISS

Compuesto	Concentración patrón EPA1613ISS (ng/mL)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HXCDD	200

4.2.9 Análisis por HRGC/HRMS

En la Tabla 13 se muestran las condiciones con las cuales el equipo HRGC/HRMS fue programado.

Tabla 13. Condiciones instrumentales para la determinación de PCDDs/PCDFs

Condiciones de operación HRGC-HRMS	
Inyección de la muestra	1 µL
Temperatura del inyector	280°C
Columna cromatográfica	DB-5ms (5%-Fenil)-metilpolisiloxano 40m de longitud x 0.18mm de diámetro interno, 0.18 µm de espesor de fase estacionaria.
Gas portador	Helio a 1mL/min (flujo constante)
Programa de temperatura	Inicio: 140°C (1min) Rampa 1: a 20°C/min hasta 200°C (1min) Rampa 2: a 5°C/min hasta 310°C (6min)
Temperatura de la interfase	280°C
Modo de ionización	EI+
Temperatura de la fuente de ionización	250°C
Vacío de la fuente de ionización	1.5x10 ⁻⁶ mBar
Energía de ionización	40eV
Tiempo de ciclo	0.6s
Tiempo de registro (SIM Dwell time)	50ms
Corriente	600µA
Tensión de aceleración	8000V
Calibrante de masas	Perfluoroqueroseno (PFK)
Resolución	10000 al 10% del valle



Figura 23. HRGC/HRMS

En la Figura 23 se muestra el equipo HRGC/ HRMS, dónde se llevaron a cabo las determinaciones analíticas de las dioxinas y furanos, consta de un cromatógrafo de gases (Fabricante Agilent) acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución AutoSpec Ultima NT (Fabricante Waters).

En las Tablas 14 y 15 se muestran las especies químicas y sus concentraciones presentes en los patrones de calibrado, para la EPA1613.

Tabla 14. Concentraciones presentes en los patrones para calibración
EPA1613.

Compuesto	CSL	CS0.5	CS1	CS2	CS3	CS4
	(pg/μL)	(pg/μL)	(pg/μL)	(pg/μL)	(pg/μL)	(pg/μL)
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.25	0.5	2	10	40
1,2,3,7,8-PeCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200
OCDF	1	2.5	5.0	20	100	400
2,3,7,8-TCDD	0.1	0.25	0.5	2	10	40
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200
OCDD	1	2.5	5.0	20	100	400
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	200	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100	100

4.2.9.1 Identificación y cuantificación

En esta etapa se empleó el software Masslynx™ (desarrollado por la compañía Waters), el cual cuenta con un programa de nombre Quanlynx 4.0, con la ayuda de esta herramienta se realizó la identificación e integración de los picos cromatográficos, calculando parámetros tales como los factores relativos de respuesta, la recuperación de los distintos congéneres marcados con $^{13}\text{C}_{12}$, el ruido, la relación señal-ruido (S/N), límites de detección, la relación isotópica entre otros parámetros, en este punto se emplean las ecuaciones presentadas en el Capítulo 2, además de respetar los criterios mencionados en el mismo capítulo.

4.3 Análisis de muestras de cenizas recolectadas

En el análisis de las muestras de cenizas recolectadas se implementó la metodología presentada en la sección 4.2.1 a la sección 4.2.91, que también se muestra en el esquema de la Figura 11.

4.4 Análisis de muestras de aire ambiente

En la Figura 24 se describe la metodología seguida para el análisis de muestras de aire ambiente y blancos.

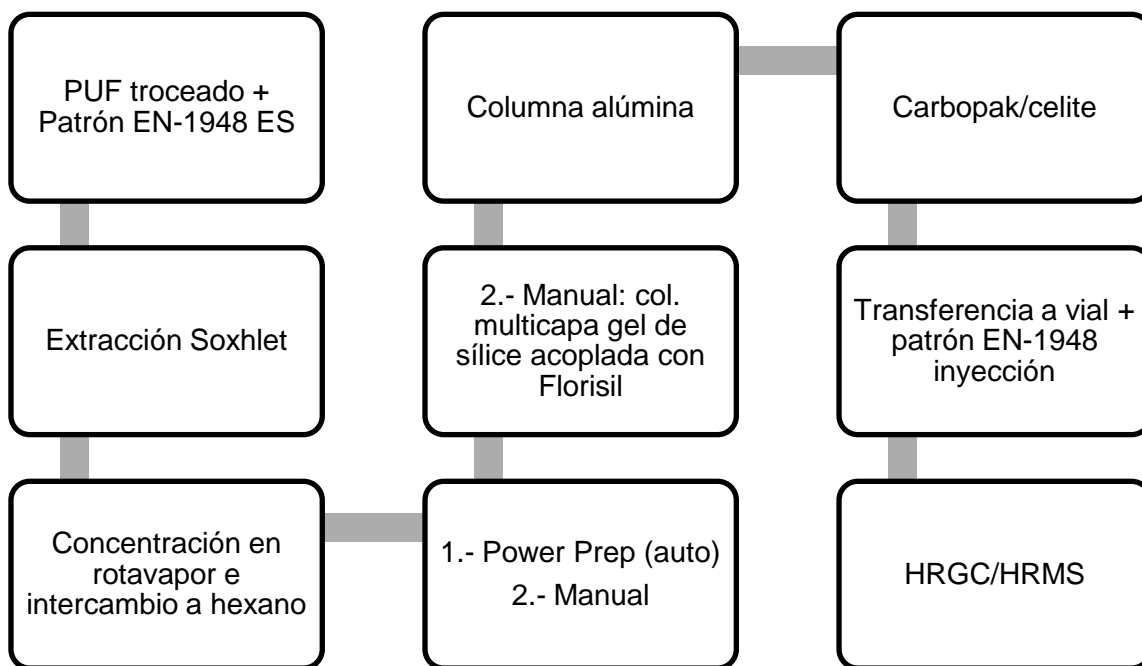


Figura 24. Metodología para muestras de aire ambiente.

Esta metodología se aplicó tanto a la muestra de aire ambiente como al blanco para esta captación.

4.4.1. Fortificación de la muestra con el patrón de extracción EN-1948ES

La espuma de poliuretano se cortó en trozos de tamaño pequeño con un bisturí de acero inoxidable y se colocaron en un extractor Soxhlet junto con los

filtros de cuarzo Whatman, como se muestra en la Figura 25, se añadieron 100 μL del patrón EN1948ES (previamente pesado en la balanza analítica) encima de la muestra, la transferencia del patrón desde el vial hasta la muestra se realizó con tolueno, se dejó reposar por 2 horas.

Tabla 15. Concentraciones en patrón de extracción EN-1948

Compuesto	Concentración patrón EN-1948ES (pg/ μL)
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	400
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	400

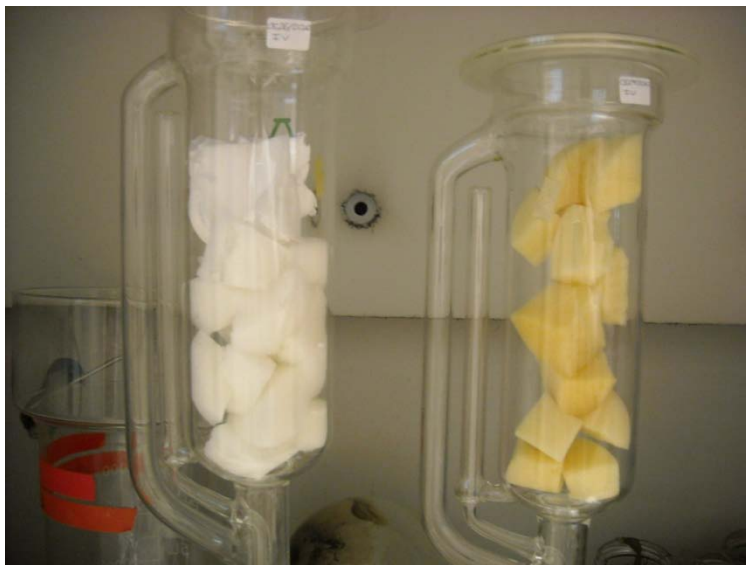


Figura 25. Espuma de poliuretano troceada

4.4.2 Extracción en Soxhlet

La extracción se llevó a cabo con un volumen de 900mL de tolueno como disolvente durante 24 horas. Después de la extracción se procedió a concentrar el extracto y realizar el intercambio de disolvente a n-hexano, la muestra se dividió en dos partes, una parte fue tratada con la metodología de purificación manual mencionada en la sección 4.2.6.y a la otra parte del extracto se le realizó la purificación automatizada descrita en 4.4.4.

Para la parte de purificación manual la columna de carbón que se aplicó fue el procedimiento que a continuación se describe.

4.4.3 Columna de carbón P4

Primero se realizó una prueba usando patrón EPA1613 LCS para determinar la cantidad de compuestos de interés que retiene la columna. La columna de vidrio se empacó con lana de vidrio en el fondo, se lavó con metanol (o etanol), después con n-hexano y por último con diclorometano, se dejó evaporar para después agregar 1.5g de la mezcla de Carboxpak/Celite al 18%, se golpeó suavemente la columna para lograr un empaquetamiento homogéneo, se agregó sulfato de sodio anhidro hasta tener una capa aproximadamente de 1 cm.

La primera pre-elución se realizó con 20 mL de n-hexano los cuales se descartaron. Enseguida se agregó la muestra que debía estar en 2 mL de n-hexano, se esperó a que llegara al nivel de la primera capa de la columna, con 10 mL de n-hexano se eluyó la primer fracción, se lavó 3 veces el recipiente que contenía la muestra con 1 mL de n-hexano (este volumen debía de ser tomado de los 10 mL de n-hexano mencionados) y se eluyó con el resto de n-hexano, recolectar la fracción en donde aparecen los PCBs no planares.

En la segunda fracción se eluyeron las dioxinas y furanos con 70 mL de tolueno y se recolecta en un matraz bola de 100 mL.



Figura 26. Columna Carbpak P4

4.4.4 Limpieza y purificación con método automatizado

La porción separada del extracto mencionada en 4.4.2 se llevó a 10 mL junto con los lavados al matraz que contiene este extracto, se hicieron pasar por una jeringa con un filtro en disco de Teflón de 1 μm , con la finalidad de evitar posibles obstrucciones en las mangueras del equipo. El filtrado se colocó en un tubo portamuestra para ser purificado en el Power-Prep™ FMS, en el cual se colocan las columnas del procedimiento de purificación que la misma casa comercial vende: multicapa de gel de sílice, alúmina y carbón.

El equipo Power-Prep™ fue programado con el método de eluciones desde una computadora controlada por el software DMS 600™ (FMS), primero se realizó una prueba antifugas usando como disolvente n-hexano, después acondicionaron las columnas de la siguiente manera:

1. La columna de sílice con 105 mL de n-hexano,
2. La columna de alúmina con 20mL de n-hexano y
3. la columna de carbón con 20 mL de n-hexano, 40 mL de tolueno, 10 mL de 50% acetato de etilo/tolueno, 20 mL de 50% n-hexano/diclorometano, y en sentido inverso con 30 mL de n-hexano.

El sistema hizo entrar la muestra a la columna de sílice y se eluyó con 90 mL de n-hexano para después ser conducida a la columna de alúmina y ser eluida por 60 mL de una mezcla de 2% de diclorometano/hexano. Para liberar los compuestos de interés se eluyó por último con una mezcla 50% diclorometano/n-hexano y se llevó a la columna de carbón. En ese punto se eluyó con 50% acetato de etilo/tolueno, esta fracción fue desechada, enseguida se pasaron 10 mL de n-hexano que también fueron desechados, enseguida se eluyó en forma inversa la columna de carbón con 75 mL de tolueno y se recolectó la fracción en un matraz bola de 100 mL. Se llevó a rotavapor hasta dejar aproximadamente 1 mL de extracto.

Después de la etapa de limpieza del extracto, se siguieron las etapas mencionadas en los puntos 4.2.7, 4.2.8 y 4.2.9: ajuste de volumen con N₂, la reconstrucción y análisis por HRGC/ HRMS, sólo debe tenerse en cuenta que en los puntos 4.2.8 y 4.2.9 los patrones empleados para realizar la calibración del equipo son EN-1948 del CS1 al CS5 y en la Tabla 16 aparece su descripción.

Tabla 16. Concentraciones de los patrones de calibración EN1948

Compuesto	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
	(pg/ μ L)	(pg/ μ L)	(pg/ μ L)	(pg/ μ L)	(pg/ μ L)
2,3,7,8-TCDF	0.2	0.8	4	16	80
1,2,3,7,8-PeCDF	0.4	1.6	8	32	160
2,3,4,7,8-PeCDF	0.4	1.6	8	32	160
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.4	1.6	8	32	160
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.4	1.6	8	32	160
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.4	1.6	8	32	160
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.4	1.6	8	32	160
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.8	3.2	16	64	320
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.8	3.2	16	64	320
OCDF	0.8	3.2	16	64	320
2,3,7,8-TCDD	0.2	0.8	4	16	80
1,2,3,7,8-PeCDD	0.4	1.6	8	32	160
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.4	1.6	8	32	160
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.4	1.6	8	32	160
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.4	1.6	8	32	160
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.8	3.2	16	64	32
OCDD	0.8	3.2	16	64	32
Patrones de muestreo					
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	32	32	32	32	32
Patrones de extracción					
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	32	32	32	32	32
¹³ C ₁₂ -OCDF	32	32	32	32	32
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	32	32	32	32	32
¹³ C ₁₂ -OCDD	32	32	32	32	32
Patrones de inyección					
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	16	16	16	16	16
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	16	16	16	16	16

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en cada una de las etapas de esta investigación.

5.1 Calibración del equipo HRGC/HRMS

En esta sección se demostró el cumplimiento de la linealidad de la respuesta del espectrómetro de masas frente a la concentración de las especies químicas a analizar presentes en un patrón de calibrado. Para ello se utilizó como se mencionó en la parte de la metodología patrones de calibrado y para la obtención de los factores relativos de respuesta (RRF) se aplicaron las ecuaciones presentadas en el Capítulo 2.

La relación S/N para los nativos debe ser ≥ 10 y para los marcados $S/N \geq 20$ y la desviación estándar típica del factor de respuesta relativo no debe exceder en más de un 15%. En la Tabla 17 se muestran los valores RRF obtenidos para la calibración del HRGC/HRMS con los patrones EPA1613 utilizados para la determinación de PCDDs/PCDFs en cenizas, los valores RRF se encontraron dentro de los valores esperados, ya que la relación S/N se cumplió en todos los casos y las desviaciones estándar variaron de 0.99 a 5.61%, los porcentajes de desviación por debajo del 20 % permitido. El equipo HRGC/HRMS operó en buenas condiciones de trabajo.

Los factores relativos de respuesta de calibración del HRGC/HRMS para la cuantificación de dioxinas y furanos en las muestras de aire ambiente siguiendo los patrones EN1948 se muestran en la Tabla 18. Para este caso también se cumplen con los criterios establecidos para la cuantificación, tales como la relación $S/N \geq 10$ para nativos y $S/N \geq 20$ para compuestos marcados isotópicamente, la desviación estándar relativa se encuentra entre 0.97 y 10.34%, no sobrepasa el 20 % permitido y establecido en la norma europea EN1948. El equipo HRGC/HRMS operó en buenas condiciones de trabajo.

