Plaguicidas

Albert, L.A., y J.A. Benítez, 2005. Impacto ambiental de los plagucidas en los ecosistemas costeros, p. 157-176. *In*: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Impacto Ambiental de los Plaguicidas en los Ecosistemas Costeros

7

Lilia A. Albert [1] ***y Jorge A. Benítez*** [2]

[1]Centro de Ecología y Desarrollo, A.C.

[2] Centro EPOMEX-Universidad Autónoma de Campeche

Resumen

Los plaguicidas sintéticos son sustancias de amplio uso que están consideradas como contaminantes de alto riesgo para el ambiente. En la presente contribución se hace un análisis de su desarrollo histórico, su clasificación, su importancia con respecto a los criterios de riesgos internacionales y se describen sus principales características fisicoquímicas. Además, se discute el conocimiento que se tiene de estas sustancias en el contexto de las zonas costeras, con especial atención sobre sus fuentes de origen, mecanismo de transporte y degradación y su impacto negativo sobre los ambientes acuáticos.

Abstract

Synthetic pesticides are widely used and considered as highly hazardous environmental pollutants. This paper analyses the historical development of these substances, their classification, their importance with respect to international hazard criteria and describes their most important physicochemical properties. The current khowledge of these chemicals within the context of coastal zones with special attention to their sources, transport and degradation mechanisms and their negative impact on the acuatic environment, is discussed.

Introducción

La zona costera posee importantes recursos naturales, cuya correcta explotación puede generar notables beneficios económicos y sociales. La preservación de estos recursos solo es posible en la medida en que se proteja el frágil equilibrio de los ecosistemas que los sustentan, por lo que es prioritario vigilar y normar las actividades humanas que puedan alterarlos.

Uno de los fenómenos que actualmente son un obstáculo para la administración y ordenamiento ecológico de las zonas costeras es la contaminación por sustancias sintéticas, también llamadas xenobióticas (*xenos*=extraño y *bios*=vida). El número de contaminantes que llega a estas zonas aumenta conforme se aceleran en ellas el crecimiento urbano y las actividades humanas. Aun no se conocen todos los efectos adversos que estos contaminantes pueden causar, pero los datos con que se cuenta indican que algunos de ellos pueden ser irreparables.

Los plaguicidas sintéticos son un ejemplo típico de los contaminantes xenobióticos que degradan los habitats de importantes recursos bióticos y pueden afectar la totalidad de los ecosistemas, incluyendo al hombre y otros consumidores al final de las cadenas tróficas.

Debido a su amplio uso en el combate de las plagas que atacan a los cultivos y de los vectores que transmiten las enfermedades al hombre y a los animales, en el momento actual los residuos de plaguicidas están ampliamente distribuidos en los ambientes costeros y estuarinos. En términos económicos y sociales, dicha situación es de gran importancia pues esta zona posee habitats esenciales para la reproducción, el crecimiento y la protección de innumerables recursos vivos, muchos de ellos de importancia comercial y, todos, de importancia ecológica.

Conceptos Generales

Desarrollo de los Plaguicidas

El hombre ha utilizado plaguicidas desde épocas remotas. La primera etapa de la historia de lo plaguicidas abarcó desde antes de Cristo hasta mediados del siglo XIX; en ella se usaron productos naturales como sal común, piretro, tabaco, entre otro. A partir de la Revolución Industrial, la agricultura tuvo cambios de importancia, aumentó la capacidad de producción y almacenamiento, y se requirió la protección de los alimentos en cada etapa del proceso. Como resultado, la naciente industria química lanzó al mercado diversas sustancias inespecíficas para combatir a las plagas. Esa es la segunda etapa en la historia de los plaguicidas y comprende desde mediados del siglo XIX hasta principios del siglo XX. Los nuevos productos tuvieron gran demanda, pues eran baratos y eficaces aunque muchos de ellos son extremadamente tóxicos. A finales del siglo XIX ya se conocían algunos métodos de control biológico de plagas, pero a los agricultores y a las autoridades agrícolas les pareció más fácil, rápido y económico seguir usando los plaguicidas sintéticos.

La tercera etapa en la historia de los plaguicidas se inicia a mediados de las década de 1920, en los Estados Unidos, con la síntesis y uso de los dinitroderivados. Aunque muchos plaguicidas orgánicos se sintetizaron en la década de 1930, y aun antes, su uso se extendió hasta después de 1940. Por ejemplo, a pesar de que el DDT se sintetizó por primera vez en el siglo pasado, sus propiedades insecticidas se reconocieron hasta 1939. Durante la segunda guerra mundial, el DDT se usó para el control de mosquitos y piojos. Después se empezó a utilizar ampliamente en la agricultura y para el control de otros insectos vectores de enfermedades.

A partir del aparente éxito del DDT; se desarrollaron y utilizaron varios insecticidas organoclorados de estructura química similar. Debido a que estos productos eran eficaces, baratos y fáciles de usar, se supuso que, con su ayuda, se podría liberar a la humanidad de todas las plagas que la aquejaban. Esta idea contribuyó a su amplísimo uso.

Los plaguicidas organofosforados fueron desarrollados a partir de las investigaciones sobre gases neurotóxicos que se llevaron a cabo en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial, en tanto que los ésteres carbámicos se descubrieron en 1947 y entraron al mercado años después. Aunque los primeros insecticidas piretroides se sintetizaron en la década de 1940 su desarrollo comercial no ocurrió de inmediato. Los herbicidas sintéticos entraron al mercado después de la Segunda Guerra Mundial.

En esta tercera etapa se han desarrollado un número muy elevado de plaguicidas sintéticos incluyendo fungicidas y rodenticidas. En ella han ocurrido numerosas intoxicaciones agudas individuales y masivas y se han advertido diversos problemas ambientales de importancia derivados del uso de estos xenobióticos; entre ellos, su acumulación progresiva en las cadenas tróficas (biomagnificación) y sus efectos nocivos, a corto y a largo plazo, para la estabilidad de los ecosistemas y los seres vivos incluyendo al hombre.

En los países en desarrollo, como México, hubo un retraso en la introducción de estos compuestos, sobre todo, por factores economicos. Estos, y otros factores han favorecido la entrada al mercado nacional de productos peligrosos u obsoletos y de tecnología para fabricarlos. Este retraso se refleja también en el hecho de que en muchos de estos países aun se trata de adoptar sistemas agrícolas del tipo "Revolución Verde", el cual no solo ha probado ya su ineficacia para solucionar los problemas, del hambre en el mundo sino que, además, ha causado innumerables problemas ambientales y de salud.

La mas reciente etapa en la historia de los plaguicidas esta caracterizada por la búsqueda de compuestos menos dañinos para la salud y el ambiente y de métodos diferentes de control de plagas, en particular, los que no usan plaguicidas sintéticos o los usan en cantidades mínimas, como en el manejo integrado de plagas.

En los países desarrollados se trata, cada vez más, de evitar el uso de plaguicidas persistentes o de elevada toxicidad y de sustituirlos por compuestos de menor estabilidad o toxicidad aguda, o bien, que imiten estructuras de productos naturales. Es notable en ellos el desarrollo de sistemas de manejo integrado de plagas, así como el énfasis en la "agricultura orgánica", es decir, en descontinuar totalmente el uso de plaguicidas sintéticos y otros agroquímicos.

En cambio, en los países en desarrollo estan sujetos a una variedad de presiones técnicas, económicas y políticas, las cuales propician que continúe el uso de plaguicidas "de primera generación", sin que se le dé todavía importancia suficiente a las consecuencias adversas para el ambiente y la salud que pueden derivar de dicho uso, sobre todo, en el largo plazo.

Clasificación de los Plaguicidas

Los plaguicidas pueden clasificarse de distintas formas, dependiendo por ejemplo, de su estructura química, objetivo del uso, modo de acción, persistencia o toxicidad.

Con base en su estructura química se clasifican en un gran numero de grupos, entre ellos: organoclorados, organofosforados, derivados del ácido carbámico, compuestos organomercuriales derivados del dinitrofenol, derivados clorados del ácido fenoxiacético, derivados de la urea, derivados triazínicos y piretroides.

De acuerdo con el objetivo de su uso, los plaguicidas se clasifican en compuestos: para el control de plagas (insecticidas, acaricidas, nematicidas, rodenticidas); para el control de enfermedades (fungicidas, protectores de semillas, bactericidas, micoplasmicidas, antisépticos); y para el control de malezas (herbicidas, alguicidas y defoliantes).

Si la persistencia se toma como base para la clasificación, los plaguicidas pueden ser: permanentes, persistentes, de persistencia moderada y no moderada.

Por ultimo, conforme a su modo de acción sobre las plagas que atacan, pueden ser sistemáticos y de contacto y, de acuerdo con su especificidad, selectivos y no selectivos.

En la Tabla 1 se resumen los diferentes tipos de clasificación antes mencionados y se señalan algunos ejemplos para cada caso.

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas.

Criterio	Clasificación	Ejemplos
Por su origen	Naturales Sintéticos	Nicotina, piretrinas, DDT, paration 2,4-D
Por el tipo de plaga que combaten	Insecticidas Herbicidas Funguicidas Molusquicidas Aracnicidas Rodenticidas Nematicidas	DDT, paration, cloropirifos, 2,4-D, paraquat, mancozeb, maneb, metaldehido, dimetoato, rotenolna, bromuro de metilo
Por su persistencia	Baja (0-12 semanas) Moderada (1-18 meses) Alta (hasta 20 años Permanentes (+ de 20 años)	Malatión Atrazina, 2,4-D DDT Arsenicales, mercuriales
Por su toxicidad aguda (según la DL50 para rata, vía oral)	Extremada Alta Moderada Ligera	Carbofurán, paration, metilico Endrín, disolfoton, endosulfán Carbarilo, bensulide Clorotalonil, mancoizeb
Por sus efectos	A corto plazo A mediano plazo A largo plazo	Paration, carbofurán Endosulfán DDT, lindano
Por su estructura quimica	Organoclorados Organofosforados Carbámicos Triazínicos Fenoxiacéticos Bipiridilicos Piretroides Ditiocarbámicos Inorgánicos Ftalimidicos Sulfonamidas Bencimidazoles	DDT, endosulfán, lindano Paration, malatión Carbarilo, carbofurán Ametrina 2,4-D Paraquat Permetrina, deltametrina Mancozeb, zineb Azufre, oxicloruro de cobre Captán Bensulide Benomilo

Plaguicidas y Criterios de Riesgo

Los plaguicidas son sustancias de amplio uso; por esto y por su carácter toxico, deben ser estudiados cuidadosamente para definir la magnitud y tipo de su impacto sobre el ambiente y la salud, su movimiento y transformaciones en el ambiente, su presencia en los tejidos vivos y otros puntos similares.