Tabla 17. Resultados para la calibración con patrones EPA1613

Compuesto	RRF CSL	RRF CS0.5	RRF CS1	RRF CS2	RRF CS3	RRF CS4	RRF mean	RSD (%)
2,3,7,8-TCDF	1.16	1.06	1.00	1.02	1.02	1.00	1.04	5.61
1,2,3,7,8-PeCDF	0.97	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	1.02
2,3,4,7,8-PeCDF	1.16	1.06	1.04	1.03	1.03	1.04	1.06	4.63
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.24	1.17	1.18	1.21	1.21	1.21	1.20	2.20
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.20	1.21	1.17	1.17	1.18	1.16	1.18	1.58
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.14	1.16	1.20	1.17	1.19	1.18	1.17	1.96
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.19	1.18	1.17	1.18	1.13	1.14	1.16	2.14
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.52	1.42	1.40	1.41	1.40	1.39	1.42	3.33
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.46	1.37	1.38	1.37	1.38	1.37	1.39	2.45
OCDF	1.36	1.40	1.40	1.37	1.41	1.38	1.39	1.38
2,3,7,8-TCDD	1.06	1.13	1.05	1.04	1.05	1.04	1.06	3.10
1,2,3,7,8-PeCDD	1.11	1.09	1.08	1.07	1.08	1.08	1.09	1.34
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.12	1.10	1.11	1.09	1.07	1.08	1.10	1.74
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.10	1.03	1.01	1.02	1.00	1.01	1.03	3.59
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.13	1.07	1.06	1.04	1.04	1.05	1.07	3.24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.08	1.05	1.08	1.10	1.09	1.08	1.08	1.64
OCDD	1.16	1.14	1.05	1.08	1.08	1.07	1.10	3.99
¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-TCDF	1.68	1.67	1.74	1.76	1.73	1.80	1.73	2.72
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,7,8-PeCDF	1.37	1.34	1.44	1.42	1.42	1.48	1.41	1.34
¹³ C ₁₂ - 2,3,4,7,8-PeCDF	1.30	1.28	1.34	1.34	1.35	1.39	1.33	2.92
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.33	1.40	1.36	1.36	1.35	1.34	1.36	1.72
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.38	1.46	1.44	1.42	1.43	1.43	1.42	1.79
¹³ C ₁₂ - 2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.35	1.39	1.37	1.36	1.36	1.36	1.37	0.99
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.18	1.21	1.21	1.18	1.20	1.20	1.20	1.14
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.09	1.10	1.06	1.05	1.07	1.06	1.07	1.76
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.87	0.86	0.86	0.83	0.85	0.86	0.85	1.75
¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-TCDD	1.04	1.03	1.06	1.07	1.06	1.09	1.06	2.00
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,7,8-PeCDD	0.80	0.77	0.81	0.81	0.82	0.84	0.81	2.96
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.99	1.02	1.00	0.98	1.00	0.98	0.99	1.42
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.03	1.05	1.04	1.03	1.04	1.03	1.04	0.94
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.84	0.84	0.82	0.81	0.82	0.82	0.82	1.77
¹³ C ₁₂ - OCDD	0.66	0.64	0.63	0.62	0.61	0.64	0.64	2.89

Tabla 18. Resultados para la calibración con patrones EN-1948

Compuesto	RRF CS1	RRF CS2	RRF CS3	RRF CS4	RRF CS5	RRF mean	RSD (%)
2,3,7,8-TCDF	1.25	1.13	1.00	1.16	1.11	1.13	7.83
1,2,3,7,8-PeCDF	1.11	1.10	1.03	1.04	1.08	1.07	2.87
2,3,4,7,8-PeCDF	1.03	1.02	0.99	1.01	1.02	1.01	1.52
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.20	1.18	1.17	1.19	1.19	1.19	0.97
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.07	1.14	1.11	1.12	1.11	1.11	2.41
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.13	1.05	1.03	1.05	1.06	1.07	3.54
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.95	0.81	0.86	0.81	0.87	0.86	6.60
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.41	1.41	1.33	1.34	1.35	1.37	2.89
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.98	0.93	0.93	0.95	1.00	0.96	3.09
OCDF	1.02	0.98	0.92	0.96	0.99	0.97	3.89
2,3,7,8-TCDD	0.99	0.99	1.16	0.95	0.99	1.02	7.94
1,2,3,7,8-PeCDD	0.98	0.99	0.98	0.95	0.96	0.97	1.99
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.85	0.93	0.89	0.91	0.91	0.90	3.28
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.88	0.87	0.90	0.86	0.88	0.88	1.42
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.92	0.99	0.97	0.94	0.93	0.95	3.13
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.11	1.06	1.07	1.03	1.06	1.07	2.69
OCDD	1.26	1.08	1.12	1.12	1.08	1.13	6.67
¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-TCDF	1.27	1.31	1.60	1.25	1.35	1.36	10.34
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,7,8-PeCDF	1.02	1.07	1.01	1.06	1.05	1.04	2.39
¹³ C ₁₂ - 2,3,4,7,8-PeCDF	1.10	1.06	1.18	1.07	1.24	1.13	6.83
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.29	1.20	1.29	1.34	1.28	1.28	3.84
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.46	1.37	1.38	1.46	1.44	1.42	3.10
¹³ C ₁₂ - 2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.29	1.27	1.30	1.40	1.34	1.32	3.88
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.77	0.74	0.79	0.75	0.78	0.77	2.73
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.97	0.92	0.96	1.00	1.02	0.97	3.81
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.77	0.79	0.69	0.83	0.82	0.78	6.97
¹³ C ₁₂ - OCDF	0.65	0.63	0.69	0.69	0.77	0.68	7.66
¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-TCDD	0.98	0.96	0.91	0.92	0.98	0.95	3.64
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,7,8-PeCDD	0.68	0.66	0.70	0.67	0.78	0.70	7.17
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.01	0.96	0.99	1.04	1.03	1.01	3.32
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.14	1.09	1.04	1.14	1.12	1.10	3.85
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.79	0.78	0.76	0.84	0.81	0.80	3.93
¹³ C ₁₂ - OCDD	0.53	0.55	0.54	0.54	0.59	0.55	4.42

5.2 Verificación de la capacidad analítica del método

Para verificar la exactitud del procedimiento analítico se analizaron muestras del material de referencia certificado CRM BCR 490 de matriz ceniza, dónde se calculó el porcentaje de recuperación de las especies de interés. Los resultados son mostrados en la Tabla 19, cabe mencionar que este porcentaje de recuperación es calculado en base a la concentración inicial conocida y la concentración final encontrada para cada congénere en el material de referencia. Se observaron porcentajes de recuperación altos, considerando que el análisis de este tipo de muestras preparadas siguió una metodología complicada que involucró una cantidad numerosa de etapas que para los otros tipos de matrices.

Tabla 19. Porcentajes de recuperación de congéneres presentes en CRM BCR 490.

Congéneres	Porcentaje de recuperación
2,3,7,8-TCDF	79.72
1,2,3,7,8-PeCDF	83.05
2,3,4,7,8-PeCDF	89.38
1,2,3,4,7,8-HxCDF	86.47
1,2,3,6,7,8-HxCDF	88.94
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100.82
1,2,3,7,8,9-HxCDF	59.09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	83.03
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	88.21
OCDF	102.89
2,3,7,8-TCDD	96.49
1,2,3,7,8-PeCDD	90.87
1,2,3,4,7,8-HxCDD	71.79
1,2,3,6,7,8-HxCDD	71.40
1,2,3,7,8,9-HxCDD	79.84
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	76.21
OCDD	83.13

5.3 Análisis a muestras de cenizas

5.3.1 Primeros análisis a muestras de cenizas

En los primeros análisis de prueba realizados a muestras de cenizas, la etapa metodológica de purificación manual sólo comprendía la aplicación de la columna de gel de sílice acoplada con Florisil®, y la columna de alúmina, los resultados obtenidos mostraron que estas columnas que no eran suficientes, ya que la eliminación de interferencias no fue del todo satisfactoria, esto se observó en la apariencia de los cromatogramas, a manera de ejemplo se muestra en la Figura 27 sólo la ventana para la 2,3,7,8-TCDF, las dos primeros

cromatogramas (a y b) muestran los iones M_1 y M_2 para la 2,3,7,8-TCDF nativa, se observan picos co-eluidos en círculo azul. En los dos cromatogramas de la parte inferior (c y d) se muestra M_1 y M_2 para el compuesto marcado de $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF, encerrado por un círculo rojo donde se aprecia el pico deformado.

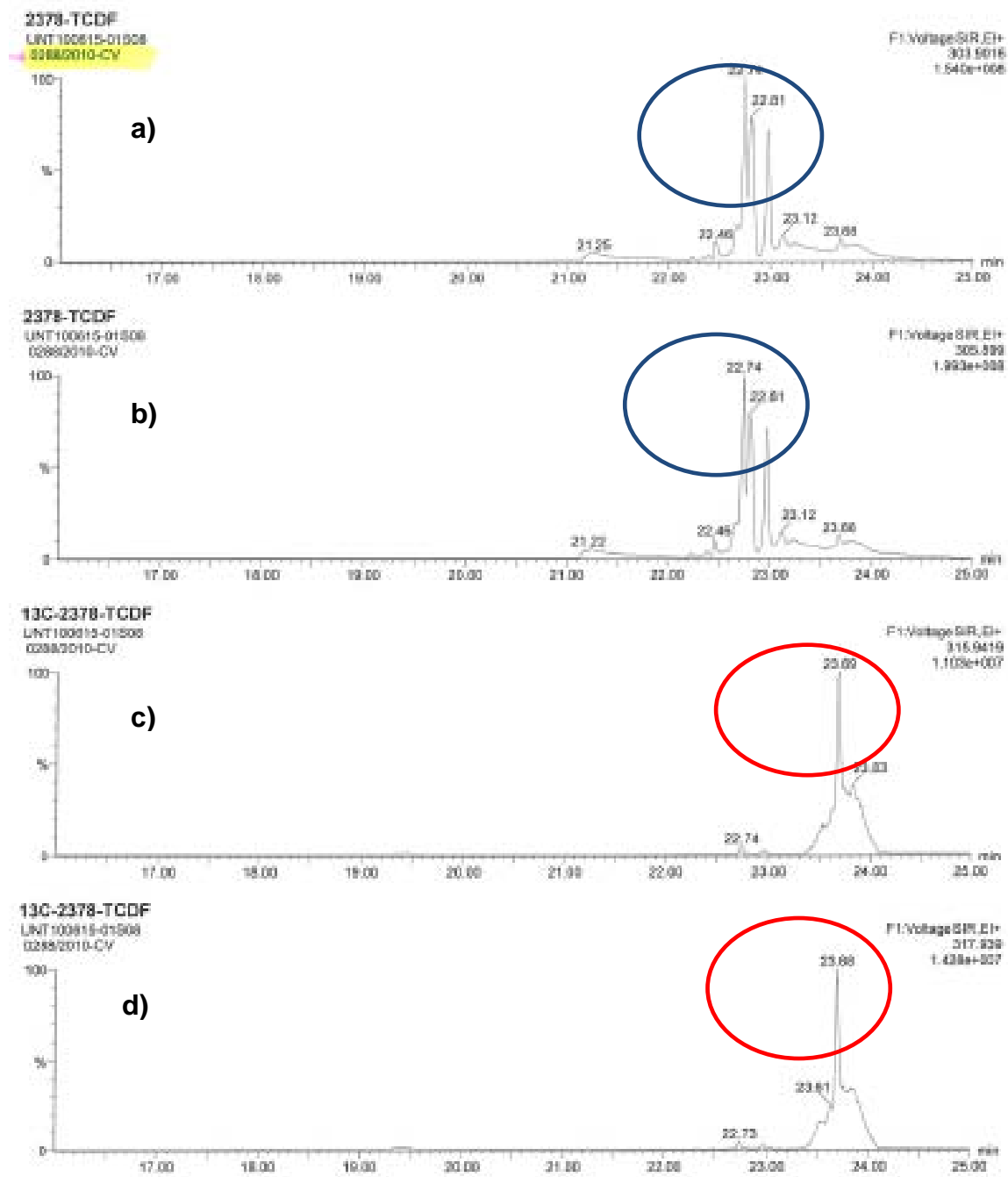


Figura 27. Cromatograma mostrando picos co-eluidos.

La Figura 28 representa una herramienta importante para determinar la calidad de la etapa de purificación, el lock-mass que surge de monitorizar una masa determinada de un compuesto llamado Perfluoroqueroseno o sus siglas en inglés (PFK). El lock-mass para esa misma ventana tiene caídas, cuando lo ideal es que la línea se muestre de intensidad constante y cercana al 100, es una indicación de la presencia de interferencias, por lo tanto disminuye la sensibilidad del equipo y no permite una buena definición, como la mostrada en la ventana en la Figura 27.

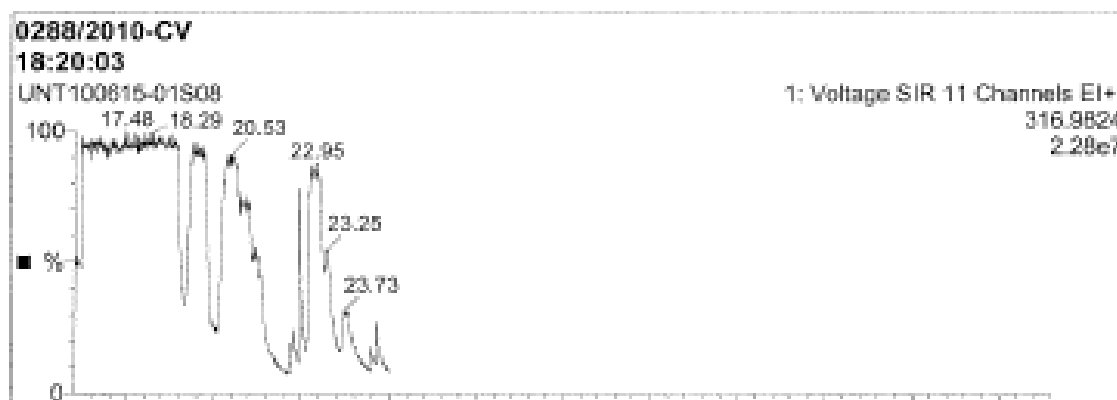


Figura 28. Función lock-mass para la ventana de los congéneres tetraclorados

Como solución a la presencia de interferencias, se propuso agregar en la parte metodológica de la limpieza de las muestras, una columna jumbo extra de purificación multicapa de gel de sílice antes de las columnas acopladas de gel de sílice y Florisil®.

Con la implementación de la etapa extra de purificación se analizó otra muestra, se obtuvieron cromatogramas interferidos y la función lock-mass con

caídas, esta vez más pronunciadas. En la Figura 29 se presenta la ventana cromatográfica para 2,3,7,8-TCDF, en los dos cromatogramas de la parte inferior (c y d), donde deberían eluir los picos de los compuestos marcados con $^{13}\text{C}_{12}$, que por lo general son más definidos e intensos, no se observan picos de este tipo, esto indica que las interferencias debidas a la matriz de la muestra de cenizas no fueron retenidas con la implementación de las columnas de limpieza.

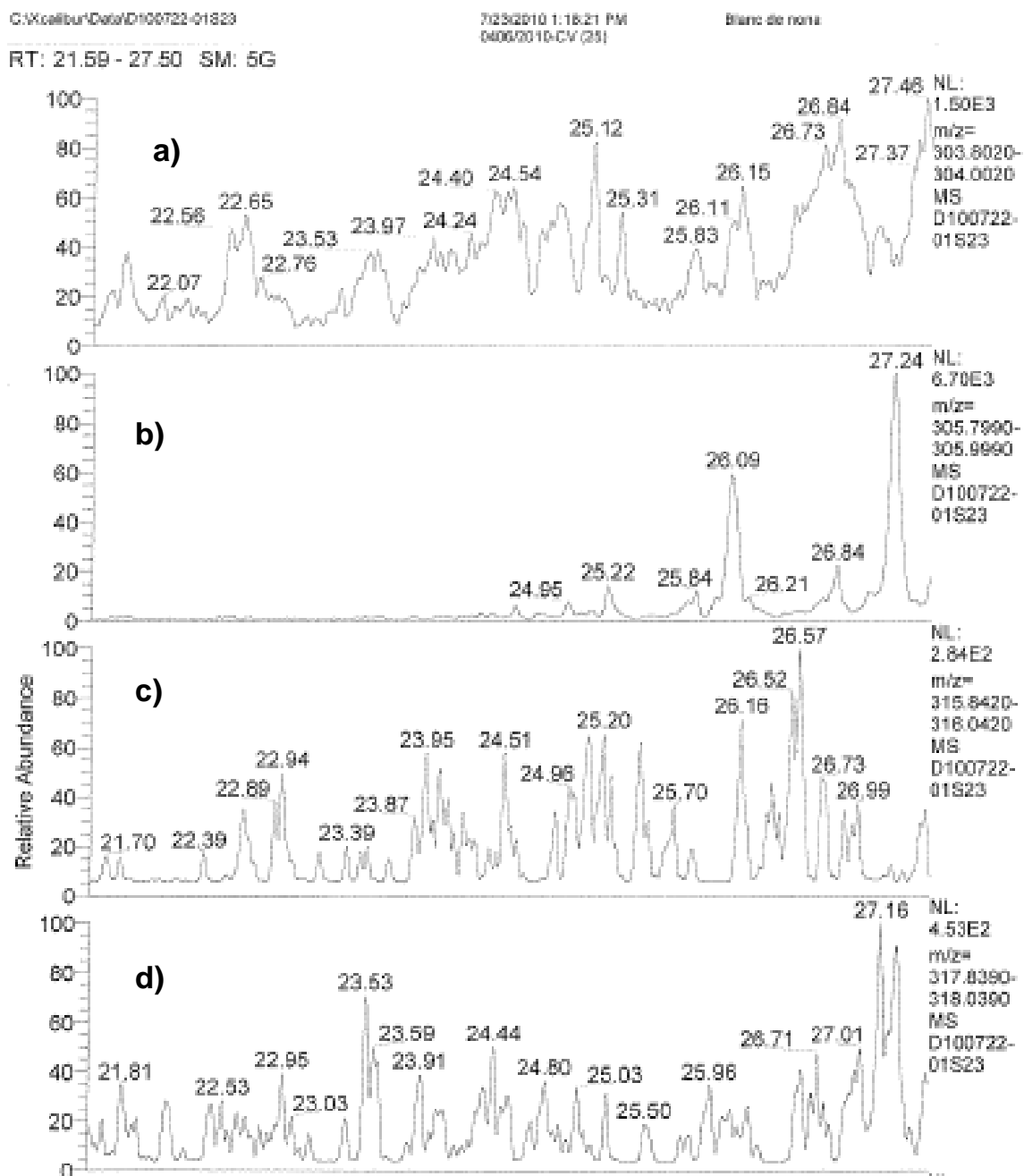


Figura 29. Cromatograma con interferencias

En la Figura 30 se presenta la función del lock-mass para el cromatograma de la muestra anterior, en el cual las variaciones en la señal son muy pronunciadas.

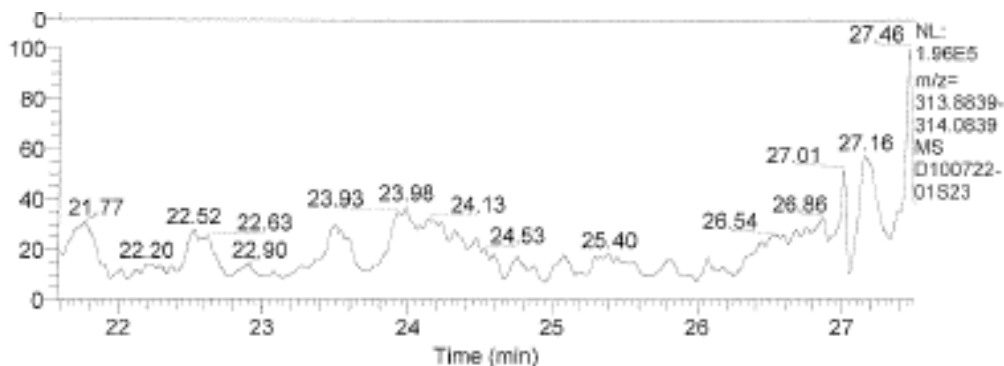


Figura 30. Función lock-mass para una muestra interferida.

Por los problemas expuestos en la etapa de clean-up, se propuso emplear la columna de Carbpak/Celite referenciada en la parte metodológica del procedimiento EPA 1613. En primer lugar se probó esta columna usando como muestra 200 μL del patrón 1613 LCS que contenía las PCDDs y los PCDFs marcados con ^{13}C , esto con el objetivo de determinar el porcentaje para conocer los porcentajes de recuperación de estos compuestos, ya que la columna de Carbpak/Celite tiene la peculiar característica de adsorber algunos de los congéneres, sobre todo los tetra y hexaclorados. Se realizaron las pruebas siguiendo el procedimiento mencionado en la sección 4.2.6.4, del Capiítulo 4, utilizando dos columnas, una de diámetro interno de 0.9 cm que permitió una elución de manera correcta, en caso contrario la columna con 0.5 cm de diámetro no permitió la elución, esto debido al alto compactamiento en el empacado que no permitió eluir el disolvente. Los resultados en porcentajes de recuperación obtenidos para la prueba 1 (P1) se encuentran en la Tabla 20.

Tabla 20. Porcentajes de recuperación para compuestos marcados con $^{13}\text{C}_{12}$ en P1.

Compuesto	% R $^{13}\text{C}_{12}$
	P1
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	96
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	88
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	86
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	99
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	96
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	94
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	90
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	82
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	68
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	88
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	89
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	92
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	89
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	71
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	43

Dado que los resultados en los porcentajes de recuperación para los compuestos marcados son aceptables, se concluye que este procedimiento de purificación es el adecuado para las muestras de cenizas, por tal motivo, esta columna se usó para todas las muestras de cenizas que se trataron por la etapa de purificación manual.

5.3.2 Análisis a muestras de cenizas recolectadas

Una vez definida la metodología para la purificación de las muestras de cenizas, se procedió con las siguientes etapas: el tratamiento ácido, la extracción y la purificación, en la Tabla 21 aparecen los resultados expresados en concentración pg/g de PCDDs/PCDFs. Las concentraciones que aparecen como nd (no detectada) se toma como cero, debido a que son picos que no aparecen en los cromatogramas, para los congéneres que están por debajo del LOD ya aparece este valor en la tabla. Los valores de coeficiente de variación (CV) van de 1.02 % a 5.61 %.

Una vez obtenidos las concentraciones se procede a calcular los TEQs para cada uno de los congéneres y así sumarlos para tener el total I-TEQ. En la Tabla 22 se expresan los resultados para cada muestra en total I-TEQ.

Tabla 21. Concentraciones de PCDDs/PCDFs en las cenizas (pg/g)

Congénera	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
2,3,7,8-TCDF	5.57	0.94	2.41	1.95	1.18	1.56	1.36	1.97	0.89	1.40	1.53	8.46
1,2,3,7,8-PeCDF	3.93	0.78	4.61	0.88	0.54	1.16	0.44	0.92	0.97	0.86	0.31	7.53
2,3,4,7,8-PeCDF	nd	2.45	5.73	0.79	0.72	0.50	0.54	1.29	1.08	1.47	0.34	9.78
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.19	0.62	67.96	0.84	3.82	2.95	nd	0.78	0.65	2.76	0.23	8.59
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.36	0.62	62.39	0.91	3.69	4.05	nd	0.65	0.59	3.16	0.17	8.28
2,3,4,6,7,8-HxCDF	11.26	2.93	4.52	1.08	0.54	0.65	0.41	0.89	1.77	3.83	0.16	9.99
1,2,3,7,8,9-HxCDF	nd	1.43	5.58	0.49	Nd	0.36	nd	0.14	nd	0.38	0.12	0.75
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.80	2.55	125.96	3.81	6.03	11.40	31.77	5.34	1.96	18.78	0.71	40.29
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7.78	0.87	4.72	0.74	0.85	0.82	0.55	0.13	1.60	2.44	0.18	4.71
OCDF	3.49	7.41	13.19	3.04	3.23	0.96	1.20	14.03	3.00	8.69	1.29	24.54
2,3,7,8-TCDD	nd	0.47	0.68	0.28	Nd	4.34	0.14	0.22	0.38	0.12	nd	0.63
1,2,3,7,8-PeCDD	1.47	nd	2.92	0.49	Nd	0.34	0.65	0.35	1.30	0.57	0.08	1.18
1,2,3,4,7,8-HxCDD	12.01	1.61	2.92	0.37	2.97	nd	nd	0.25	nd	0.96	0.05	1.05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	nd	1.71	nd	0.59	Nd	1.79	nd	0.52	1.07	2.88	0.08	2.38
1,2,3,7,8,9-HxCDD	12.36	1.66	9.94	0.80	3.07	nd	6.12	0.37	1.07	1.09	0.15	1.98
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	23.35	7.32	59.85	5.91	4.28	3.92	4.02	12.47	4.71	28.40	0.98	23.37
OCDD	78.00	20.97	111.49	18.28	33.45	10.84	11.48	132.56	20.91	76.16	3.45	52.13

Tabla 22. Valores de TEQ y total pg-I-TEQ/g de PCDDs/PCDFs en las cenizas

Congénera	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
2,3,7,8-TCDF	0.557	0.094	0.241	0.195	0.118	0.156	0.136	0.197	0.089	0.140	0.153	0.846
1,2,3,7,8-PeCDF	0.197	0.039	0.230	0.044	0.027	0.058	0.022	0.046	0.049	0.043	0.015	0.376
2,3,4,7,8-PeCDF	0.000	1.226	2.864	0.397	0.359	0.250	0.269	0.645	0.538	0.737	0.169	4.892
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.219	0.062	6.796	0.084	0.382	0.295	0.000	0.078	0.065	0.276	0.023	0.859
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.136	0.062	6.239	0.091	0.369	0.405	0.000	0.065	0.059	0.316	0.017	0.828
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.126	0.293	0.452	0.108	0.054	0.065	0.041	0.089	0.177	0.383	0.016	0.999
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.000	0.143	0.558	0.049	0.000	0.036	0.000	0.014	0.000	0.038	0.012	0.075
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.048	0.026	1.260	0.038	0.060	0.114	0.318	0.053	0.020	0.188	0.007	0.403
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.078	0.009	0.047	0.007	0.008	0.008	0.006	0.001	0.016	0.024	0.002	0.047
OCDF	0.003	0.007	0.013	0.003	0.003	0.001	0.001	0.014	0.003	0.009	0.001	0.025
2,3,7,8-TCDD	0.000	0.473	0.683	0.280	0.000	4.337	0.140	0.221	0.376	0.122	0.000	0.626
1,2,3,7,8-PeCDD	0.736	0.000	1.459	0.244	0.000	0.172	0.326	0.177	0.651	0.286	0.042	0.592
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.201	0.161	0.292	0.037	0.297	0.000	0.000	0.025	0.000	0.096	0.005	0.105
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.000	0.171	0.000	0.059	o	0.179	0.000	0.052	0.107	0.288	0.008	0.238
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.236	0.166	0.994	0.080	0.307	0.000	0.612	0.037	0.107	0.109	0.015	0.198
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.234	0.073	0.599	0.059	0.043	0.039	0.040	0.125	0.047	0.284	0.010	0.234
OCDD	0.078	0.021	0.111	0.018	0.033	0.011	0.011	0.133	0.021	0.076	0.003	0.052
I-TEQ total	5.849	3.025	22.839	1.793	2.061	6.126	1.921	1.973	2.324	3.415	0.500	11.395

Para una mejor interpretación de los resultados se presenta en la Figuras 31-33 la concentración de los PCDDs/PCDFs encontrados en las 12 muestras de cenizas y en las figuras 34-36 correspondientes los niveles de I-TEQs.