El Secretariado de las Naciones Unidas publicó la “Lista consolidada de productos cuyo uso y/o venta han sido prohibidos, retirados, severamente restringidos o que no han sido aprobados por los gobiernos” (UN, 1991), la cual contiene sustancias más tóxicas en el mercado. Los plaguicidas sintéticos representan más del 32% del total de los productos incluidos en esa lista.

En el mundo existen actualmente alrededor de 100,000 sustancias sintéticas de uso común. En consecuencia, es imposible obtener información suficiente sobre los efectos adversos de cada una de ellas. Por esto, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) ha tratado de llegar a un consenso acerca de los criterios que deben regir para considerar cuando una sustancia o grupo de sustancias son peligrosas para el ambiente y/

o la salud (UNEP, 1984). A estos se les conoce como criterios de riesgo y son: producción, distribución, y liberación en el ambiente; presencia de sustancias secundarias; persistencia y transformación; bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación; población expuesta; toxicidad y grado de exposición; efectos en el ambiente físico y químico. Enseguida se describen brevemente estos criterios y se discuten para el caso de los plaguicidas.

Producción, Distribución y Liberación en el Ambiente

Este criterio se basa en que:

a) A mayor producción de una sustancia, mayor es el riesgo de que cause un impacto global adverso. Para el caso de los plaguicidas, su producción mundial va en aumento y aumentan también los tipos de compuestos así como los fines para los que se usan. De acuerdo con la revisión de Henao *et al.* (1993), el uso de estos productos se incrementó, entre 1970 y 1985, de 1.5 a 3 millones de toneladas en todo el mundo. En muchos países, los sistemas de producción agrícola y de lucha contra los vectores de enfermedades dependen de estos productos de manera excesiva o exclusiva.

b) A mayor número y más amplia distribución geográfica de los centros de producción de una sustancia o grupo de sustancias peligrosas, mayor es el riesgo en el ámbito mundial. Para el caso de los plaguicidas, hay plantas productoras en un gran número de países y prácticamente todos cuentan con plantas formuladoras.

c) Cuanto mayor sea la fracción de una sustancia que se libere finalmente al medio, mayor será el riesgo. En el caso de los plaguicidas, aunque estos productos se utilizan también en áreas cerradas; la mayor cantidad se aplica deliberadamente en el campo o en los cuerpos acuáticos.

d) Entre mayor es el número de las fuentes de una sustancia y mas amplia su distribución, mayor es el riesgo global. Las fuentes de plaguicidas no se restringen a las fábricas productoras o formuladoras, sino que incluyen el transporte, la distribución y almacenamiento, así como la aplicación.

e) La posibilidad de un aumento importante en la producción y venta de estos productos. Los datos disponibles indican que el mercado de los plaguicidas aumenta continuamente y que cada vez se diversifican más sus usos. Henao *et al.* (1993), estiman que la producción mundial de plaguicidas se duplicará en los próximos 10 años.

Presencia de Sustancias Secundarias

Durante la producción industrial de una sustancia se pueden generar productos no deseados, isómeros, subproductos o impurezas que pueden ser, incluso mas tóxicos o peligrosos que la sustancia de interés (Albert, 1990). Los plaguicidas, como grupo, cumplen ampliamente con este criterio, ya que en algunos casos presentan impurezas muy peligrosas. Por otra parte, en general la formulación comercial de los plaguicidas incluye disolventes, coadyuvantes u otras substancias que pueden ser toxicas por si mismas. Al respecto, se puede predecir que es muy factible que haya sinergismo de los efectos adversos de los plaguicidas en presencia de dichos compuestos.

Persistencia y Transformación

Cuanto mas persistente sea un compuesto, mayor será el riesgo debido a su uso, ya que aumenta la posibilidad de que se movilice en el ambiente y de que interactué con los organismos antes de degradarse. Además, su misma persistencia prueba que resiste los mecanismos naturales de transformación y degradación.

La importancia de esta transformación en el ambiente radica en que muchos xenobióticos se pueden transformar en el, o en los seres vivos, para dar otras sustancias que sean mucho mas toxicas y/o más persistentes que las originales. Algunos grupos de plaguicidas, como los organoclorados y los organometálicos, cumplen con creces este criterio. Es importante recordar que, en general, las legislaciones no solo exigen que la persistencia y otros parámetros, como toxicidad, se establezcan para

el ingrediente activo de los plaguicidas, pero no para sus productos de transformación ambiental o biológica los que, como ya se dijo, pueden ser mas persistentes o más tóxicos que el plaguicida en si.

Bioconcentración y Biomagnificación

Bioconcentración es el proceso por el cual un organismo toma del medio sustancias nutritivas y las almacena en sus tejidos. Así, al estar un organismo por largos periodos en contacto con una o mas sustancias xenobióticas, estas se pueden bioacumular en el, esto es, aumentar su concentración en función del tiempo y afectar su fisiología, aunque la población no sufra un daño inmediato evidente. Biomagnificación es el proceso por el que algunas sustancias aumentan su concentración, de manera progresiva, a lo largo de las cadenas tróficas.

Dichos fenómenos, como se verá mas adelante, son característicos de algunos grupos de plaguicidas, como los organoclorados, e importantes, en especial, para los organismos de niveles tróficos elevados, como el hombre y las aves rapaces.

Población Expuesta

Si una sustancia esta dispersa por todo el planeta, la probabilidad de que parte de cualquier población esté expuesta a ella es elevada, lo que aumenta definitivamente los riesgos asociados con dicha sustancia. Cuanto mayor sea la población expuesta, mayor será el riesgo que presente la sustancia y más importante será su estudio y su control, ya que la magnitud de las consecuencias adversas también será elevada.

Una gran población está expuesta a los plaguicidas a causa de su trabajo; estimaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) indican que aproximadamente ocurren al año un millón de intoxicaciones, de las cuales el 70% son de tipo ocupacional (Henao *et al.,* 1993). Esto, en si, seria motivo suficiente para el estudio y control de estos productos; sin embargo, se supone que actualmente la gran mayoría –sino es que la totalidad- de la especie humana, está en contacto con algún tipo de plaguicida o derivado de estos, como ocurre, por ejemplo, a través de los residuos que se ingieren con los alimento. Considerando que la dieta de los seres humanos puede ser tan diversa en contenido como en origen geográfico, el control de la exposición a una sustancia cuyos residuos se encuentren en los alimentos es extremadamente difícil, si no es que imposible.

Toxicidad y Grado de Exposición

Para evaluar correctamente el riego derivado del contacto con una sustancia se requieren datos sobre: a) su presencia y distribuciones el ambiente, a partir de los cuales se pueda calcular el grado y el tiempo de la exposición del hombre y otros organismos a ella y b) la toxicidad de la sustancia hacia diversos organismos.

A muchos de los plaguicidas se les reconoce una elevada toxicidad aguda y hay, además, innumerables referencias sobre su toxicidad crónica, así como sobre sus efectos a largo plazo, perinatales y transgeneracionales.

Importancia de los Criterios de Riesgo

De esta revisión somera de las características de los plaguicidas y en el contexto de los criterios de riesgo aceptados internacionalmente se concluye que es prioritario el estudio y control de estas sustancias.

Es evidente que los gobiernos deben analizar cuidadosamente los criterios de riesgo para cada plaguicida antes de otorgarle el registro de uso o renovarlo. Existe información suficiente, tanto en las compañías productoras como en las agencia internacionales, para que la evaluación del riesgo de cada plaguicida sea relativamente fácil y no se justifica que se permita el uso de productos obsoletos o la importación de tecnología peligrosa que puedan significar un riesgo inadmisible para el ambiente o la salud de la población, ahora y en el futuro.

Características Fisicoquímicas y Procesos Relacionados

Como todos los contaminantes, cada plaguicida tiene propiedades que los distinguen de los demás, y determina como se comportará

el compuesto en el medio ambiente y cuales serán sus efectos sobres los organismos.

Presión de Vapor

La presión de vapor de un plaguicida determina su grado de volatilización, por lo que está relacionada con la movilidad atmosférica del compuesto (Madhun y Freed, 1990). Por ejemplo, un plaguicida líquido con una alta presión de vapor tiende a volatilizarse rápidamente. Los estudios en campo han demostrado que, inmediatamente después de la aplicación, los residuos de los plaguicidas sobre las plantas son generalmente menores para compuestos volátiles que cuando, en las mismas condiciones, se aplica la misma dosis de compuestos no volátiles. Es por ello que la presión de vapor permite calcular las perdidas del plaguicida hacia la atmósfera y corregir las fórmulas y formas de aplicación para un control efectivo de la plaga (Ritcey *et al*., 1981).

Solubilidad del Agua

Esta propiedad depende, en parte, de la polaridad o de las características eléctricas del compuesto. Si el plaguicida en cuestión se puede ionizar –si es un ácido, una base o una sal- la solubilidad tiende a ser mayor que la de uno menos polar como un organoclorado, un organofosforado o un carbamato. Por tal motivo, los compuestos de baja polaridad tienden a concentrarse tanto en la interfase aire-agua como en la superficie de las partículas coloidales de esta última. Esta característica marca la tendencia de algunos plaguicidas para escapar del agua hacia otro liquido inmiscible, como un disolvente no polar o hacia los organismos acuáticos. De esta relación se parte para calcular el coeficiente de partición, cuya medida refleja como se distribuye un agente químico entre un estado acuoso o hidrofílico o uno lipofílico.

Coeficiente de Partición

Este es un buen índice de la posible adsorción del compuesto por la materia orgánica y los sedimentos en la columna de agua. La concentración de un plaguicida en agua libre de sedimentos puede resultar mayor que si esta presenta una gran cantidad de arcillas (Madhun y Freed, 1990). Debido a la tendencia de las partículas a precipitarse, los fondos de los cuerpos de agua son considerados como un sustrato ideal para determinar los niveles de concentración de estos contaminantes. Por esta razón, los organismos con hábitos bentónicos (ligados al fondo) pueden recibir un mayor impacto.

Por otra parte, el coeficiente de partición también determina la facilidad con la que un plaguicida, particularmente uno no polar o no ionizable, pueda se acumulado por un organismo. Esto último se relaciona con la presencia de material lipofílico en los organismos y, como se verá en los siguientes párrafos, es uno de los fenómenos más importantes en la ecotoxicología de estas sustancias.

Bioconcentración y Biomagnificación

En términos generales, estos fenómenos ocurren cuando un agente químico logra atravesar las barreras fisiológicas y es almacenado en los depósitos del organismo (Fig.1). El factor de bioconcentración (FBC) esta determinado por la solubilidad del compuesto y por su coeficiente de partición. A mayor solubilidad en agua, el plaguicida puede ser excretado fácilmente y el FBC es menor. Por el contrario, a valores altos de coeficiente de partición, el FBC aumenta.