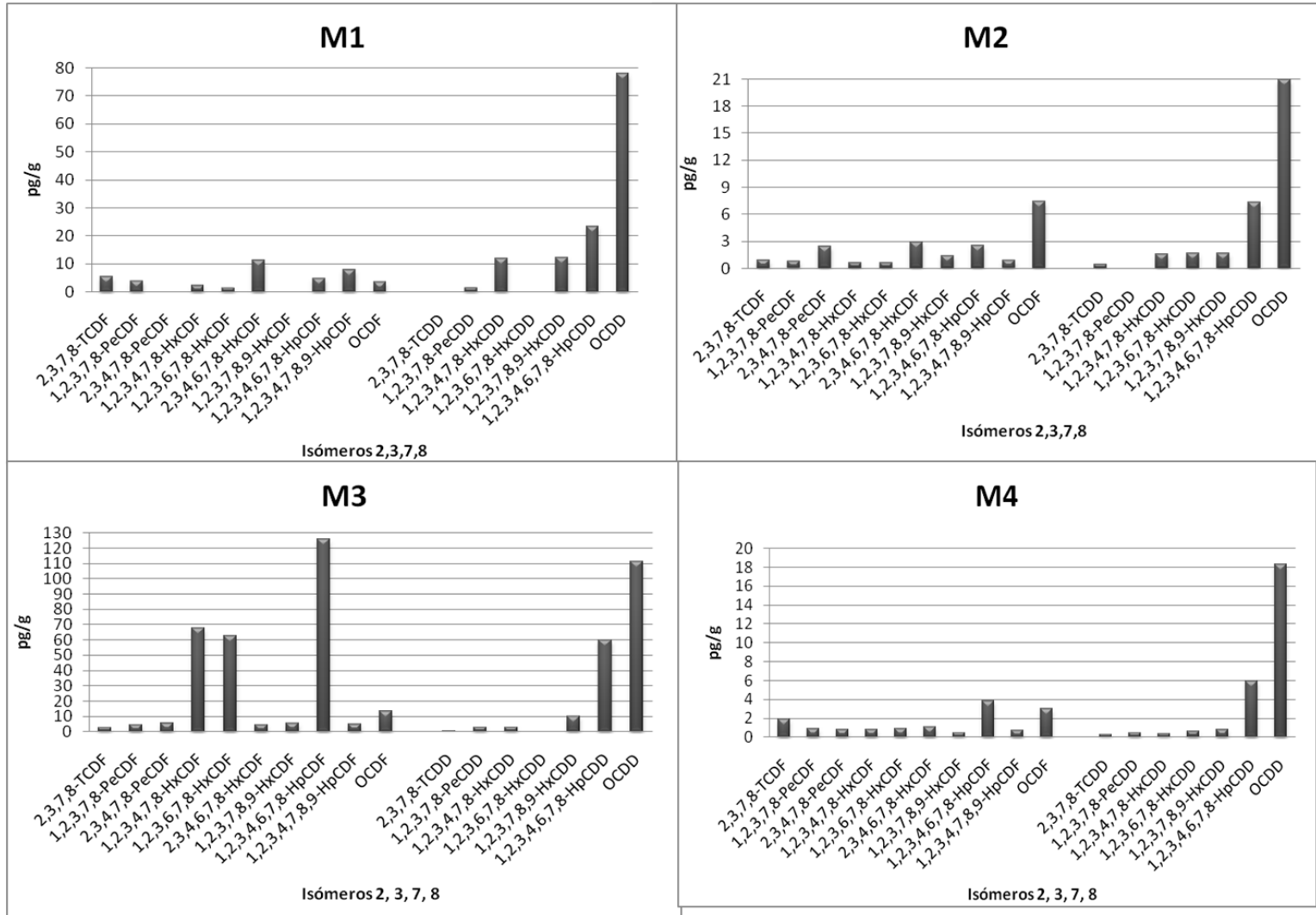


Figura 31. Perfiles de concentración de la muestras 1 a la 4.

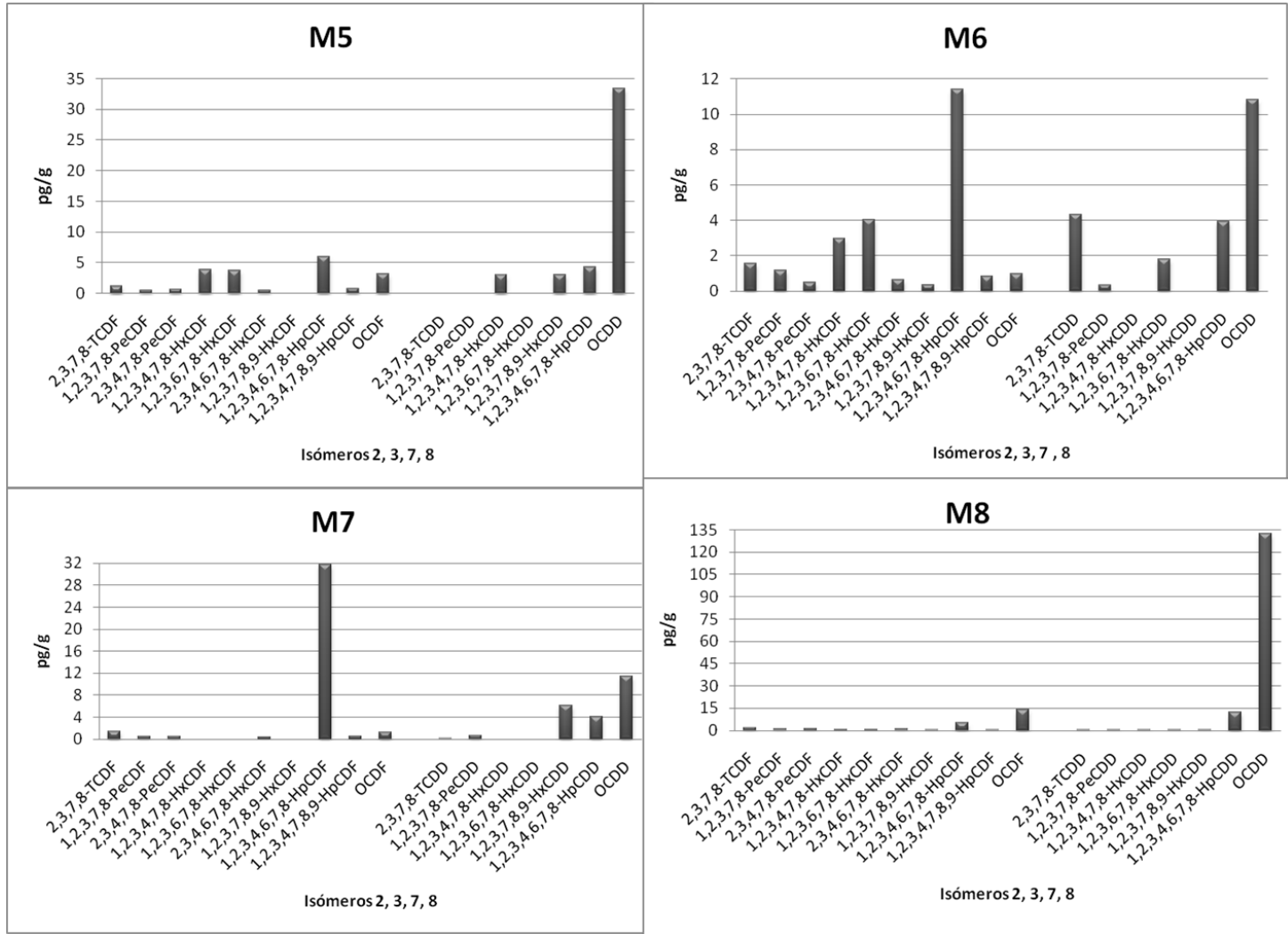


Figura 32. Perfiles de concentración de las muestras 5 a la 8.

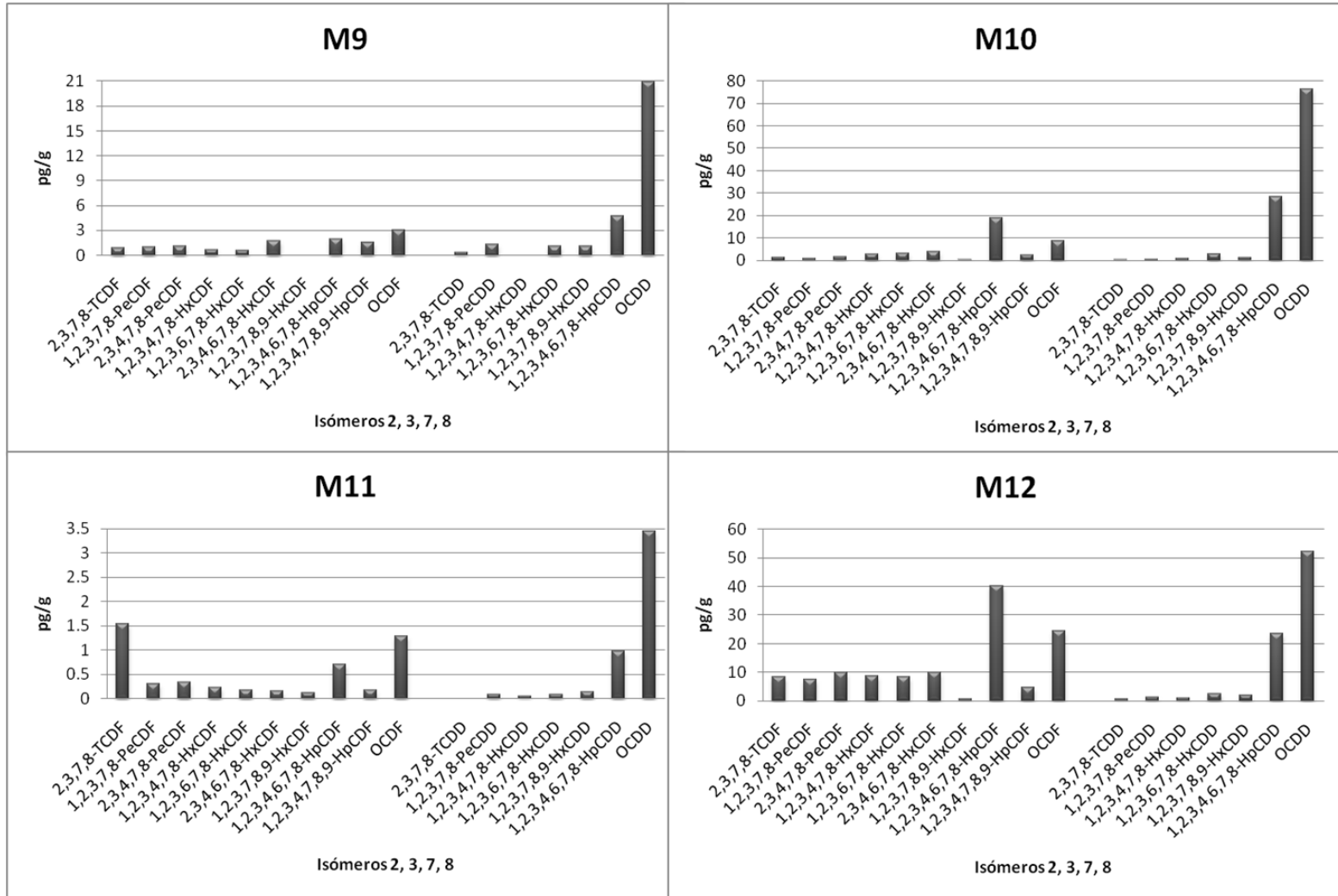


Figura 33. Perfiles de concentración de las muestras 9 a la 12.

En general, para la mayoría de las muestras analizadas, los congéneres predominantes en los perfiles de concentración son 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF. Estas mismas cuatro especies predominantes en los perfiles de concentración son reportadas en el 2000 por Wunderli y col., en cenizas provenientes de la combustión de madera natural ^[45]. En el 2002 Nakao, y col., reportan que los HpCDFs y OCDFs son los dos congéneres de mayor presencia en la mayoría de las muestras de cenizas de madera analizadas en el estudio ^[46]. En el 2009, Wyrzykowska, y col., encontraron que al quemar madera y analizar las cenizas predominan los congéneres HpCDD y OCDD, probablemente se trató de madera natural ^[47]. Las especies predominantes en los perfiles de concentración obtenidos en este estudio coinciden con las especies predominantes en los perfiles de concentración de cenizas provenientes de la combustión de madera natural reportadas en diversos estudios mencionados anteriormente, lo cual indica que el tipo de madera que se trató en este estudio fue madera de tipo natural y las especies predominantes en los perfiles de concentración de los estudios publicados son las PCDDs/PCDFs que se generan mayoritariamente gracias a los precursores o componentes químicos presentes en la madera natural.

Enseguida se presentan las Figuras 34, 35 y 36 que reúnen las gráficas de los perfiles de I-TEQ para cada congénere encontrado en las 12 muestras de cenizas tratadas.

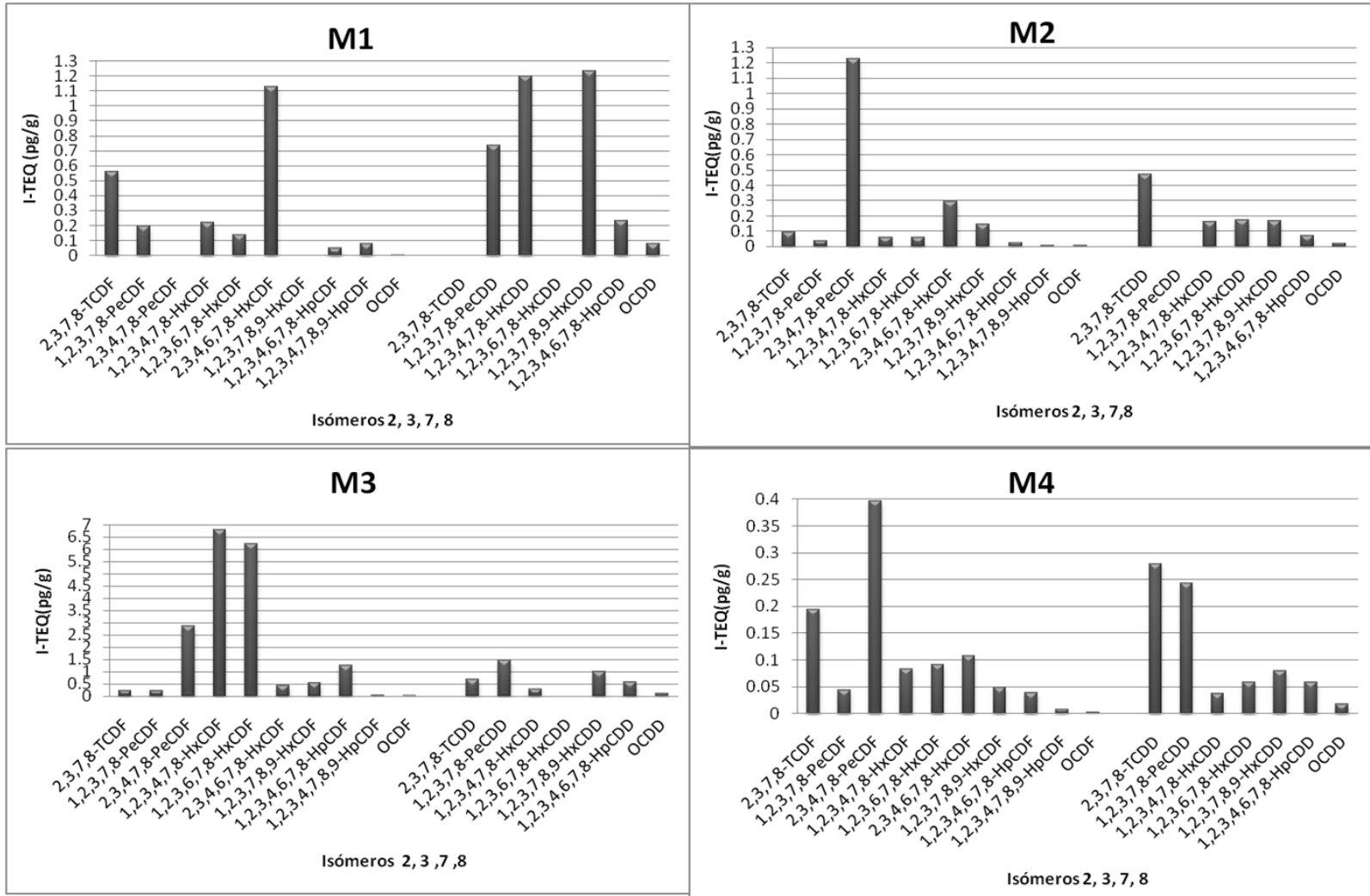


Figura 34. Perfiles de I-TEQ para las muestras M1 a M4

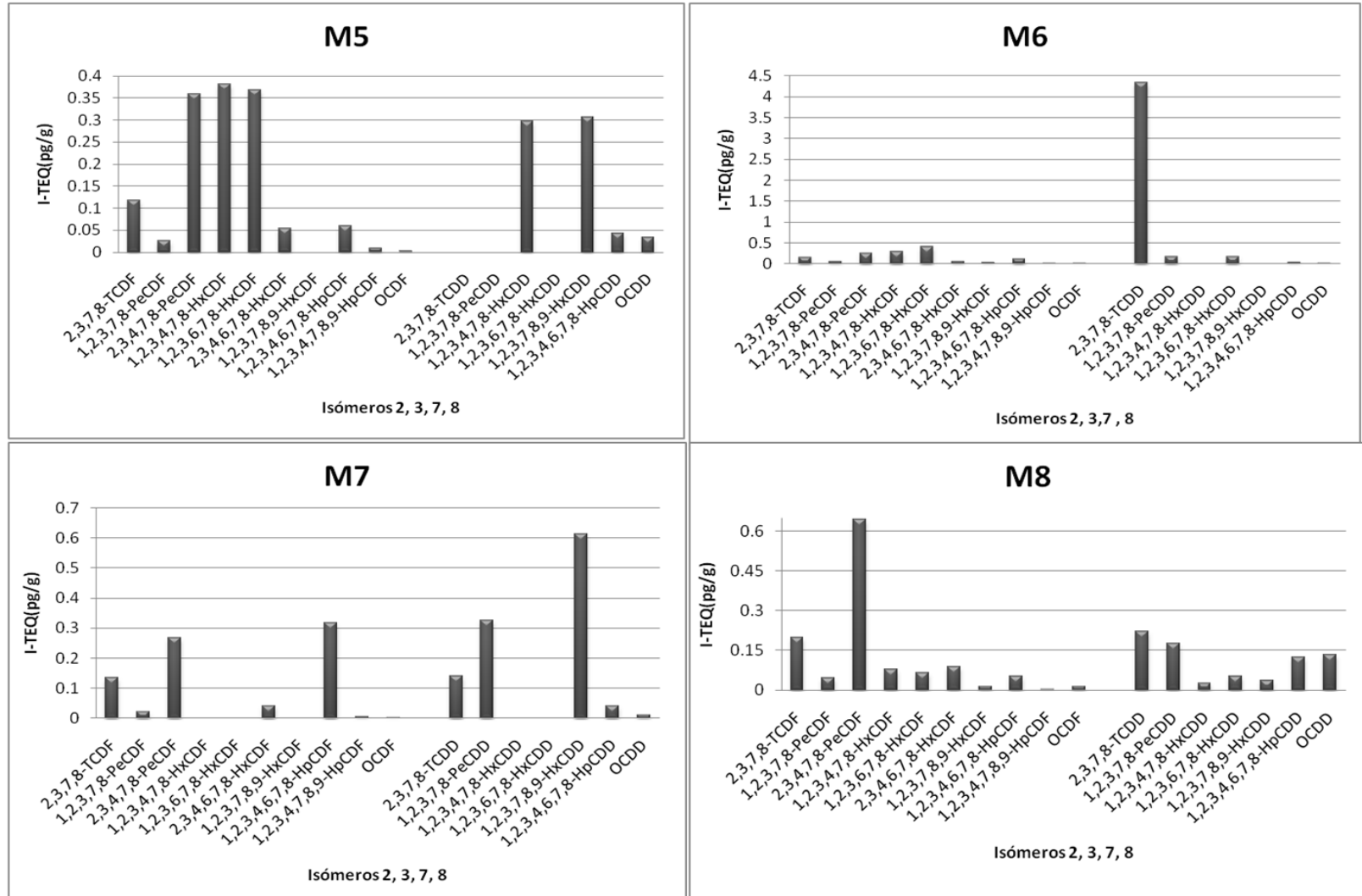


Figura 35. Perfiles de I-TEQ en las muestras M5 a M8

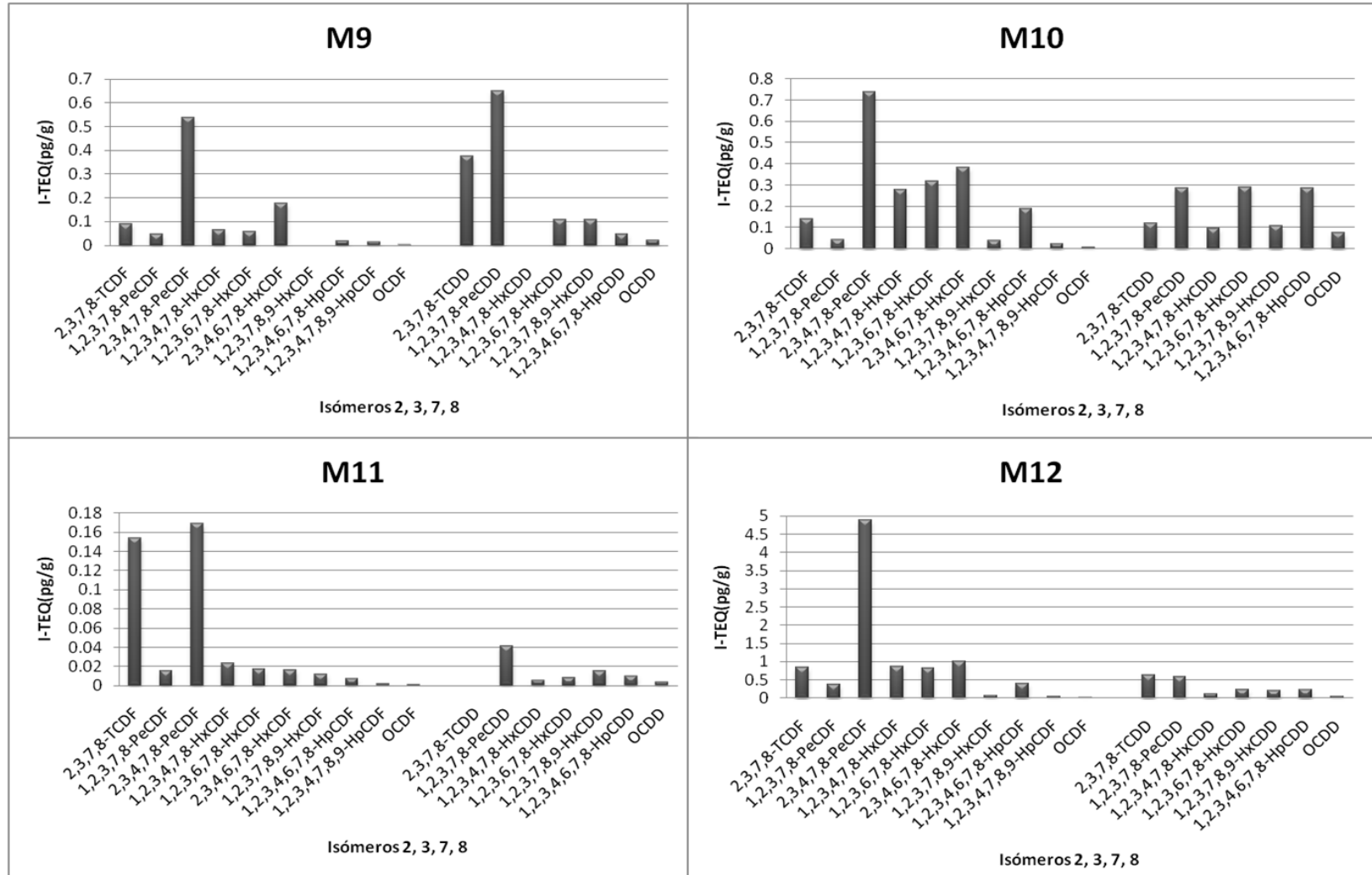


Figura 36. Perfiles de I-TEQ para las muestras M9 a M12.

Los valores de I-TEQ total para las 12 muestras van desde 0.5 a 22.84 pg I-TEQ/g con una media de **5.27 pg I-TEQ/g**, observándose que los PCDFs son los que repercuten en mayor parte a la suma total de I-TEQs, de manera general se considera uno de los principales contribuidores al total I-TEQ a 2,3,4,7,8-PeCDF. En estudios en cenizas de madera natural en el año 2000, Wunderli, et al., se han encontrado valores de 0.6 pg I-TEQ/g a 8.6 pg I-TEQ/g con media de 4.9 pg I-TEQ/g, encontrando que el 2,3,4,7,8-PeCDF es el mayor contribuidor al total del I-TEQ. Además, se reportaron los valores para cenizas de la combustión de madera con presencia de residuos de plásticos, pinturas, etc., y se presentan valores muy elevados (2800 pg I-TEQ/g) en comparación con los niveles reportados para madera natural. El autor reportó que entre 4 y 10 pg I-TEQ/g son niveles bajos y normalmente encontrados en cenizas de fondo originadas por la combustión de la madera natural. Nakao y colaboradores han encontrados valores de 5.3 pg I-TEQ/g para muestras de cenizas de la madera natural, contrastando con valores de 22,800 pg I-TEQ/g donde la madera está acompañada de residuos que implican el aumento en niveles de I-TEQ total.

En el estudio de Wyrzykowska y colaboradores, 2009, se reportan valores entre los 2.0 pg I-TEQ/g para la quema de madera natural, considerando que es importante controlar hacia donde van a ser depositados este tipo de residuos, ya que se podría estar provocando una dispersión de este

tipo de contaminante, debido a que esta ceniza residual se puede mezclar con suelos donde se siembra alimentos, además de llegar a mantos acuíferos ^[46].

Los resultados encontrados en el análisis de cenizas coinciden con estudios hechos por otros investigadores para madera natural ^[45, 46 y47], encontrando que la madera utilizada en estos hornos se trata de madera natural y no hay gran presencia de precursores como los añadidos a otros tipos de madera denominada “tratada”. Aunque se registran niveles promedio bajos de 5.27 I-TEQ (entre 4 y 10 pg I-TEQ/g, Wunderly y col, 2000), es importante retomar una de las ideas que plantea Wyrzykowska y col, 2009, sobre la disposición final que se estará dando a este tipo de residuos.

En la Norma Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002 denominada: Protección ambiental –Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de contaminantes, se menciona que las cenizas y otros residuos sólidos que se generen durante los procesos de incineración, serán considerados como Residuos Peligrosos, por lo que su manejo deberá cumplir con lo establecido en los ordenamientos legales aplicables. ^[55]

Los porcentajes de recuperación de los compuestos marcados isotópicamente con $^{13}\text{C}_{12}$ en las muestras de cenizas se encuentran alrededor de 43.7 % y 56.7 %, los valores se muestran en la Tabla 23.

Los porcentajes de recuperación de los compuestos marcados presentados en la Tabla 23, cumplen con lo recomendado por la EPA, aunque

casi en el límite inferior (40%) del rango aconsejado, investigadores del Laboratorio de Dioxinas del IDAEA-CSIC reconocen que en el análisis de cenizas es “normal” no obtener porcentajes de recuperación altos, ya que es la metodología que más pasos implica y existe mucha manipulación de la muestra, se convierte en una matriz complicada, en el momento en que se debe romper su forma para obtener los analitos a determinar.

Tabla 23. Porcentajes de recuperación analítica $^{13}\text{C}_{12}$

Congénere	% Recuperación analítica $^{13}\text{C}_{12}$
2,3,7,8-TCDF	55.3
1,2,3,7,8-PeCDF	54
2,3,4,7,8-PeCDF	51.8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	52.6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	54.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	51.7
1,2,3,7,8,9-HxCDF	53.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	45.8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	44.2
OCDF	np
2,3,7,8-TCDD	56.7
1,2,3,7,8-PeCDD	54.8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	55.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	54.9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	np
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	46.8
OCDD	43.7

Además, en algunas muestras, los porcentajes de recuperaciones analíticas estuvieron por debajo del 40%, esto se debe probablemente a la columna de Carbopak/Celite empleada, ya que es una columna complicada al preparar la mezcla con el carbón y el Celite, también en el sentido de presentar 4 o más eluciones a muy pequeños volúmenes (1 o 2 mL), además de mezclas de disolventes de diferentes polaridades para formar eluyentes, cualquier traza de tolueno dejado en el extracto al momento de intercambiar a hexano afecta al utilizar este tipo de columna, sin olvidar que el último paso es una elución a la inversa de la columna. Como ya se mencionó, la metodología marcada para Carbopak/Celite EPA1613 no es muy común hoy en día, ya que la técnica de purificación y limpieza para extractos en el análisis de dioxinas y furanos es manejada por el sistema automatizada Power-Prep™ (FMS).

Por lo anterior expuesto, se tomó la decisión de recurrir a otra columna de Carbopak/Celite, en la cual sea más sencilla en su metodología, ya que es importante pensar en trasladar las técnicas aprendidas y desarrolladas en laboratorios especializados a laboratorios donde se inicia en actividades de este tipo de investigación y no sé tiene gran presupuesto.

Con el apoyo del grupo de investigación de dioxinas y furanos de la Universidad de Örebro en Suecia, que ha desarrollado una metodología más sencilla para la misma columna de Carbopak/Celite, se realizaron pruebas (P4) con patrones marcados, como se describe en la sección 4.6.3. Los resultados de porcentajes de recuperación de la pruebas P4 se muestran en la Tabla 24.

Los porcentajes de recuperación obtenidos en la Prueba 4 fueron de 57.2% a 94.6%, estos porcentajes se encontraron dentro del intervalo de 40% a 120 % de recuperación que establece el método EPA1613. En comparación con el intervalo de porcentajes de recuperación obtenido en la prueba 1 que fue de 43 % al 99% de recuperación, los valores son cercanos entre cada prueba, sin embargo, la metodología empleada para la prueba 4 fue más sencilla e involucró una cantidad menor de pasos que en la prueba 1.

La metodología de la columna Carbopak/Celite aplicada en la prueba P4 se usó en las muestras involucradas en la sección de aire ambiente.

Tabla 24. Recuperaciones analíticas de $^{13}\text{C}_{12}$ en la P4

Congénere	% Recuperación analítica $^{13}\text{C}_{12}$
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	94.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	75.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	80.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	86
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	86.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	91.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	84.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	94.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	90.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	79.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	69.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	84.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	78.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	Np
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	75.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	57.2

5.4 Análisis a muestras de aire ambiente

5.4.1 Aseguramiento y control de la calidad: Blancos

La muestra preparada para fungir como blanco del proceso de análisis de aire ambiente fue tratada con cada una de las etapas de preparación y análisis como si fuese a usarse para recolectar una muestra verdadera de aire ambiente. El resultado fue de 2.09 pg I-TEQ totales en el blanco contra 4858.29 pg I-TEQ totales para una muestra de aire recolectada, esto representa un 0.04% del total de esa muestra recolectada. Los métodos estandarizados (norma europea EN-1948) marcan como permisible que la concentración de los congéneres sea igual o menor del límite de detección (LOD), además que el porcentaje de concentración de PCDDs/PCDFs presentes en el blanco no supere el 10% de la cantidad total encontrada en las muestras. En el blanco la concentración de algunos congéneres está por debajo del límite de detección, para otros congéneres no se detecta ningún pico en el cromatograma tomándose como nula su presencia.