Si el coeficiente de partición es bajo y la degradación del compuesto alta, este puede eliminarse hasta una concentración cercana al nivel de equilibrio. Si la tasa de excreción o el metabolismo son bajos o si la sustancia es mas soluble en grasa y es fuertemente adsorbida por los constituyentes del cuerpo, la concentración final en el organismo puede ser mas alta que la concentración promedio del medio acuoso en el cual se encuentra el organismo; este proceso se llama *bioconcentración* y depende, sobre todo, de la naturaleza química del compuesto, de la cantidad que está en contacto con el organismo y de la velocidad de absorción y excreción del producto en cada organismo (Tulp y Hutzinger, 1978; Chiou, 1985).

Por otro lado, un organismo de un alto nivel trófico puede acumular una concentración

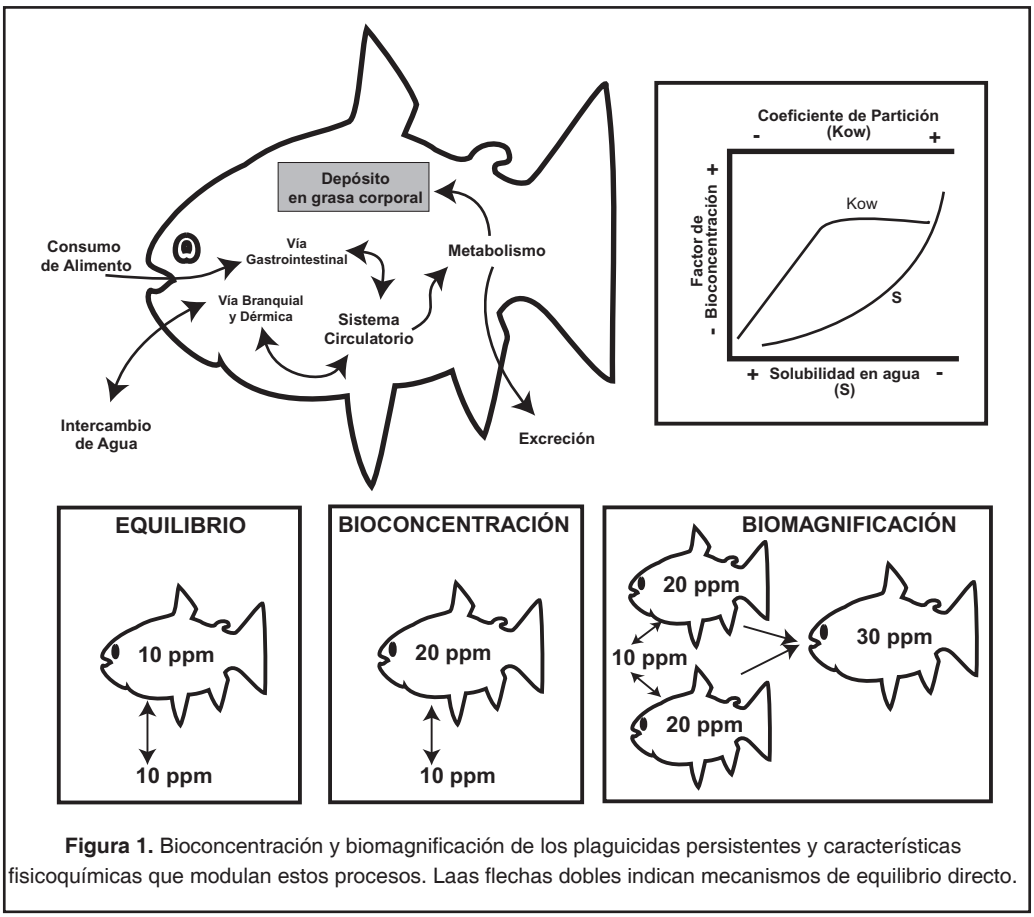


Figura 1. Bioconcentración y biomagnificación de los plaguicidas persistentes y características fisicoquímicas que modulan estos procesos. Laas flechas dobles indican mecanismos de equilibrio directo.

mayor que la del medio o la del alimento del organismo que forma la base de la cadena alimentaria. Este proceso de aumento en la concentración del contaminante a lo largo de la cadena trófica es llamado biomagnificación y, al igual que la bioconcentración esta relacionado con el coeficiente de partición del contaminante (Connell, 1988 y 1990; Madhun y Freed, 1990).

Se ha comprobado que altos valores de FBC corresponden a altos valores de toxicidad (Kanazawa, 1981). Por esta razón el fenómeno de bioconcentración es uno de los problemas mas importantes que se presentan en los organismos acuáticos expuestos a plaguicidas persistentes.

En síntesis, puede decirse que la presión de vapor, la solubilidad en agua y el coeficiente de partición están relacionados con la movilidad de los plaguicidas de los plaguicidas en el ambiente, con su grado de adsorción por la materia orgánica y los sedimentos, y con su asimilación y su potencial de bioconcentración y biomagnificación.

Desarrollo de Resistencia

La exposición repetida de un organismo a un plaguicida en particular, puede dar como resultado que este se vuelva resistente a dicho compuesto químico. La resistencia puede desarrollarse mediante diversos mecanismos; el mas común es la capacidad bioquímica adquirida por el organismo-plaga para transformar el plaguicida en un producto que no le sea toxico.

Así, los individuos sobrevivientes de una generación, transmiten las características de resistencia a sus descendientes. Este fenómeno ha sido demostrado en muchas especies de animales y se debe a la capacidad de los organismos-plaga para desarrollar líneas genéticas que pueden sobrevivir cuando son expuestas a dosis a las que eran susceptibles las generaciones anteriores (Tabla 2).

Tabla 2. Especies resistentes a diversos insecticidas (1970-1980). Según Dover y Croft, (1984).

Grupos	1970	1980
DDT	98	229
Ciclodiénicos	140	269
Organofosforados	54	200
Carbamatos	3	51
Piretroides	3	22
Fumigantes	3	17
Otros	12	41

De acuerdo con el PNUMA (UNEP, 1987), para 1965 se conocían 182 especies de artrópodos resistentes a diversos compuestos; este numero se incrementó a 364 una década después y creció a 432 en 1980. De las especies de insectos recientes a los plaguicidas, identificadas hasta 1980, 59% pertenecen a plagas agrícolas, 38% transmisores de enfermedades del hombre y 3% organismos benéficos (Henao et al, 1993).

A menudo, los insectos que desarrollan resistencia a un plaguicida también son inmunes a otros no relacionados con el; a esto se le llama resistencia cruzada.

Una de las consecuencias del desarrollo de especies resistentes es que, generalmente, los usuarios recuren a mayores dosis de aplicación al uso de mezclas de compuestos para enfrentar el problema; con consecuencias adversas para el ambiente (Henao *et al.*, 1993).

Efectos Ambientales

Los efectos indeseables de los plaguicidas sobre el ambiente se pueden agrupar en los que ocurren: a corto plazo en el ambiente cercano, y a largo plazo en el ambiente lejano. A continuación se discute cada grupo brevemente.

Efectos a Corto Plazo en el Ambiente Cercano

Entre estos se encuentran, por un lado, la contaminación inmediata del ambiente abiótico (suelo, aguas superficiales y subterráneas y aire) y, por otro lado, la muerte de organismos sensibles a los que no se deseaba afectar con la aplicación de plaguicidas, como los enemigos naturales de las plagas o los insectos benéficos. A corto plazo, los plaguicidas afectan momentáneamente el equilibrio fisiológico de todos los organismos expuestos, incluidos los seres humanos.

Este grupo de efectos incluye las mortandades de aves y peces, frecuentemente en muchas regiones agrícolas que pueden, inclusive, llegar a afectar la diversidad biológica de la zona (Pimentel *et al.,* 1980). En este grupo es de esperar especial interés el impacto adverso sobre los organismos que se encuentran en la base de las redes tróficas, como el plancton, las bacterias nitrificantes y los microorganismos del suelo.

Efectos a Largo Plazo en el Ambiente Cercano

Cuando los plaguicidas son persistentes o permanentes y se utilizan con frecuencia, con cada aplicación se agregan al ambiente nuevos contaminantes que requerirán años para degradarse. Así, aunque el producto deje de usarse en un lugar determinado, los suelos, los sedimentos y los mantos freáticos, quedan contaminados por muchos años y requerirán que se tomen medidas drásticas para regresarlos a su estado original que, en los países en desarrollo, no siempre son costeables o factibles.

Otro efecto que ocurre a mediano y largo plazo en el ambiente cercano es el desarrollo de resistencia en los organismos de la plaga y la aparición de nuevas plagas (plagas emergentes) o de plagas secundarias.

La aparición de especies resistentes y las alteraciones ecológicas y agronómicas resultantes causan cambios en el uso del suelo, y de esto, surgen problemas adicionales. Uno de los más importantes, por sus repercusiones a largo plazo, es la exposición indirecta de la población a los plaguicidas por la ingestión continua de alimentos contaminados con sus residuos, por ejemplo, cuando se establecen cuencas lecheras o productoras de alimentos para animales en regiones en las que previamente se

han usado plaguicidas permanentes o persistentes.

Este cambio en los usos del suelo acelera la transferencia de los residuos de plaguicidas a los eslabones superiores de la cadena trófica; no es posible predecir los efectos adversos que puedan presentarse a largo plazo en la población que consume los alimentos así contaminados.

También puede ocurrir una contaminación irreversible de los suelos y los mantos freáticos, lo que es de importancia en las zonas en donde el agua para consumo humano se obtiene principalmente de pozos.

Efectos adicionales son la reducción de la diversidad biológica, así como la bioacumulación y la biomagnificación de los residuos de los plaguicidas persistentes, por las cuales estos productos llegan a los eslabones superiores de la cadena trófica y se concentran en ellos, contaminando a los alimentos y, eventualmente, a los seres humanos. La mayoría de estos efectos están asociados con la persistencia de los plaguicidas.

Efectos a Largo Plazo en el Ambiente Lejano

Estos requieren que el plaguicida mismo, alguno de sus productos de transformación o de sus contaminantes, sean persistentes. Tal es el caso de los plaguicidas organoclorados, los cuales son muy persistentes, lo que les permite movilizarse en el ambiente, llegar a sitios remotos al de su uso inicial y causar alteraciones en organismos que no se deseaba afectar.

Entre estos efectos está la presencia de plaguicidas en las zonas polares -en donde no se usan-, su biomagnificación a través de las redes tróficas, la extinción de especies y, naturalmente, su presencia en los alimentos, sobre todo de origen animal (McEwen y Stephenson, 1979; Albert, 1990). En este grupo de efectos también debe incluirse la presencia de residuos de plaguicidas en tejidos humanos y en la leche materna (IPCS, 1979; Albert, 1981). Estos problemas han justificado la sustitución de los productos persistentes por otros no persistentes y han causado que el uso de plaguicidas permanentes, como los organomercuriales, se hayan descontinuado prácticamente en todo el mundo.