Los resultados obtenidos en el blanco indican que el acondicionamiento y manipulación del PUF y filtros de cuarzo, así como los disolventes y el material involucrado en el análisis están en condiciones adecuadas y no interfieren con la captación de la muestra añadiéndole PCDDs y PCDFs en niveles significativos. Prácticamente la concentración extraída de los PCDDs/PCDFs en una muestra en análisis pertenece a la captación y no por contaminación. Es una prueba o evidencia del control de calidad que se tuvo en el proceso.

5.4.2 Resultados para la captación de aire ambiente

En la Tabla 25 se muestran los porcentajes de recuperación obtenidos de los patrones de muestreo.

Tabla 25. Porcentajes de recuperación para compuestos $^{13}\text{C}_{12}$ en el muestreo

Compuesto	% R $^{13}\text{C}_{12}$
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	116
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	70
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	58

Los porcentajes de recuperación de los compuestos marcados para la etapa de muestreo están por encima del 50%, valor que la norma EN-1948 sugiere para un muestreo adecuado, el cual permita observar que la gran mayoría de los compuestos son adsorbidos por la espuma de poliuretano y que no se pierden durante la etapa de captación, esta información es de gran utilidad, ya que refleja lo que sucede durante la captación, por ejemplo, valores menores al 50% sugieren el muestreo de un volumen menor de aire, es decir el tiempo de muestreo se puede reducir para obtener un mayor porcentaje de recuperación de los patrones de muestreo.

En la Tabla 26 se muestran los porcentajes de recuperación analítica para el patrón de extracción.

Tabla 26. Porcentajes de recuperación para compuestos $^{13}\text{C}_{12}$ en el análisis de aire.

Compuesto	% R $^{13}\text{C}_{12}$
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	88
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	60
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	75
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	63
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	85
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	49
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	38
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	86
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	59
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	87
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	86
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	55
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	39

En la normativa europea EN-1948, se establece que los valores de recuperación para la extracción deben estar entre:

- 50 % y 130% para Tetra y Hexaclorados
- 40% y 130% para Hepta y Octaclorados

Como se muestra en la Tabla 26, los porcentajes de recuperación obtenidos se encuentran dentro de los valores establecidos en la norma europea EN-1948, solamente en el caso de OCDD y OCDF se encuentra 1 o 2 unidades debajo del valor permitido, estos niveles son causados principalmente por la manipulación de la muestra durante todo el proceso analítico. En general, los porcentajes de recuperación se pueden mejorar al aumentar la experiencia

analítica del laboratorista, así como por la reducción de los pasos involucrados en la metodología de este tipo de ensayos ambientales.

Cabe destacar que en el trabajo reportado por Yingming Li, 2008, se obtuvieron valores de 29% a 114% para los porcentajes de recuperación de la OCDD ^[50], esta información que permite realizar una comparación con los valores de porcentajes de recuperación presentados en este trabajo y corroborar que esos dos congéneres (OCDD y OCDF) tienen tendencia a recuperarse en niveles más bajos que las demás especies, lo cual indica, ya sea que estas especies tienen una baja afinidad por las columnas en los procesos de purificación y limpieza o que se pierden en alguna etapa del proceso de extracción.

En la Tabla 27 se presentan la concentración de los PCDDs y PCDFs contenidos en la muestra de aire ambiente captada en la estación de Monitoreo de San Bernabé, en la Tabla se presentan además los niveles en I-TEQ totales de PCDDs y PCDFs, 7, los coeficientes de variación (CV) varían entre 0.97% y 7.4%. Los límites de detección (LOD) obtenidos para cada congénere en la muestra van de 0.44 a 3.44 fg/m³.

Tabla 27. Concentraciones y total I-TEQ de PCDDs/PCDFs en muestra de aire.

Compuesto	Conc.	Total I-TEQ
	(fg/m³)	(fg I-TEQ/m³)
2,3,7,8-TCDF	577.21	57.72
1,2,3,7,8-PeCDF	436.58	21.83
2,3,4,7,8-PeCDF	623.13	311.56
1,2,3,4,7,8-HxCDF	217.04	21.70
1,2,3,6,7,8-HxCDF	239.85	23.99
2,3,4,6,7,8-HxCDF	305.41	30.54
1,2,3,7,8,9-HxCDF	25.67	2.57
1,2,3,4,6,7,8-HpDF	498.65	4.99
1,2,3,4,7,8,9-HpDF	63.73	0.64
OCDF	174.62	0.17
2,3,7,8-TCDD	31.25	31.25
1,2,3,7,8-PeCDD	106.23	53.12
1,2,3,4,7,8-HxCDD	58.30	5.83
1,2,3,6,7,8-HxCDD	112.07	11.21
1,2,3,7,8,9-HxCDD	70.75	7.08
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	324.75	3.25
OCDD	354.40	0.35

En las Figuras 37 y 38 se presentan los resultados de manera gráfica para una mejor apreciación de los perfiles de concentración y perfiles de I-TEQ para cada congénere.

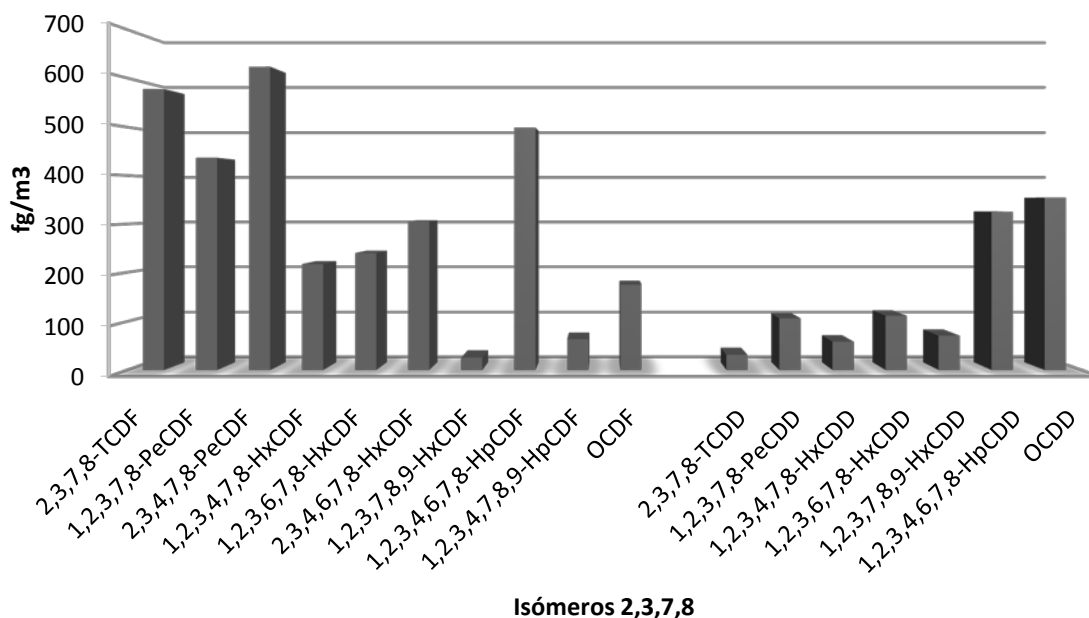


Figura 37 .Perfil de los congéneres de PCDD/PCDFs encontrados en la muestra de aire de la Estación de San Bernabé.

En la Figura 37 se aprecia que la muestra de aire de Monterrey los congéneres de PCDFs son los que se encuentran en mayor concentración en comparación con las PCDDs. También se observa que al incrementarse el nivel de cloración en PCDFs disminuye el nivel de concentración, lo contrario sucede para las PCDDs, dónde se observa una correlación positiva entre el nivel de cloración y la concentración de los congéneres, este comportamiento es similar al reportado en muestras de aire en ciudades urbanas y/o industrializadas como Beijing, China por Li, Yingming, et al, 2008 ^[50], en Porto, Portugal, Coutinho, M. et al, 2007. ^[51].

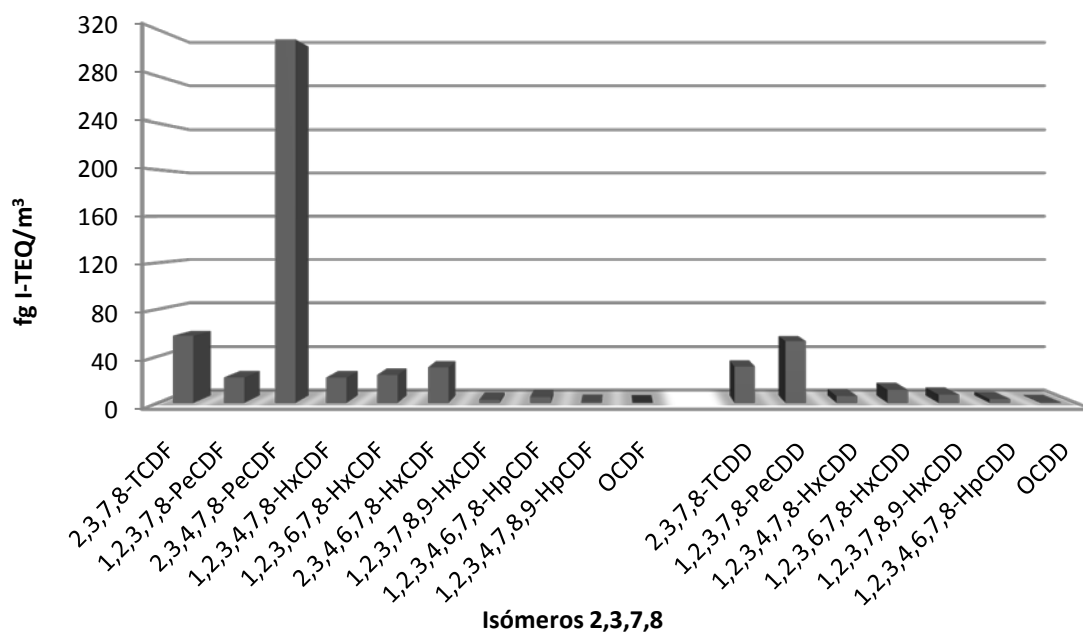


Figura 38. Perfil de PCDD/PCDF

En la Figura 38 se observa que el 2,3,4,7,8-PeCDF es el congénere con mayor contribución al total I-TEQ de la muestra de aire de la ciudad de Monterrey con un 53%, le sigue 2,3,7,8-TCDF con 9.82%, después 1,2,3,7,8-PeCDD con 9.04%, 2,3,7,8-TCDD con el 5.32 % , los demás congéneres tienen un porcentaje de contribución al total del I-TEQ del 5% o menor. En comparativa con otros estudios donde se registra el congénere predominante es el 2,3,4,7,8-PeCDF, están los realizados en la ciudad de Beijing en China ^[50], la ciudad de Shangai en China ^[52], en la ciudad de Porto en Portugal ^[51], y en Cataluña en España ^[49],

El resultado expresado como el total I-TEQ de PCDDs/PCDFs para la muestra es de **587.79 fg I-TEQ/m³**, valor que de acuerdo con estudios en

diversas partes del mundo, pertenece a una zona urbana/industrializada, por ejemplo, en Beijing se reportan valores de 18-644 fg I-TEQ/m³ con media de 268 fg I-TEQ/m³ [50]; en Cataluña los valores para zonas urbanas son de 8 a 618 fg I-TEQ/m³ con media de 112 fg I-TEQ/m³, en zonas industrializadas 5 a 1196 fg I-TEQ/m³ con una media de 140 fg I-TEQ/m³ [48]. En zonas urbanas con alto impacto ambiental, Porto en Portugal se registraron valores de 400 a 800 fg I-TEQ/m³ [51]. Para la zona urbana de Shanghai en China se reporta 497.1 fg I-TEQ/m³ [52].

En conjunto, todos los resultados y comparaciones presentados con anterioridad tienen un común denominador: son características de una zona urbana/industrializada, esto en referencia a la clasificación en la que caen los niveles y el comportamiento de dioxinas y furanos encontrados en la muestra de aire ambiente de Monterrey. Es una especie de “huella digital” que tienen las diversas regiones en el mundo, en niveles de dioxinas y furanos conocido como “perfil”.

Las PCDDs y los PCDFs presentes en la muestra son debido a que la zona de muestreo es impactada por intenso tráfico, tanto del transporte público, como de particulares, además, es importante remarcar que en la ciudad Monterrey se ha incrementado el parque vehicular en los últimos 10 años. Por otro lado, la zona de muestreo registra una actividad industrial alta y en un sector de la población se practica la quema abierta de basura doméstica y otros desechos. Comparando con Martínez, K., et al., 2010 [53], los perfiles reportados

en su publicación para zonas urbanas/industrializadas impactadas por la actividad metalúrgica se asemejan al encontrado en Monterrey.

En el caso en que en la ciudad de Monterrey entrara en vigor una legislación como la del Ministerio de Medio Ambiente de Japón, donde se establece como límite el valor de 600 fg I-TEQ/m³, el valor obtenido para la muestra en Monterrey (**587.79 fg I-TEQ/m³**), estaría ligeramente por debajo del límite establecido, pero que en cualquier momento pudiese sobrepasar y no cumplir con este parámetro para la calidad del aire ambiente. Por lo anterior, lo ideal es continuar con muestreos y monitorizar la variación de los niveles de I-TEQ total, detectar posibles fuentes de emisión, someterlas a revisiones y tratar de aplicar técnicas a la salida de emisiones, como por ejemplo: filtros o trampas que disminuyan la cantidad de contaminantes.

5.4.3 Muestra de aire ambiente con etapa de purificación automatizada

Como información extra cabe destacar que el extracto de la muestra de aire ambiente fue dividido en dos partes, en la sección anterior se presentaron los resultados siguiendo la parte metodológica de la limpieza y purificación de manera manual (muestra 1, M1), en esta sección se presentan los resultados obtenidos para el extracto purificado y limpiado de manera automatizada por el equipo Power Prep™ (FMS), mencionado como muestra 2 (M2). Realizando una comparación de los resultados obtenidos por ambas metodologías se puede demostrar que no existen diferencias significativas en niveles I-TEQ y en recuperaciones analíticas, como se muestra en las Figuras 39-41.