Los Plaguicidas en el Contexto de la Zona Costera

Fuentes de Plaguicidas

Las descargas urbanas e industriales, tanto continuas como ocasionales, son fuentes de plaguicidas para la zona costera. Sin embargo, las actividades agrícolas y las campañas de salud son el principal origen de estos compuestos debido a la amplitud de usos y al manejo de grandes volúmenes. El volumen de los contaminantes que generan estas dos actividades está en función del tipo de plaga, del cultivo o vector, y de las condiciones climáticas imperantes. Estas variables determinan la tasa y frecuencia de aplicación de los plaguicidas y, de manera directa, el grado de peligro que representa la fuente para el medio.

Las tasas de aplicación de los plaguicidas están determinadas por el número de especies que se desea controlar, la resistencia relativa de estas a los compuestos utilizados y la cantidad de generaciones que presenten por año (Martín, 1973), así como por la persistencia de la actividad biológica del ingrediente activo (Plapp, 1981). De esta manera, el volumen de uso de un plaguicida, puede variar desde unos gramos por hectárea, como en el caso de algunos piretroides, hasta varios kilogramos por hectárea como ocurre con algunos herbicidas e insecticidas.

Dado que la respuesta de una plaga a un determinada calidad de plaguicida es logarítmica, una dosis de aplicación 10 veces más alta elimina solamente el doble de organismos, por lo que se requiere de grandes cantidades del compuesto para la eliminación total de una población. Esta relación tiene graves implicaciones para el medio en algunos cultivos, como frutales y hortalizas, ya que estos requieren de la eliminación de gran parte de las plagas con el fin de obtener productos de mejor apariencia que cumplan con criterios estéticos.

La frecuencia de aplicación de los plaguicidas presenta también marcadas variaciones, en función del tipo de plaga y del cultivo o vector. Por ejemplo, en el caso de las hortalizas y el cultivo del algodón, se requiere de múltiples aplicaciones de distintos compuestos para controlar a los diferentes insectos que los atacan. De igual forma, para el control de áreas con paludismo hiperendémico se requiere de hasta tres aplicaciones anuales para mantener niveles adecuados de morbilidad. En el otro extremo se puede mencionar al control de langosta y diferentes tipos de insectos saltadores, en donde con una o dos aplicaciones cada cierto número de años pueden obtenerse los resultados deseados (Green *et al.,* 1977). Como ejemplo intermedio se pueden mencionar las aplicaciones anuales de herbicidas para un control efectivo de malas hierbas (Madhun y Freed, 1990).

Como ya se mencionó, un problema que resulta de las aplicaciones frecuentes es el desarrollo de resistencia al plaguicida por parte de los organismos o la sustitución de especies susceptibles por otras más tolerantes (Georghiou y Mellón, 1983), lo que trae como consecuencia que se deba utilizar mayores cantidades de plaguicidas para obtener resultados de control similares.

Mecanismos de Degradación y Transporte

Las vías por las cuales un plaguicida se distribuye en el ambiente son bien conocidas, lo que no se conoce muy bien son las cantidades que se distribuyen por cada vía. Esto depende de las propiedades fisicoquímicas del compuesto y de las condiciones ambientales específicas. La figura 2 muestra, de manera conceptual, la interacción de los diferentes mecanismos de transporte y degradación de los plaguicidas en la zona costera. A continuación se describen estos mecanismos y sus principales factores condicionantes.

Degradación Biótica y Abiótica

Una vez que los plaguicidas han sido liberados en el ambiente, sufren varias reacciones físicas, químicas y biológicas que los transforman en otros compuestos. Generalmente resulta difícil determinar cuando un plaguicida se encuentra bajo una transformación biótica o abiótica, ya que en muchos casos ambos procesos ocurren de manera simultánea.

Las transformaciones abióticas tienen un importante papel en el destino final de los plaguicidas en el ambiente. Aún en medios de intensa actividad biológica, como el suelo, las transformaciones abióticas pueden llegar a dominar el comportamiento de estos compuestos (Wolfe *et al.,* 1980 y 1990; Wolfe, 1992).

La luz solar es una de las fuerzas primarias que provocan la degradación de plaguicidas de los diferentes compartimentos. La fotólisis, tanto en el suelo como en el agua, es el proceso en el cual la luz visible o la ultravioleta causan la transformación de estos contaminantes a otras sustancias y se inicia la ruta hacia la mineralización.

Otras reacciones abióticas de los plaguicidas que ocurren en el agua y los sedimentos son la hidrólisis y las reacciones de oxidación y reducción. Los parámetros fisicoquímicos que condicionan la reactividad de los plaguicidas en estos substratos son el pH, la temperatura, las sustancias orgánicas disueltas y particuladas, la presencia de ciertos iones metálicos y el estado de reducción de la columna de agua. (Madhun y Freed, 1990; Wolfe *et al*., 1990). Las transformaciones abióticas no siempre reducen la actividad biocida de los compuestos. Además, los productos de ciertas transformaciones pueden ser más tóxicos que el plaguicida original.

Por otro lado, la degradación biótica de los plaguicidas se efectúa principalmente por la enorme cantidad y diversidad de microorganismos del suelo y del agua; se calcula que, tan sólo en el suelo, la cantidad de células activas puede ser de 10^{12} por gramo de sustrato (Vasilyeva *et al.,* 1992). Esta degradación ocurre por medio de diversos mecanismos y tiende a reducir la persistencia y toxicidad de los plaguicidas (Tabla 3). Sin embargo, al igual que en las reacciones abióticas, el resultado de tal degradación es un compuesto de estructura diferente, que no siempre es menos tóxico ni menos estable que el que le dio origen.

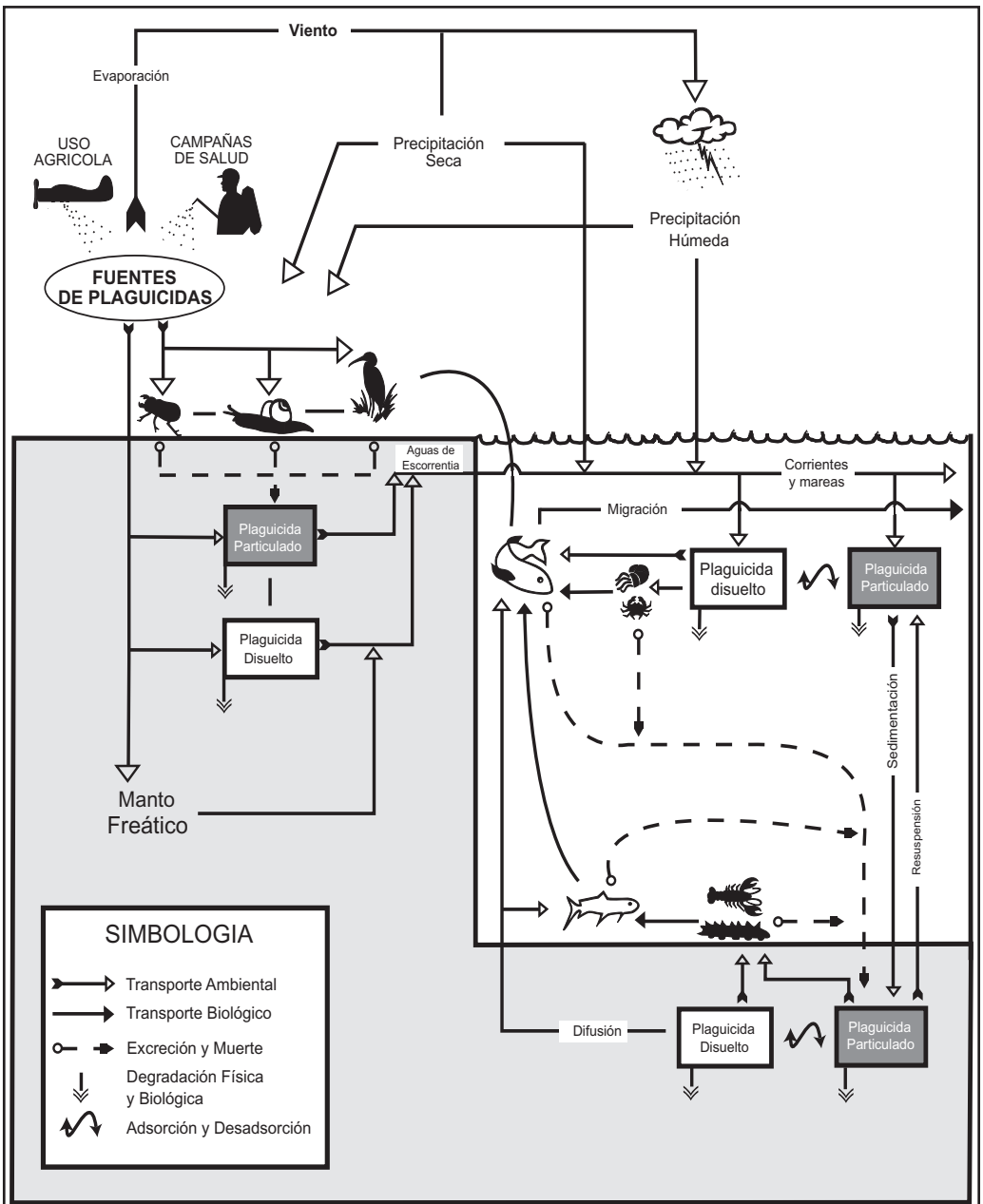


Figura 2. Diagrama simplificado de los mecanismos de degradación y transporte de los plaguicidas en la zona costera. Las flechas sencillas indican el sentido del transporte; las flechas dobles indican mecanismos de equilibrio directo.

Transporte Ambiental

Desde el momento en que entran al ambiente, los plaguicidas quedan expuestos a los diferentes flujos de energía, y los movimientos del aire y el agua, que actúan como mecanismos de transporte hacia otros sitios. Las rutas de estos contaminantes pueden ser cíclicas y, sobre todo en el nivel de meso y macroescala, están condicionadas por los factores ecológicos y climáticos, en tanto que, en la microescala, sus propiedades fisicoquímicas como presión de vapor, solubilidad en agua y coeficiente de partición son determinantes para su transporte y disponibilidad (Gillette *et al.,* 1974; Kenaga, 1975; Torence y Fosbraey, 1982).

Tabla 3. Transformaciones biológicas comunes en los ambientes acuáticos-terrestres (Según Schnoor, 1992).