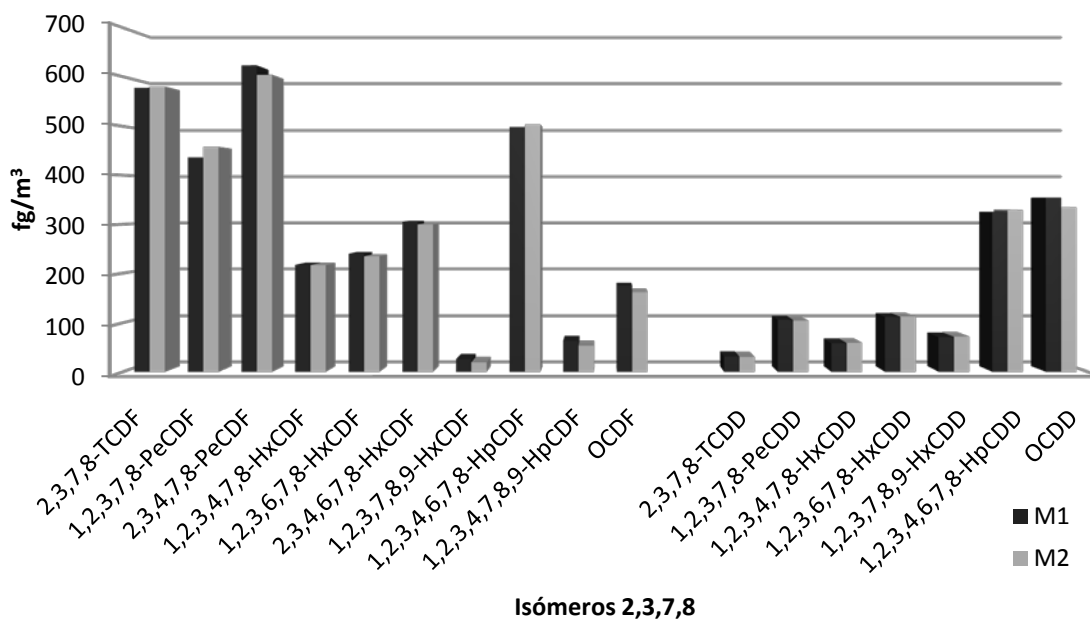


Figura 39. Comparación de los niveles de concentración en M1 y M2

En la Figura 39 se observa que las concentraciones son muy cercanas en ambos extractos de la misma muestra, tratados de diferente manera sólo en la etapa de purificación y limpieza, demostrando que se pueden alcanzar resultados similares por ambas técnicas.

En la Figura 40 se presenta la gráfica comparativa para los niveles de I-TEQ para cada uno de los congéneres para las muestras M1 y M2.

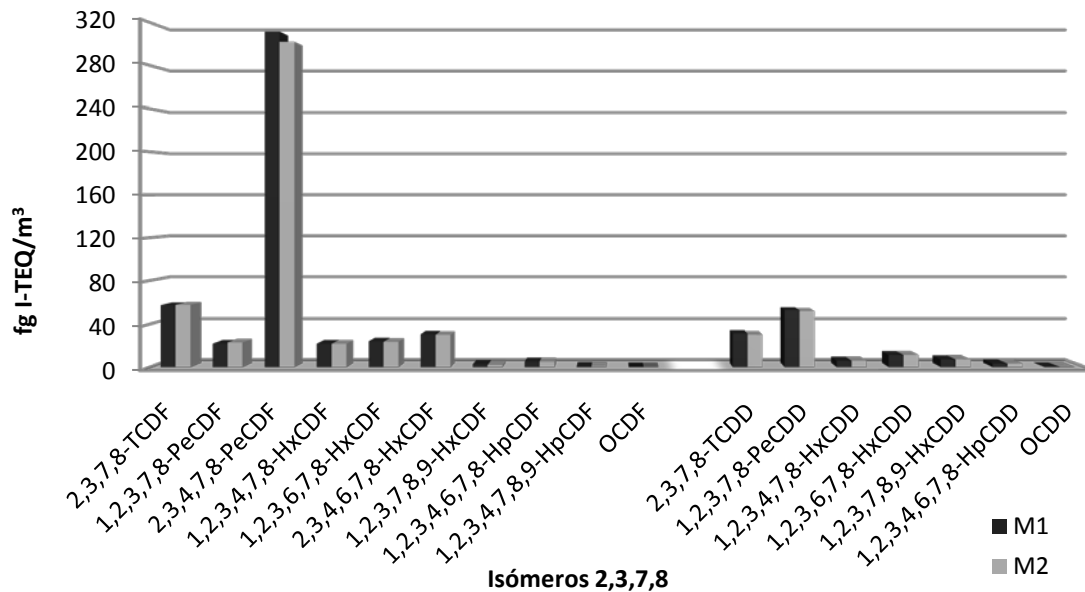


Figura 40. Comparativa de los I-TEQs de los congéneres en M1 y M2.

Tal como se muestra en la Figura 40, los valores de I-TEQ para cada congéner entre M1 y M2 son muy cercanos, lo cual era de esperarse, ya que los I-TEQs dependen de la concentración de los congéneres.

Se realizó una prueba t Student para contrastar las medias experimentales (expresadas en valor I-TEQ) de la M1 y la M2, resultado un valor de t teórico de 0.02817 y el valor de t crítica para la prueba es de 2.01 para un intervalo de confianza del 95%. La t teórica es menor a la t crítica, lo cual indica que no hay diferencia significativa entre los dos resultados obtenidos.

En la Figura 41 se comparan los porcentajes de recuperaciones analíticas encontradas para cada muestra M1 y M2, donde se observan que son

muy cercanos entre si los porcentajes, pero hay más unidades de diferencia entre cada porcentaje para cada muestra. Tal vez se trate de algún comportamiento en la adsorción de algunas de las columnas empleadas.

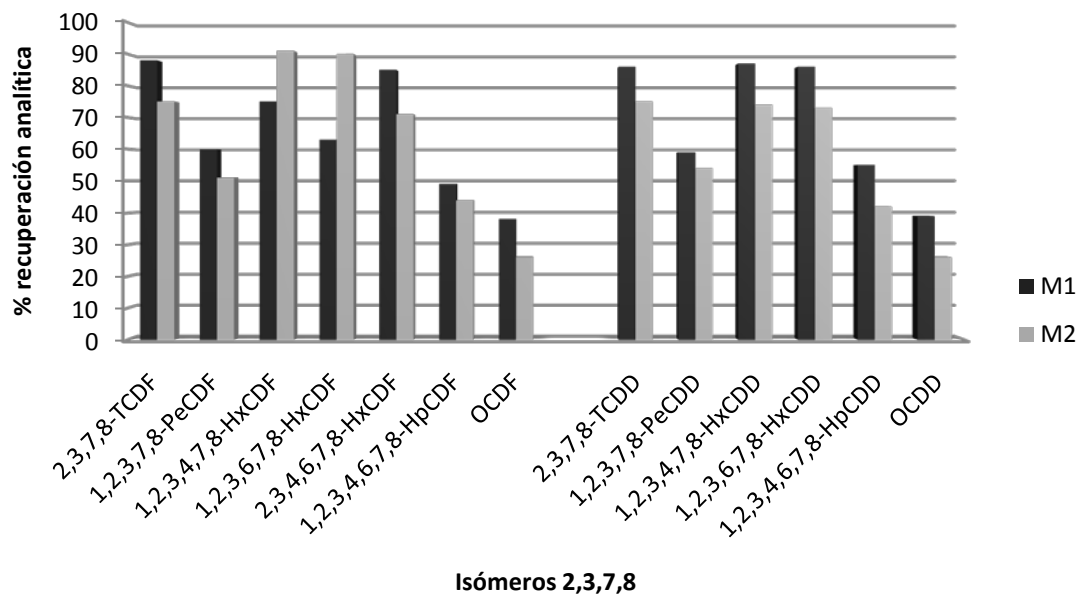


Figura 41. Comparación de los porcentajes de recuperación en M1 y M2.

Esta valiosa información nos permite considerar opciones para el traslado de técnicas o metodologías analíticas para implementarse en laboratorios que requieran involucrarse en el estudio de dioxinas y furanos, sobre todo en aquellos países donde los recursos económicos son limitados y no se puede adquirir de manera obligatoria e inmediata un equipo automático para la etapa de purificación y limpieza, tal y como lo hacen los laboratorios de mayor prestigio en análisis de dioxinas y furanos, recordando que también tiene un costo alto el mantenimiento y aplicación, se tiene la opción de implementar la metodología de manera manual.

Además, cabe destacar que en el caso de muestras de aire ambiente la columna de Carbopack/Celite utilizada en la prueba 4 (P4) generó resultados favorables, por lo cual se recomienda su aplicación, ya que es una metodología más sencilla que las presentadas en algunos métodos estandarizados y los porcentajes de recuperación analítica fueron satisfactorios. Este tipo de columna no había sido probada en muestras del tipo ambiental, ni en aire ambiente, solamente en muestras bióticas como sangre y grasa corporal por Ericson Jogsten, I. y colaboradores en 2010 ^[54].

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

1.- Con la aplicación de un conjunto de diversas técnicas de separación como la extracción por Soxhlet, la purificación por cromatografía de adsorción en columnas eluidas por gravedad y la rotaevaporación, fueron determinadas las concentraciones de PCDDs/PCDFs en cenizas de pg/g y en muestras de aire ambiente de fg/m³ de la Zona Metropolitana de Monterrey. En ambos casos los resultados fueron expresados en I-TEQ total.

2.- La eficiencia del método analítico utilizado se verificó mediante el análisis del material de referencia certificado de dioxinas y furanos CRM BCR 490 de matriz ceniza, los porcentajes de recuperación obtenidos fluctuaron entre 71.40% y 102.89%, estos porcentajes de recuperación están dentro de los valores reportados de 40% y 120% en el método EPA 1613.

3.- Se evaluó el desempeño analítico de las etapas del proceso analítico para ambos tipos de muestras analizadas. Se encontraron porcentajes de recuperación analíticas para las cenizas que iban del 43.7 % al 56.7%, los cuales cumplen con lo recomendado en el método EPA 1613. Para el muestreo de aire ambiente los porcentajes de recuperación fluctuaron entre el 58 % y 116%, estos valores están comprendidos entre los límites que establece el método EN-1948, para considerarlo como un muestreo adecuado.

4.- Los porcentajes de recuperación analítica para los compuestos marcados isotópicamente en las muestras de aire fueron: entre 86% y 88% para los tetraclorados, entre 59% y 60% para los pentaclorados, entre 59% y 85% para los hexaclorados, entre 49% y 55% para los heptaclorados y entre 38% y 39% para los octaclorados; sólo en el caso de los congéneres octaclorados se encontraron 1 ó 2 unidades por debajo del intervalo inferior establecido al 40%, este resultado es comparable con lo reportado en la literatura tal y como se discutió en el Capítulo 5.

5.- Los niveles de PCDDs y PCDFs encontrados en las doce muestras de cenizas provenientes de la combustión de madera en hornos de cocción del sector cerámico en la ZMM fluctuaron entre 0.5 y 22.84 pg I-TEQ/g con una media de **5.27 pg I-TEQ/g**; se encontró que uno de los principales contribuidores al total I-TEQ es el 2,3,4,7,8-PeCDF. Los congéneres predominantes en los perfiles de concentración son 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, y el OCDF. Estos resultados concuerdan con estudios practicados a cenizas provenientes de la combustión de la madera natural en otros países y niveles clasificados como bajos, pero importantes al momento de considerar la disposición final del residuo (ceniza) ya que puede ser factor de movilización de contaminantes hacia suelo o agua.

6.- El nivel I-TEQ/m³ para los PCDDs/PCDFs encontrados en la muestra de aire ambiente colectada en la Zona Metropolitana de Monterrey fue de **587.79 fg I-TEQ/m³**, donde el 2,3,4,7,8-PeCDF es el congénere con mayor contribución al total I-TEQ, con un 53%. Comparaciones con diversos estudios publicados en ciudades como Beijing y Shangai en China, Porto en Portugal, Cataluña en España, permiten ubicar el resultado de **587.79 fg I-TEQ/m³** dentro del comportamiento de una ciudad urbana-industrializada, que es afectada por tráfico vehicular, niveles altos de población y sector industrial. Tomando en cuenta al Ministerio de Medio Ambiente de Japón, donde se establece como límite el valor de 600 fg I-TEQ/m³ en aire ambiente, el valor obtenido para la muestra en Monterrey está muy cerca de sobrepasar el límite establecido y no cumplir satisfactoriamente con este parámetro para la calidad del aire ambiente.

7.- Se compararon los métodos manual y automatizado para la etapa de purificación y limpieza en las muestras de aire ambiente, donde se encontró, por medio de una prueba estadística t Student entre las medias experimentales obtenidas para cada método de limpieza y purificación que no hay diferencia significativa entre los resultados encontrados por ambos métodos, el manual y el automatizado.

8.- Dado que México está comprometido a nivel mundial con la disminución y regularización de la generación y emisión de compuestos orgánicos persistentes (COPs), al haber firmado el Convenio de Estocolmo, son necesarios más proyectos de investigación sobre estas sustancias, implementación de laboratorios con equipamiento especializado y sobre todo

propuestas para generar legislaciones que controlen las emisiones del sector industrial en México por el uso de combustibles en la generación de energía.

9.- Las técnicas analíticas empleadas en laboratorios con certificación internacional para el análisis de dioxinas y furanos son complejas, ya que incluye una serie de etapas con alto grado de precisión para la limpieza y concentración del analito sin embargo, es posible aprenderlas y trasladarlas para su aplicación en México.

6.1 Recomendaciones para la investigación de dioxinas y furanos

Lo presentado en este trabajo es sólo el inicio de una gran línea de investigación que se puede dar para cubrir con los compromisos de México ante el Convenio de Estocolmo, específicamente en el área de dioxinas y furanos, las recomendaciones serían:

- Solicitar más recursos económicos a las autoridades correspondientes del país, para crear y/o mejorar centros de investigación.
- Solicitar capacitación, transmisión de conocimientos y experiencia a los investigadores y laboratorios reconocidos en análisis de dioxinas y furanos a nivel mundial.
- Muestrear directamente de la fuente de emisión (hornos, etc.) con sondas isocinéticas presentadas y descritas en la normatividad europea EN-1948, con la finalidad de obtener resultados que representen la cantidad de dioxinas y furanos que se generan y emiten el proceso de combustión en estudio.
- Diseñar planes de muestreo de aire en diversos puntos, tanto del país como localmente, estudios por épocas del año, por sectores industriales y zonas rurales.
- Se recomienda un estudio más profundo donde se analicen los puntos más afectados, se haga un censo de industrias y/o

procesos que pudiesen estar contribuyendo a este tipo de contaminación, además generar inspecciones y auditorías para controlar esas emisiones aplicando técnicas que permitan la reducción de contaminantes, planeando sistemas de transporte público conectados para disminuir el uso y emisiones de los automóviles.