Oxidación	$RCH_3 \rightarrow RCH_2OH$
Desalquilación oxidativa	$ROCH_3 \rightarrow ROH+HCHO$
Descarboxilación	$RCOOH \rightarrow R\text{-}H+C0_2$
Hidroxilación de anillos aromáticos	$Ar \rightarrow ArOH$
Ruptura de anillos	$Ar(OH)_2 \rightarrow CHOCHCHCHCOHCOOH$
β-oxidación	$CH_3CH_2CH_3COOH \rightarrow CH_3COOH+CH_3COOH$
Epoxidación	$R_2C=CR_2 \rightarrow R_2C\text{-}CR_2$ (O)
Oxidación de azufre	$R_2S \rightarrow R_2SO$
Oxidación de aminas	$RNH_2 \rightarrow RN0_2$
Deshalogenación hidrolítica	$RCHClCH_3 \rightarrow RCHOCH_3+Cl'$
Deshalogenación reductiva	$RCCl_2R \rightarrow RCHClR+Cl'$
Deshidrohalogenación	$RCH_2CHClCH_3 \rightarrow RHC=CHCH_3$

Una de las vías principales por la que los plaguicidas son desplazados fuera de las áreas en donde son aplicados, es la atmósfera. Se calcula que entre el 40 y el 80 del volumen que se aplica se pierde por volatilización (Plimmer, 1992). Dependiendo de las condiciones ambientales, diferentes proporciones de estos compuestos se depositan en otras áreas terrestres, o directamente en los cuerpos acuáticos. Esto puede ocurrir por precipitación seca o húmeda, cuando dichos contaminantes son precipitados por la lluvia.

Los plaguicidas que se aplican directamente al suelo para el control de plagas, junto con los que son acarreados de otras regiones por el viento, conforman el compartimento terrestre de estos contaminantes. Dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas y de las características del medio, los plaguicidas pueden estar en forma particulada o disuelta. La pérdida por percolación a partir de este compartimento se calcula en 1% (Plimmer, 1992.); parte de esta proporción puede reincorporarse a la superficie cuando el manto freático intersecta la superficie de manera natural, o cuando el agua se extrae para uso humano.

A partir del compartimento terrestre, los plaguicidas pueden ser transportados por las aguas de escorrentía, en solución o suspensión, o bien, ligados a la materia orgánica y a los sedimentos que son arrastrados por la misma escorrentía. De esta manera, los plaguicidas presentes en la cuenca de drenaje de una laguna costera pueden llegar hasta ella sin necesidad de ser vertidos en los cauces principales (Benítez *et al.,* 1991).

Al llegar a las aguas costeras, los plaguicidas se distribuyen en dos compartimentos: la columna de agua y los sedimentos del fondo. Uno de los factores que contribuyen a esta separación es el fenómeno conocido como trampa de nutrientes. Tal evento se produce durante la mezcla del agua dulce y marina, lo que provoca la floculación y sedimentación de la materia orgánica, los nutrientes y los elementos traza provenientes de los ríos. De esta manera, los plaguicidas ligados a estos elementos se precipitan y pasan al compartimento del fondo.

Tanto en la columna de agua, como en los sedimentos, los plaguicidas pueden estar disueltos o en forma particulada. Y esta forma son tomados por los organismos a través de sus agallas y piel durante la respiración y oralmente con los alimentos. Algunos compuestos son entonces distribuidos a través de varios órganos del cuerpo, biotransformados y parcialmente excretados. Mediante estos mecanismos de excreción, o por la muerte de los organismos, los plaguicidas se incorporan a los sedimentos del fondo, de donde pueden ser re-

suspendidos por los movimientos de la columna de agua.

Los plaguicidas disueltos y particulados de la columna de agua pueden ser acarreados a grandes distancias por las corrientes y mareas. Asimismo, los organismos que acumulan estas sustancias en sus tejidos, pueden transportarlas a otras regiones durante sus desplazamientos migratorios.

Efectos sobre el Ambiente Biótico

Niveles de Impacto

De acuerdo con lo propuesto por McDowell *et al.* (1988), la respuesta de los organismos a los plaguicidas puede manifestarse en cuatro niveles de organización biológica: 1) bioquímico y celular; 2) sistémico, 3) poblacional y 4) de comunidad. En cada caso, la respuesta inicial ante la presencia de plaguicidas es el desencadenamiento de mecanismos para reducir o resistir el impacto del contaminante.

Ejemplos de estos mecanismos son los procesos de biotransformación (en el nivel bioquímico) o la aparición de formas resistentes (en el nivel de poblaciones). Dichos procesos pueden contrarrestar la capacidad dañina del compuesto, a menos que la concentración del contaminante rebase el umbral del sistema y este último sea completamente superado por el efecto perturbador.

No todas las respuestas tienden a causar una degeneración del siguiente nivel de organización y, sólo cuando los mecanismos de compensación o adaptación en un nivel empiezan a fallar, comienzan a aparecer los efectos deletéreos en el siguiente nivel. A continuación se dan ejemplos de los efectos adversos de los plaguicidas en los diferentes niveles de organización:

Bioquímico y Celular

Incluye efectos tales como la bioconcentración en órganos específicos, sobre todo, hígado, riñones y sistema nervioso; la inhibición de la madurez sexual; la inhibición enzimática de la síntesis protéica y de la actividad cerebral (Miyamoto, 1976; Johnson y Finley, 1980; IPCS, 1986a, b y c; Jett, 1986).

Sistémico

Incluye todas las respuestas del organismo completo. Uno de los impactos extremos de los plaguicidas en este nivel es la muerte del organismo. Aparte de la exposición letal directa, han sido reportados efectos subletales para la mayoría de las especies de organismos. Dependiendo del tipo de organismo de que se trate, la exposición a concentraciones subletales de plaguicidas puede causar cambios genéticos, fisiológicos y conductuales.

Entre estos efectos se pueden mencionar el incremento a la tolerancia o resistencia (Collins, 1985; Milio, 1987), el deterioro en la reproducción (Nimmo *et al.,* 1981; Henny *et al.,* 1983), la reducción o inhibición del crecimiento (Nimmo *et al*., 1981) y la generación de deformidades en la columna vertebral (Mayer *et al*., 1977). Otros efectos reportados son la pérdida de peso corporal (Grue *et al*., 1982), la inhibición en la eclosión de huevos (Goodman *et al*., 1979; King *et al*., 1984), el adelgazamiento de cascarones y la mortalidad embrionaria (Mendenhall *et al*., 1983), la alteración de los hábitos alimenticios y la respuesta de evasión (Madhun y Freed, 1990).

Poblacional

Los plaguicidas pueden causar diversas alteraciones en este nivel, entre ellas la disminución de la tasa de natalidad y de crecimiento, el incremento de la tasa de mortalidad y los cambios en la estructura de edades y en el reclutamiento (Nimmo *et al*., 1981; IPCS, 1986a y b; McDowell *et al.,* 1988).

El impacto adverso de los plaguicidas en este nivel es de gran trascendencia económica y social, ya que numerosas poblaciones de organismos acuáticos son la base de importantes pesquerías. De acuerdo con Pimentel *et al*. (1992), en los Estados Unidos, las pérdidas económicas derivadas de la mortandad de peces por plaguicidas se estiman entre 10 y 24 millones de dólares anuales. Sin embargo, dicho impacto no siempre es obvio y, frecuentemente, tiene un carácter insidioso. La mayoría de los compuestos causa impactos más serios de lo que aparenta, por ejemplo, cambios a me-

diano y largo plazo en el potencial productivo más que efectos de toxicidad aguda.

De Comunidad

Algunas generalizaciones sobre los efectos de los plaguicidas en este nivel pueden mencionarse a partir de lo señalado por Bourdeau y Treshow (1978) para los contaminantes en general:

a) Las exposiciones accidentales agudas provocan un retroceso de la sucesión natural a un estado previo. Este retroceso puede ir acompañado por una disminución de la diversidad. La resistencia a estas perturbaciones no está relacionada con el grado de complejidad de los ecosistemas. De hecho, los ecosistemas simples, especialmente aquellos que se desarrollan en ambientes de estrés, pueden ser más capaces de resistir una perturbación de este tipo. b) La exposición crónica puede causar modificaciones graduales en la estructura de los ecosistemas. Las especies son reemplazadas por otras que pueden sobrevivirá las nuevas condiciones imperantes, con la consecuente alteración de la fisonomía y la biocenosis. Las relaciones tróficas pueden verse alteradas, así como la productividad del ecosistema en general.

Factores Condicionantes

La naturaleza y magnitud del impacto de los plaguicidas sobre el ambiente están influenciadas por diferentes factores entre los que se encuentran: las características del compuesto y del ambiente; los aspectos tróficos y la naturaleza del hábitat afectado; la edad del organismo. A continuación se describen brevemente estos factores.

Características del Compuesto y del Ambiente

Dos características de los plaguicidas que determinan su impacto sobre el ambiente son la toxicidad y la persistencia. El grado y tipo de toxicidad de un compuesto determinará el riesgo de muerte de los organismos o la magnitud de los efectos subletales, dependiendo de la intensidad, frecuencia y duración de la exposición. Por su parte, la persistencia definirá su permanencia en el medio sin menoscabo de su poder tóxico. Ambas propiedades son específicas para cada compuesto y varían grandemente entre las diferentes clases de plaguicidas (Tabla 4).

Entre los factores ambientales más importantes que determinan el grado de impacto de los plaguicidas están la temperatura, el grado de salinidad y la composición química del sistema

Tabla 4. Toxicidad (CL_{50}) y persistencia (vida media) de algunos plaguicidas.

Plaguicida	CL_{50} (mg/l)	VM (semanas)
DDT	0.004	489
Lindano	0.86	84
Paration etílico	1.350	12
Malatión	0.080	1-2
Clorpirifós	0.051	1
Carbarilo	1.900	1
2,4-D	110.000	1-25
Permetrina	0.005	4
Diazinon	0.090	12

CL_5o = Concentración a la que se muere el 50% de la población de un organismo experimentalmente expuesto a un contaminante. Los datos corresponden al pez *Oncorhynchus mykiss.*
(Según WHO/FAO, 1975; Mayer, 1987; Mayer y Ellersieck, 1986.

**VM = Vida media del plaguicida en agua (Según US-FDA, 1981; Wullis y McDowell, 1982; Singh *et al.,* 1991; Muir, 1991 Pait *et al.*, 1992).

acuático (NOAA/OAR, 1989; Schnoor, 1992). Estas variables no sólo modifican las propiedades toxicológicas de los plaguicidas, si no que, además, cuando presentan valores extremos, pueden ser un factor de estrés que haga a los organismos más susceptibles al impacto de los contaminantes.

Factores Tróficos y Naturaleza del Hábitat

Entre los factores tróficos que determinan el grado de impacto de los plaguicidas están el nivel que ocupa el organismo afectado en cadena alimentaria; por ejemplo, la muerte de los organismos que forman el plancton afecta la base de las redes tróficas acuáticas, por lo que el impacto ecológico es mayor. Asimismo, la eliminación de la vegetación natural por efecto de algunos defoliantes reduce la diversidad de especies y disminuye la principal fuente de energía del ecosistema, lo que altera la base de las principales cadenas alimentarias.

Algunas comunidades como manglares, pastos de pantano y pastos marinos, son hábitats críticos para infinidad de organismos, es decir, son indispensables para el desarrollo de ciertas etapas biológicas (Lara-Domínguez *et al*., 1991). Además, en estos ecosistemas existe una estructura trófica muy compleja, en la cual muchos de los organismos que la componen viven cerca del límite de sus intervalos de tolerancia, lo que los hace particularmente sensibles ante cualquier interferencia humana (Odum, 1970).

Edad del Organismo

La susceptibilidad de los organismos a los plaguicidas varía a lo largo de su ciclo de vida. En términos generales, los primeros estadios larvarios y juveniles son más sensibles a la acción tóxica de estos compuestos que los adultos de la misma especie. Esto se ha comprobado en cangrejos (*Cáncer magister*), peces (IPCS, 1984) y aves silvestres (*Anas platyrhynchos* y *Couturnix couturnix japonica*) (Hill y Camardese, 1982; Hudson *et al.,* 1972). Sin embargo, no siempre los organismos más jóvenes son los más susceptibles, por ejemplo Hudson *et al.* (1972) encontraron que las aves juveniles sólo eran más sensibles que los adultas, para seis de los 14 plaguicidas utilizados en el experimento.

Conclusiones

Como se ha visto a lo largo de este capítulo, los plaguicidas incluyen una gran variedad de compuestos que son utilizados muy ampliamente para el control de diversos organismos-plaga. Debido a que la acción de estos contaminantes no es selectiva, su aplicación indiscriminada puede causar serios impactos sobre el ambiente.

A causa de su alta producción, distribución y liberación en el ambiente; la presencia de sustancias secundarias; su persistencia, transformación, capacidad de bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación; la población expuesta; su toxicidad y efectos adversos en el ambiente, una gran cantidad de plaguicidas están incluidos en la lista de sustancias químicas peligrosas y fenómenos de importancia global para el ambiente, que ha sido elaborada por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).

En función de sus propiedades fisicoquímicas, los plaguicidas pueden ingresar a los ambientes acuáticos costeros a través de numerosas rutas, entre las que destacan las aguas de escorrentía y la precipitación atmosférica.

La presencia de residuos de plaguicidas en el medio acuático es un problema real que amenaza la estabilidad de estos ecosistemas. Como lo demuestran numerosos trabajos científicos en todo el mundo.

Uno de los impactos extremos de estos contaminantes es la muerte de numerosas especies de importancia ecológica y comercial. Sin embargo, los problemas que causan los plaguicidas no siempre se manifiestan con mortandades masivas de organismos; los impactos más frecuentes - y más graves - son de tipo crónico y subletal, como resultado de la exposición a bajos niveles de concentración de estas sustancias. Estos impactos negativos ocurren en diferentes niveles de organización, desde el nivel celular hasta el de comunidad, y afectan las diferentes partes de la cadena tróficas, desde los niveles más bajos como el

plancton, hasta el tope de la cadena como los peces, las aves y los seres humanos.

Los efectos subletales son especialmente difíciles de detectar y de atribuir a una sola causa. Finalmente, es necesario considerar no sólo el efecto del compuesto individual, sino también sus interacciones con otros que actúan simultáneamente sobre los organismos, es decir, su potencial de sinergismo, ya que éste es el escenario de exposición más usual.

Literatura Citada

Albert, L., 1981. La presencia de residuos de plaguicidas organoclorados en leche materna y el riesgo para la salud. *Bol. of. Sanit. Panam.,* 91(1):15-29

Albert, L., 1990. Environmental contaminants in Mexican food, p. 541-577. *In:* J.O. Nriagu and M.S. Simons. Food Contaminations from Environmental Sources. Advances in Environmental Sicence and Technology. John Wiley and Sons, New York.

Albert, L., (Coord.) 1990. Los Plaguicidas, el Ambiente y la Salud. Centro de Ecodesarrollo. México, 331 p.

Benítez, J., J. Rojas y D. Zarate, 1991. Hydrological basin criteria applied to pollution and environmental impacts on the coastal zone. *Jaina,* 2(1): 8.

Bourdeau, P. y M. Treshow, 1978. Ecosystem response to pollution, p. 313-330. *In*: G.C. Butier (Ed.). Principies of Ecotoxicology. John Wiley and Sons, Toronto.

Chiou, C., 1985. Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlation with fish bioconcentration factor. *Environ. Sci. Technol.,* 19:57-62

Collins, P. 1985. Resistance to grain protectants in field populations in sawtoothed grain beetle in Southern Queensland. *Aust. J. Exp. Agrie.*, 25:683-686.

Connell, D., 1988. Bioaccumulation behavior of persistent organic chemicals with aquatic organisms. *Rev. Environm. Contam. Toxicol.* ,101:117-154.

Connell, D., (Ed.), 1990. Bioaccumulation of Xenobiotic Compounds. CRC Press, Inc. Boca Ratón, Florida. 219 p.

Dover, M. y B. Croft, 1984. Getting though: public policy and the management of pesticide resistance. WRI, Washington, D.C.

Georghiou, G., y R. Mellón, 1983. Resistance in time and space. p. 1-46. *In:* G. Georghiou and T. Saito (Eds.) Pest Resistance to Pesticides: Challenges and Prospects. Plenum Press, New York. 550 p.

Gillet, J. J. Hill, A. Jarvinen y W. Schoor, 1974. A conceptual model for the movement of pesticides through the environment. US-EPA, EPA-660/3-74-024. U.S. Gov. Print. Office. Washington, D. C. 150 p.

Goodman, L., D. Hansen, D. Coppage, J. Moure y E. Mathews, 1979. Diazinon: Chronic toxicity to, and brain acetylcholinesterase inhibition in the sheepshead minnow (*Cyprinodon varíegatus*). *Trans. Am. Fish. Soc.,* 108:479-488

Green, M., G. Hartiey y T. West, 1977. Chemicals for Crop Protection and Pest Control. Pergamon Press, Oxford, U.K.

Grue, C., G. Powell, y M. Mchesney, 1982. Care of nestiing by wiid female starlings exposed to an organophosphate pesticide. *J. Appl. Ecol.,* 19:327-335

Henao, S., J. Finkelman, L. A. Albert, y H.W. de Koning, 1993. Pesticides and Health in the Americas. División of Health and Environment PAHO/WHO Environmental Series No. 12, Washington D.C. 109p.

Hill, E., y M. Camardese, 1982. Subacute toxicity testing with young birds: Response in relation to age and interest variability of LC_{50} estímates. p. 41-65. *In:* D. Lamb and E. Kenaga (Eds.) Avian and Mammalian Wiidlife Toxicology. Second conference ASTMSTP. Am. Soc.Test. Material, Philadelphia. 757 p.

Hudson, R., R. Tuckery, M. Haegele, 1972. Effect of age on sensitivity: Acute oral toxicity of 14 pesticides to mallard ducks of several ages. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 22:556-561.

IPCS, 1979. DDT and its derivatives. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Gritería 9. Ginebra, Suiza.

IPCS, 1984. 2,4-Dicholorophenoxyacetic acid (2,4-D). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 29. Ginebra, Suiza, WHO.

IPCS, 1986a. Organophosphorus insecticides: A general introduction. Environmental Health Criteria 63, Ginebra, Suiza, WHO.

IPCS, 1986b. Carbamate pesticides: A general Introduction. Environmental Health Criteria 64, Ginebra, Suiza, WHO, 137 p.

IPCS, 1986c. Kelevan. Environmental Health Criteria 66, Ginebra, Suiza, WHO.

Jett, D., 1986. Cholinesterase inhibition in meadow voles following field applications of orthene. *Environ. Toxicol. Chem.*, 5:255-259.

Johnson, D., 1968. Pesticides and fisheries: a review of selected literature. *Trans. Am. Fish. Soc.*, 97:398-424

Kanazawa, J., 1981. Measurement of the bioconcentration factors of pesticides of freshwater fish and their correlation with physicochemical properties and acute toxicities. *Pestic. Sci.,* 12:417-424.

Kenaga, E., 1975. Partitioning and uptake of pesticides in biological systems, p. 217-273. *In:* R. Haque and V. Freed (Ed.) Environmental Dynamics of Pesticides. Plenum Pobl. Cop. New York. 620 p.

King, K., D. White, y C. Mitchell, 1984. Nest defense behavior and reproductive success of laughing gulls sublethally dosed with parathion. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 33:499-504

Lara-Domínguez, A.L., A. Yáñez-Arancibia, G. Villalobos Zapata, y E. Rivera-Arriaga, 1991. Hábitat crítico: Teoría y concepto de ecología funcional en la zona costera. *Jaina*, 2(2): 10

McDowell, J., M. Moore, y J. Widdows, 1988. Effects of toxic chemicals in the marine environment: Predictions of impacts from laboratory studies. *Aquatic Toxicology,* 11: 303-311.

McEwen, F.L., y G.R. Stephenson, 1979. The Use and Significance of Pesticides in the Environment John Wiley and Sons. New York.

Madhun, Y.A., y V.H. Freed, 1990. Impact of pesticides on the environment, p. 429-466. *In:* F.L. McEwen and G.R. Stephenson. Pesticides in the soil environment. Soil Science Society of America. Book Series # 2. USA.

Martín, H., 1973. The Scientific Principies of Crop. Protection 6th Ed. Edward Arnold Ltd., Publ., London.

Mayer, F.L., 1987. Acute Toxicity Handbook of Chemicals to Estuarine Organisms, Washington, D.C. US Department of Commerce, NTIS,174 p..

Mayer, F.L., y M.R. Ellersieck, 1986. Manual of acute toxicity: Interpretation and Data Base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals, US Fish Wiidlife Service Resources. Publ. 160. US Government Printing Office. 570 p.

Mendenhall, V., E. Klass, y M. McLane, 1983. Breeding success of barn owls (*Tyto alba*) felow levels of DDE and dieldrin. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 12:235-240

Milo, J., P. Koehiery, y R. Patterson, 1987. Evaluation of three methods for detecting cnlorpyrifos resistance in *German cockroach* (Orthoptern: Blattellidae) populations. *J. Econ. Entomol.*, 30:44-46

Miyamoto,J., 1976. Degradation, metabolism and toxicity of synthetic pyrethroids. *Env. Health Perspect.*,14: 1528.

Muir, D.C.G., 1991. Dissipation and transformations in water and sediments, p. 187. *In:* R.Grover and A.J. Cessna (Eds.) Environmental Chemistry of Herbicides Vol. III. CRC Press, Boca Raton.