- Generar legislaciones correspondientes en materia de COPs y dioxinas y furanos en México, para ayudar a rescatar nuestro mundo y disminuir un poco el deterioro que provocamos a diario.
- Que México sea un país destacado mundialmente en temas de Ciencias Exactas y Tecnología, comprometido con el medio ambiente, a nivel nacional como internacional.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Unintentional POPs: Overview*. (2008). Obtenido el 22 de febrero de 2009 a las 11:39 pm de la Base de Datos de Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, en el URL: <http://chm.pops.int/Programmes/UnintentionalPOPs/Overview/tabid/370/language/en-US/Default.aspx>
- [2] *Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo*. México. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2007). Obtenido el 25 de febrero de 2009 a las 3:47 pm de la Base de Datos de Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, en el URL: http://www.pops.int/documents/implementation/nips/submissions/Mexico_sp.pdf
- [3] Documento *guía*. Mesa 3. *Contaminantes Orgánicos Persistentes: “Las implicaciones del Convenio de Estocolmo para México”*. (2005). Obtenido el 29 de enero de 2009 a las 5:27 pm de la Base de Datos de la Secretaría de Relaciones Exteriores de México, en el URL: www.sre.gob.mx/eventos/dgtg/prog_susquimicas/infomesa3.doc

[4] *Desarrollo de una red de monitoreo de niveles de fondo de dioxinas y furanos en aire en México.* (2006). Obtenido el 3 de febrero de 2009 a las 12:28 pm de la Base de Datos del Instituto Nacional de Ecología, en el URL:

www.ine.gob.mx/dgicur/sqre/descargas/fc2_10_beatriz_cardenas.pdf

[5] *Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos.* (2005). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Obtenido el 10 de agosto de 2009 a las 5:32 pm de la Base de Datos de Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, en el URL:

<http://chm.pops.int/Programmes/ToolKit/ProcessesProcedures/tabid/196/language/en-US/Default.aspx>

[6] *Chapter 2. Physical and Chemical Properties and Fate.* Volumen 3. (2003). Dioxin Reassessment. Obtenido el 17 de abril de 2010 a las 9:19 am de la Base de Datos de United States Environmental Protection Agency (USEPA), en el URL:

<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/part1and2.cfm?ActType=default>

[7] Volke Sepúlveda, T.; Velasco Trejo, J. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados: Factores que inciden en la eficiencia de una tecnología de remedación.* Primera edición. México. Instituto Nacional de Ecología (INW), obtenido el 25 de octubre de 2010 a las 7:34 pm en

el

URL:

<http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/372/factores.html#top>

- [8] Fernández Bremauntz, A., Yarto Ramírez M., Castro Díaz, J. (2004). *Las sustancias tóxicas persistentes. Capítulo 3: Dioxinas, furanos y hexaclorobenceno*. Primera edición. México. Instituto Nacional de Ecología (INE), obtenido el 15 de febrero de 2009 a las 10:23 am en el URL: <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/447/cap3.html>
- [9] McKay, G. (2002). Dioxin characterisation, formation and minimising during municipal solid waste (MWS) incineration review. *Chemical Engineering Journal*. 86. 343-368.
- [10] Dioxins: Chemistry and behavior. Obtenido el 17 de mayo de 2010 a las 8:21 am de la Base de Datos de Contaminated Site Clean-up information de la USEPA, en el URL: http://www.cluin.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Dioxins/cat/Chemistry_and_Behavior/
- [11] *Chapter 3. Chemical and Physical Information. Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-dioxins (CDDs)*. Obtenido de la base de datos de Agency for toxic Substances & Disease Registry (ATSDR), en el URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104-c3.pdf>

- [12] Appendix C. *National Study of chemical Residues in fish*. (1992). Volume II. Obtenido de la Base de Datos de la USEPA, en el URL: <http://www.epa.gov/waterscience/fish/library/residuevol2.pdf>
- [13].Rordorf, Berchtold F. (1986). Thermal properties of dioxins, furans and related compounds. *Chemosphere*.15, (9-12), 1325-1342.
- [14] Rordorf, Berchtold F. (1989). Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapor pressure correlation method. Berchtold. *Chemosphere*.18, (1-6), 783-788.
- [15] *Chapter 2: Physico-Chemical Properties of Dioxin and Furan*. Dioxin (PCDDs) y Furan (PCDFs): Critical Persistent Organic Pollutant. (2004) Obtenido el 20 de enero de 2010 a las 3:40 pm de la Base de Datos del Central Pollution Control Board of Ministry of Environment & Forests, Government of India, En el URL: <http://cpcbenvi.nic.in/newsletter/dioxin-newsletter/ch2-dioxin.htm>
- [16] Fiedler, H. and Hutzinger O. (1989) Sources and emissions of PCDD/PCDF. *Chemosphere*. 18, (1-6), 23-32.
- [17] Fiedler H. and Hutzinger, O. (1992) Sources and sinks of dioxins: Germany. *Chemosphere*. 25. (7-10), 1487-1491.

- [18] Fiedler, H. and Hutzinger O. (1993) From source to exposure:some open questions. *Chemosphere*. 27. (1-3).121-129.
- [19] Fiedler,H. (1996). Sources of PCDD/PCDF and impact on the environmental. *Chemosphere*. 32, (1), 55-64.
- [20] Chapter 2. Mechanisms of formation of dioxin compounds during combustion of organic materials. Obtenido de la base de datos de la EPA en el URL: www.epa.gov
- [21] Iino, F., Imagawa, T., Takeuchi, M., Sadakata, M. (1999). Formation rates of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins from polycyclic aromatic hydrocarbons, activated carbon and phenol. *Chemosphere*. 39 (15). 2749-2756.
- [22] Xhrouet, C., Pirart, C., Pauw, E. (2001). De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and dibenzofurans on Fly Ash From a Sintering Process. *Environmental Science and Technology*. 35. 1616-1623.
- [23] Altarawneh, M., Dlugogorski, B., Kennedy, E., Mackie, J. (2009). Mechanisms of formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDDs/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science*. 35. 245-274.

- [24] *Dioxins: Technical Information for California Health Officials*. Mayo 2003. Obtenido de la Base de Datos de: California Department of Health Services environmental Health Investigations Branch.
- [25] Geyer, H., Schramm, K., Feicht, E., Behechti, A., Steinberg, C., Brüggemann, R., Poiger H., Henkelmann, B., Kettrup, A. (2002). Half-lives of tetra-, penta-, hexa-, hepta-, and octachlorodibenzo-p-dioxin in rats, monkeys and humans- a critical review. *Chemosphere*. 48. 631-644.
- [26] *Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans*. Monographs on the evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. (1997). Obtenido de la Base de Datos de la Internacional Agency for Research on Cancer.
- [27] Brouillette, J., Quirion, R. (2008). The common environmental pollutant dioxin-induced memory deficits by altering estrogen pathways and a major route of retinol transport involving transthyretin. *NeuroToxicology*. 29. 318-327.
- [28] Pradyot Patnaik. (2007). *A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances*. (3ª edición). E.U.A: Wiley Interscience.

- [29] *International Toxicity Equivalency Factors (I-TEF) method risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds.* (1988). Obtenido de la Base de Datos de North Atlantic Treaty Organization (NATO).
- [30] *Maximum limits for dioxins in food.* World Health Organization. (2004). Obtenido de la base de datos de la Unión Europea en el URL: <http://europa.eu/>
- [31] Chapter 5.11 Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. (2000). WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark. Obtenido de la Base de Datos de la EURO-WHO, en el URL: www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0017/123065/AQG2ndEd_5_11_PCDDPCDF.pdf
- [32] Bassler, A. (1994). Regulatory measures in the Federal Republic of Germany to reduce the exposure of man and the environment to dioxins. *Organohalogen Compounds*. 20. 567-570.
- [33] *Environmental Quality Standards in Japan- Air Quality.* (2010). Obtenido el 20 de abril a las 10:25 am de la Base de Datos: Ministry of the Environment Government of Japan. En el URL: <http://www.env.go.jp/en/air/aq/aq.html>
- [34] *Ambient Air Quality Criterion.* (2010). Obtenido el 20 de abril a las 11:13 am de la Base de Datos Ministry of the Environment of Canada. En el URL: www.ene.gov.on.ca/cons/681e01.htm

- [35] *OSPAR Background Document on Dioxins*. (2007). OSPAR COMMISSION (Oslo and Paris Convention).
- [36] Method 1613 Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. October 1994. U.S. Environmental Protection Agency.
- [37] Rubinson Kenneth A., Rubinson Judith F. *Análisis Instrumental*, Pearson-Prentice Hall, 2001, 1era edición, Capítulo 12 Espectrometría de masas, 12.12 Dilución isotópica, página 572-573.
- [38] Preud'homme, H., Potin-Gautier, M. (2003). Optimization of Accelerated Solvent Extraction for Polyhalogenated Dibenzo-p-dioxins and Benzo-p-furans in Mineral and Environmental Matrixes Using Experimental Designs. *Analytical Chemistry*. 75, 6109-6118.
- [39] Kooke, R., Lustenhouwer, J., Olie, K., Hutzinger, O. (1981). Extraction Efficiencies of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Fly Ash. *Analytical Chemistry*. 53. (3). 461-463.
- [40] Smith, L., Stalling, D., Johnson, J. (1984). Determination of Part-per-trillion levels of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Environmental Samples. *Analytical Chemistry*. 56. (11). 1830-1842.
- [41] Abad, E., Sauló, J., Caixach, J., Rivera, J. (2000). Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-

dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *Journal of Chromatography A*. 893. 383-391.

- [42] Method TO-9A. Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air. January 1999. U.S. Environmental Protection Agency.
- [43] Lohmann, R., Jones, K.C. (1998). Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behavior and processes. *Science Total Environmental*. 219. 53-81.
- [44] Norma Española EN-1948. Emisiones en Fuentes estacionarias. Determinación másica de PCCD/PCDF y PCB similares a dioxinas. Febrero 2007. Comité Europeo de Normalización (CEN).
- [45] Wunderli, S., Zennegg, M., Dolezal, I., Gujer, E., Moser, U., Wolfensberger, M., Hasler, P., Noger, D., Studer, C., Karlaganis, G. (2000). Determination of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in solid residues from wood combustion by HRGC/HRMS. *Chemosphere*. 40. 641-649.
- [46] Nakao, T., Aozasa, O., Ohta, S., Miyata, H. (2002). Formation of dioxins analogs by open-air incineration of waste wood and by fire of buildings and houses concerning Hanshin Great Earthquake in Japan. *Chemosphere*. 46. 429-437.

- [47] Wyrzykowska, B., Hanari, N., Orlikowska, A., Yamashita, N., Falandysz, J. (2009). Dioxin-like compound compositional profiles of furnace bottom ashes from household combustion in Poland and their possible associations with contamination status of agricultural soil and pine needles. *Chemosphere*. 76. 255-263.
- [48] Wai-mei Sin, D., Ya-yin Chai, J., Kwok-Keung Louie, P. (2002). A study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-p-furans in the atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*. 47. 647-653.
- [49] Abad, E., Martínez, K., Gustems, L., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., Rivera, J. (2007). Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Chemosphere*. 67. 1709-1714.
- [50] Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Cai, Z., Zhang, Q. (2008). Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China. *Atmospheric Environment*. 42. 2037-2047.
- [51] Coutinho, M., Pereira, M., Borrego, C. (2007). Monitoring of ambient air PCDD/PCDF levels in Portugal. *Chemosphere*. 67. 1715-1721.
- [52] Li, H., Feng, J., Sheng, G., Lü, S., Fu, J., Peng, P., Man, R. (2008). The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China. *Chemosphere*. 70. 576-583.

- [53] Martínez, K., Rivera Austrui, J., Jover, E., Ábalos, M., Rivera, J., Abad, E. (2010). Assessment of the emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from an industrial area nearby town using a selective wind direction sampling device. *Environmental Pollution*. 158. 764-769.
- [54] Ericson Jogsten, I., Hagberg, J., Lindström, G., Van Bavel, B. (2010). Analysis of POPs in human samples reveal a contribution of brominated dioxin of up to 15% of the total dioxin TEQ. *Chemosphere*. 78 113-120.
- [55] NOM-098-SEMARNAT-2002. Protección ambiental- Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de contaminantes.

APÉNDICE

EQUIPOS, INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y REACTIVOS

Equipo e instrumentación

A continuación se presenta una lista donde se mencionan los equipos e instrumentos utilizados para llevar a cabo el desarrollo de la parte experimental del proyecto:

- Baño de ultrasonido
- Campana de extracción
- Planchas de calentamiento
- Mantas de calentamiento
- Agitador Mecánico vortex
- Power Prep® Fluid Managment Systems
- Balanza analítica Sartorius
- Balanza analítica Metler Toledo
- Sistema de evaporación con N₂
- Rotavapor Buchi R-210
- Vaccum System Buchi B-179
- Centrifuga
- HRGC/HRMS Agilent/ Waters

Materiales

Los materiales de laboratorio que fueron utilizados en la parte experimental del proyecto se mencionan a continuación:

- Frascos de vidrio con tapa de aluminio
- Vasos de precipitados de 100, 250, 500 mL y 2L
- Agitadores magnéticos
- Embudo de vidrio para filtración rápida
- Matraces bola de 100, 250, 500 y 1000 mL
- Matraces Erlenmeyer de 500 mL
- Extractor Soxhlet de 500 mL y 1L
- Condensadores
- Viales fondo plano
- Viales de cola
- Tubos para centrifuga
- Tubos para Power Prep™ FMS
- Pipetas Pasteur pequeña y grande
- Propipeta de tamaño pequeño
- Embudo de separación de vidrio 500mL con llave de teflón
- Probetas de vidrio Pyrex de 50, 100, 250 y 400 mL
- Columnas de vidrio con llave teflón
- Corchos para matraces
- Pinzas para soporte
- Anillo para soporte
- Filtros GF/C Whatman
- Papel indicador pH Merck
- Lana de vidrio lavada

- Pizeta con agua de ultra alta pureza
- Pipeta automática de 5,100, y 200 μL .
- Puntillas para pipetas automática

Reactivos, disolventes y adsorbentes

Los reactivos químicos empleados en el trabajo experimental son los siguientes:

- Tolueno Suprasolv Grado GC Merck
- N-Hexano Suprasolv® Grado GC Merck
- Diclorometano Suprasolv Grado GC Merck
- Diclorometano grado reactivo
- Acetona grado GC Merck
- Acetona grado reactivo
- Metanol grado GC Merck
- Ciclohexano grado GC Merck
- HCl solución 3 y 10% w/v
- NaOH solución 1M
- H_2SO_4 concentrado
- Éter dietílico grado GC
- Acetato de etilo grado GC
- Alúmina Básica Grado I
- Florisil® Merck (0.150-0.250 mm)

- Silica gel para cromatografía I J.T. Backer (0.063-0.200mm)
- Estándares EPA1613LCS e ISS, NormaEN-1948ES y EN-1948SS (Wellington laboratories).
- Na₂SO₄ Anhidro J.T. Backer (12-60mesh)
- Carborundum
- Columnas FMS Power Prep Silice, Alúmina y Carbón.
- Material de referencia Certificado BCR 490.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Cecilia Elizabeth Sánchez Álvarez

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Analítica Ambiental

Tesis: Identificación y cuantificación de dioxinas y furanos en muestras de cenizas y aire ambiente en la Zona Metropolitana de Monterrey.

Campo de Estudio: Ciencias Naturales y Exactas.

Biografía: Nacida en Guadalupe, Nuevo León el 9 de noviembre de 1987.

Educación: Egresada de la carrera de Licenciado en Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas en diciembre de 2008.

Experiencia Profesional: Asistente de investigación en el Laboratorio de Química Analítica Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas desde 2007 hasta febrero del 2011.