Nimmo, D., T. Hamaker, E. Matthews, y J. Moure, 1981. An overview of the acute and chronic effects of first and second generation pesticides on an estuarine mysid, p. 3-19. *In:* J. Vemberg (Ed.) Biológical Monitoring of Marine Pollutants. Academic Press, New York. 530 p.

NOAA/OAR, 1989. Toxic organics in the marine environment. Cap. V, p. 40-60. *In:* NOAA/OAR Ocean System Studies Research Strategy II. National Oceanic and Atmospheric Administration. 79 p.

Odum, W.E., 1970. Insiduos altemation of the estuarine environment. *Trans. Am. Fish. Soc.*, 99:836-847

Pait, A.S., A.E. De Souza, y D. R.G. Farrow, 1992. Agricultural pesticides in coastal áreas: a national summary. Strategic Environmental Assessments División, National Oceanic and Atmospheric Administration. Rockville, Maryland. 112p.

Pimentel, D., D Andow, R. Dyson Hudson, D. Gallahan, S. Jacobson, M. Irish, S. Kroop, A. Moss, I Schremer, M. Shepard, T. Thompson, y B. Vinzant. 1980. Environmental and social cost of pesticides: A preliminary assessment. *Oikos*, 34:126140

Pimentel, D. H. Acquay, M. Biltonen, P. Rice, M. Silva, J. Nelson, V. Lipner, S. Giordano, A. Horowitzy, M. D'Amore, 1992. Environmental and economic cost of pesticide use. *Bioscience*, 42(10): 750-760

Plapp, F. Jr., 1981. The nature, modes of action and toxicity of insecticides. p. 3-16. *In:* D. Pimentel (Ed.) CRC Handbook of Pest Management in Agriculture. Vol. 3, CRC Press, Boca Raton, Fl. USA

Plimmer, J. 1992. Dissipation of pesticides in the environment, p. 79-90. *In:* J. Schnoor (Ed.) Fate of Pesticides & Chemicals in the Environment. Environ. Sci. Tech. Wiley-Interscience Series. 436 p.

Ritcey, G. F. McEwen, H. Braun, y R. Frank, 1981. Initial pesticide residuos in relation to vapor pressure. *Pestic. Sci.*, 12:614-618

Schnoor, J., 1992. Chemical fate and transport in the environment, p. 1-24. *In:* J. Schnoor (Ed.) Fate of Pesticides & Chemicals in the Environment. Environ. Sci. Tech. Wiley-Interscience Series. 436 p.

Singh, G., T.S. Kathpal; W.P. Spencer, y J.S. Dhaukar, 1991. Dissipation of some organochlorine insecticides in cropped and uncropped soil. *Environmental Pollution,* 70:219-239.

Tulp, M., y O. Hutzinger, 1978. Some thoughts on aqueous solubility and partition coefficients of PBC, and the mathematical correlation between bioaccumulation and physico-chemical properties. *Chemosphere,*7: 849-860.

UNEP, 1984. List of environmentally dangerous chemical substances and processes of global significance, Report of the executive director of UNEP to the Tweifth session of its governing council. Ginebra, United Nations Environment Programme. Report N 22:47

UN, 1991. Consolidated list of products whose comsuption and/or sale have been banned, withdrawn, severely restricted or not approved by governments, 2a. Ed. United Nations Nueva York, 655 pp.

UNEP, 1987. The State of the Worid Environment. United Nations Environment Programme. Nairobi, Kenya.

US-Food and Drug Administration (**USFDA, 1981.** The FDA Surveillance índex, National Technical Information Service. US Department of Commerce, Washington, D.C. 257 p.

Vasilyeva, G.K., I.N. Gogotovy E.G. Surovtseva, 1992. Adaptation of microorganisms for pesticide degradation, p. 259-273. *In:* J. Schnoor, (Ed.) Fate of Pesticides & Chemicals in the Environment. Environ. Sci. Tech. Wiley-Interscience Series. 436 p.

Wolfe, N., 1992. Abiotic transformations of pesticides in natural waters and sediments, p. 5:93-104, *In:* J. Schnoor (Ed.) Fate of Pesticides & Chemicals in the Environment. Environ.Sci. Tech. Wiley-Interscience series. 436 p.

Wolfe, N., U. Mingelgrin, y G. Miller, 1990. Abiotic transformations in water, sediments, and soil, p. 103-168. *In:* Pesticides in the Soil Environment. SSSA Book Series No 2.

Wolfe, N., D. París, W. Steen, y G. Baughman, 1980. Correlation of microbial degradation rates with chemical structure. *J. Environ. Sci.*, 14:1143-1144.

WHO/FAO, 1975. Pesticide Data Sheets No. 18 Chiorpiryfos. Ginebra. 6 p.

Willis, G.H., y L. L. McDowell, 1982. Pesticides in agricultural runnoff and their effects on downstream water quality. *Environ.Toxicol. Chem.*,1:267-279.

Albert, L.A., y R. Loera Gallardo, 2005. Química y ecotoxicología de los insecticidas, p. 177-190. *In:* A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Química y Ecotoxicología de los Insecticidas

8

Lilia A. Albert[1] y Rogelio Loera Gallardo [2]

[1] Centro de Ecología y Desarrollo, A.C.

[2] Consultores Ambientales Asociados A.C.

Resumen

Se presenta una breve descripción del desarrollo histórico de los plaguicidas y de sus principales clasificaciones, con énfasis en la clasificación conforme a su estructura química. Se detallan los principales grupos de insecticidas: organoclorados, organofosforados, carbámicos y piretroides, con especial atención a sus propiedades físico-químicas y biológicas, tales como persistencia y toxicidad aguda, que puedan causar daños a los organismos acuáticos. Se mencionan algunos de estos daños.

Abstract

A brief description of the historical evolution of pesticides and the most important groups of these chemicals, in particular, those based on chemical structure, is presented. The main groups of insecticides (organochlorines, organophosphates, carbamates and pyrethroids) are described, with particular emphasis on their physicochemical and toxicological characteristics, such as persistence and acute toxicity, which may be hazardous for aquatic life. Some of these hazards are mentioned.

Introducción

Desde la antigüedad, el hombre ha necesitado combatir a los insectos que atacan sus cultivos. En el pasado, se usaron para este fin, productos naturales como el piretro, sin embargo, el control de insectos no tuvo grandes avances hasta fines del siglo XIX, cuando se introdujeron el keroseno y el azufre. Estos fueron los primeros insecticidas que se usaron de una manera relativamente amplia.

Los primeros plaguicidas sintéticos que se comercializaron fueron insecticidas; esto ocurrió después de 1940, como consecuencia del descubrimiento de las propiedades insecticidas del DDT, la utilidad de este insecticida impulsó a la industria química a la búsqueda de otros productos con propiedades similares, es decir, de alta persistencia, baratos y eficaces contra un gran número de insectos.

Sin embargo, poco después empezaron a surgir los problemas que causaban estos productos; por ejemplo, que atacaban por igual todos los insectos, no desaparecían al final de la cosecha y se desplazaban en el ambiente hasta llegar a sitios remotos de aquellos en los que se habían aplicado. También se empezaron a observar los primeros casos de resistencia, incorporación a la red trófica, biomagnificación y amenaza de extinción para algunas especies, los que se asociaron con estos compuestos.

La búsqueda de nuevos insecticidas sintéticos de baja persistencia y mayor especificidad dio como resultado la identificación o la síntesis y la comercialización de los diversos grupos de compuestos que se describirán en este capítulo.

Clasificación

Los insecticidas se pueden clasificar en: inorgánicos, biológicos y sintéticos. Los principales insecticidas inorgánicos son derivados de plomo, arsénico y cobre; se usaron en cantidades importantes antes de la era del DDT, pero en la actualidad su uso en todo el mundo es prácticamente nulo, debido a sus propiedades indeseables, en particular, su potencial contaminante, su elevada persistencia y sus graves efectos adversos para el ambiente y la salud de aplicadores y consumidores en general.

Los insecticidas botánicos se obtienen de algunas plantas y se utilizan solos, o combinados con otros ingredientes. En general, las cuales son de baja persistencia y de elevado costo, que son las principales limitaciones para su uso masivo. El más conocido de ellos es el piretro, probablemente el insecticida botánico más antiguo que se conoce.

En fechas relativamente recientes se empezaron a usar los insecticidas biológicos, que atacan a las plagas causándoles enfermedades. Uno de los mas conocidos es el *Bacillus thuringiensis* del cual se ha desarrollado algunas cepas especificas para controlar ciertos insectos. Otro insecticida de importancia en este grupo es el virus de la polihedrosis nuclear. Estos productos no contaminan el ambiente, y en general, no alteran el equilibrio ecológico ni afectan la salud del hombre.

En cuanto a los insecticidas sintéticos, sus principales grupos son: organoclorados, organofosforados, carbámicos, piretroides, organometálicos, feromonas y reguladores del crecimiento. De estos se discutirán a continuación solo aquellos para los que ya se ha comprobado que tienen repercusiones adversas importantes en el ambiente.

Insecticidas Organoclorados

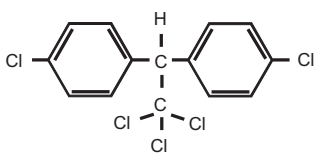
En la mayoría de los países desarrollados estos productos ya han sido sustituidos por insecticidas con propiedades ambientales y toxicológicas menos adversas; sin embargo, en muchos países en desarrollo aun se usan. Debido a su persistencia, los residuos de estos productos

se siguen encontrando en el ambiente y en los seres vivos, particularmente en los que ocupan la parte superior de las cadenas tróficas, como las aves rapaces, los peces carnívoros y los seres humanos.

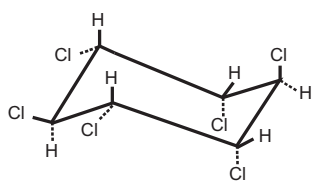
Los insecticidas organoclorados son derivados halogenados de hidrocarburos: a) acíclicos, b) aromáticos y c) ciclodiénicos (Fig. 1). En general, son insolubles en disolventes polares, solubles en disolventes de baja polaridad, muy estables química y bioquímicamente, su vida media en el ambiente es superior a los diez años. En muchos casos, sus productos de degradación parcial son más estables que el compuesto original.

El principal representante de los derivados de hidrocarburos alicíclicos es el hexaclorociclohexano (HCH ó BHC), el HCH técnico, es una mezcla de ocho isómeros, de los cuales solo el isómero gamma (lindano) tiene actividad insecticida.

El compuesto más importante de los derivados de hidrocarburos aromáticos es el p,p´-dicloro-difenil-tricloroetano (DDT). Este compuesto es muy estable química y bioquímicamente, pero en diversas circunstancias, incluyendo la biotransformación en la mayoría de los organismos, se convierte en p,p´-DDE (DDE), el cual carece de propiedades insecticidas, pero es aun más estable y persistente que el DDT. Las propiedades fisicoquímicas de los análogos del DDT, entre ellos el metoxicloro, DDD TDE) y dicofol, son similares.



DDT



LINDANO

Figura 1. Ejemplos de insecticidas organoclorados.

Entre los insecticidas del grupo de los derivados de los hidrocarburos ciclodiénicos están el aldrín, dieldrin, endrín, heptacloro, endosulfán, mirex, clordecona (kepona) y clordano. El uso de estos productos se ha descontinuado en muchos países debido a sus propiedades ambientales y toxicológicas adversas.

El toxafeno (canfeclor) es una mezcla de canfenos policlorados y aun se utilizan ampliamente en muchos países. No se conoce exactamente cuales sustancias forman parte de él y, por lo mismo, cuales son las propiedades especificas de cada una, también ha sido prohibido en numerosos países.

Mecanismo de Acción y Propiedades

No se ha logrado establecer claramente el modo de acción de los insecticidas organoclorados. Sin embargo, con excepción del dicofol, todos actúan como venenos estomacales y de contacto. Además, el lindano, el metoxicloro y el clordano, tienen acción fumigante. Estos compuestos pueden unirse con las lipoproteínas de la membrana nerviosa y alterar su permeabilidad hacia los iones sodio y potasio.

Persistencia

Una de las propiedades más importantes de los insecticidas organoclorados es su persistencia en el ambiente, tanto biótico como abiótico, pues son muy estables químicamente y solo en condiciones ambientales extremas, se degradan con lentitud. Por esto, se descomponen muy lentamente en el suelo, lo cual aumenta las posibilidades de que entren en la cadena suelo-planta-animal-hombre. En la tabla 1, se muestran algunos valores de vida media en los suelos para plaguicidas organoclorados.

Debido principalmente a su persistencia cuando estos insecticidas se aplican pueden, llegar prácticamente a todos los sustratos ambientales, pues son acarreados por el viento, caen con las gotas de lluvia y son transportados por los ríos. Así, estas sustancias y sus productos de biotransformación se han identificado en sitios remotos, como el Ártico y el Antártico, en

Tabla 1. Persistencia de algunos insecticidas organoclorados en suelos. (según McEwen y Stephenson, 1979)

Plaguicida	Vida Media (años)
Aldrín	5
Clordano	8
DDT	10.5
Dieldrin	7
Endrin	10
Heptacloro	4
Lindano	2

donde nunca se han aplicado. En el ambiente, estos compuestos sufren transformaciones químicas y bioquímicas por reacciones abióticas y bióticas; como resultado, se modifica el tiempo que el compuesto y/o sus productos de transformación permanecerán en el ambiente, así como sus efectos, pues muchos de los productos de degradación parcial son mas tóxicos o mas persistentes que el compuesto original; esto ocurre, por ejemplo con el DDE, el dieldrin y el epoxido de heptacloro.

En mayor o menor medida, todos los suelos absorben estos compuestos; lo que depende del contenido de materia orgánica. Así, los suelos ricos en humus con frecuencia absorben mayor cantidad de insecticidas que los suelos arenosos. Otro factor importante para la absorción es el grado de humedad del suelo.

Por otra parte, el uso indiscriminado de estos insecticidas puede matar "a ciegas" a muchos organismos y alterar a niveles tróficos completos. Entre las especies distintas al blanco que los organoclorados pueden afectar, con frecuencia se encuentran depredadores que funcionan de manera natural como controles biológicos de las poblaciones de insectos-plaga.

Otros graves problemas relacionados con la persistencia de estos productos son: la dispersión, la bioacumulación y la biomagnificación de los insecticidas organoclorados a través de las redes tróficas (Fig. 2). Debido a la biomagnificación se han encontrado concentraciones elevadas de ellos en gran número de organismos vivos, incluyendo al hombre, en particular, en el tejido adiposo y la leche materna.

Resistencia

La resistencia que desarrollan las diferentes plagas a los insecticidas es un grave problema. De 1970 a 1980 las especies de artrópodos resistentes a los insecticidas organoclorados pasaron de ser cerca de 240 a ser más de 400.

Toxicidad sobre Organismos Acuáticos

Es difícil determinar los efectos de los insecticidas organoclorados sobre los organismos acuáticos ya que, en condiciones de campo, aún cuando pueda ocurrir una contaminación masiva, la muerte de estos organismos puede deberse a uno o más factores de los múltiples que intervienen en los ecosistemas acuáticos.

Al respecto se han efectuado algunos estudios con el DDT (Johnson y Finley, 1980; IPCS, 1989a) y se sabe que, en general, éste puede llegar a ser extremadamente toxico para diversas especies acuáticas. Por ejemplo, en concentraciones muy bajas, disminuye la actividad fotosintética del plancton marino y puede reducir las poblaciones de larvas de camarón expuestas. Las repercusiones de esto sobre los niveles de las cadenas tróficas y el equilibrio de los ecosistemas acuáticos en general son muy graves. Los diferentes estadíos de desarrollo de los invertebrados acuáticos son más sensibles al DDT que los adultos y los efectos a largo plazo ocurren luego de exponerse a concentraciones de 10 a 1,000 veces más bajas que las que causan efectos agudos en estos invertebrados. El DDT puede matar a *Daphnia* sp en concentraciones tan bajas como 0.5 microgramos /l y afecta su reproducción (Livingston, 1977).

En peces se han estudiado algunos factores que influyen en la toxicidad de los insecticidas organoclorados sobre especies acuáticas. Por ejemplo, se demostró que un aumento en la temperatura del agua en la cual se encuentra DDT, incrementa la cantidad de esta sustancia que se bioacumula en peces como la trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*). Por otra par-

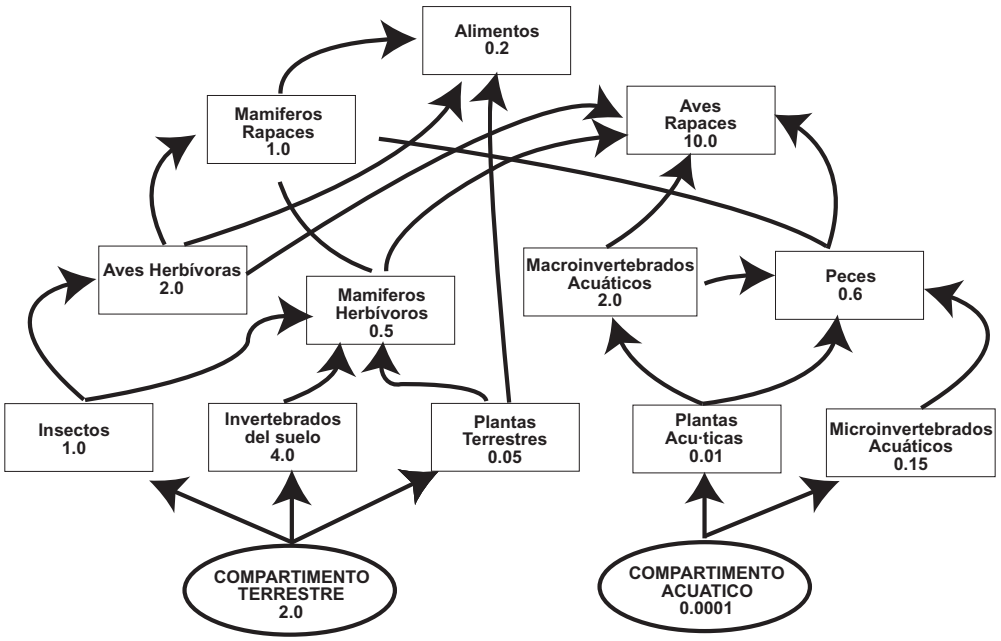


Figura 2. Ejemplos de biomagnificación de insecticidas organoclorados a través de la red trófica (valores en ppm).

te, al aumentar la salinidad, decrece significativamente la cantidad de DDT que los peces toman del medio, pero no se afecta la cantidad de DDE que se bioacumula en sus tejidos. El DDT es toxico para todas las especies de peces que han sido estudiadas; en general, los peces jóvenes toman mas DDT del medio que los adultos de la misma especie. En algunos peces expuestos a altas dosis de DDT se presenta agitación y fotofobia ligera (IPCS, 1989a).

La acumulación de residuos de plaguicidas organoclorados en peces ha sido demostrada y estudiada por numerosos autores. En la tabla 2 se presentan algunos ejemplos representativos para los recursos pesqueros de todo el mundo (Madhun y Freed, 1990).

El programa de aspersión con DDT contra el gusano *Chlorestoneura fimiferona* en el río Yellowstone en 1955 y sobre los bosques de Maine en 1958 tuvo como resultado la muerte de miles de peces de muchas especies. En California, los plaguicidas fueron la causa confirmada de 48 mortandades de peces en 1965 a 1969 (Hunt y Lin, 1970). El número total de peces muertos en estos incidentes fue de más de 40,000 y los organoclorados estuvieron relacionados con la mayoría de los casos (Madhun y Freed, 1990).

La toxicidad de TDE y el DDE no ha sido suficientemente estudiada pero, al menos para la trucha arcoiris, son menos tóxicos que el DDE.

Además de su alta toxicidad aguda, el DDT también causa efectos subletales en peces como ulceraciones dérmicas, lesiones renales y modificaciones conductuales, dificultad para reproducirse y cambios en sus hábitos alimenticios. En algunos casos se pueden generar embriones anormales (IPCS, 1989a; Brown, 1978).

Algunos peces, como el pez mosquito (*Gambussia affinis*) desarrollan tolerancia al DDT; sin embargo, esto no ocurre en todos los peces expuestos por largos periodos a esta sustancia. Al parecer, esto depende de la especie y, posiblemente, de otros factores.

Entre los organismos mas afectados por los insecticidas organoclorados están las aves. Los efectos tóxicos de estos insecticidas sobre ellas pueden ser agudos o crónicos y dependen de factores como: temperatura del ambien-

Tabla 2. Residuos de compuestos organoclorados en peces (Según Madhun y Freed, 1990).

Especie	Localidad	Residuos (mg/kg)		
		DDE	∑ DDT	Dieldrin
Dorosoma capedianumo	Mississippi, EUA	13	-	7.5
Sargus vulgaris	Alejandría, Egipto	0.05	0.15	-
Sparus auratus	Mediterraneo, España	0.05	0.07	-
Sariolella violacea	Chile	-	-	3.0
Salmo trutta	España	0.44	1.29	0.69
Gambussia affinis	Louisiana, EUA	2.07	2.89	0.03
Ictalurus furcatus	Texas, EUA	11.2	-	-
Oncorhynchus mykiss	Idaho, EUA	0.62	0.68	0.01
Gadus morrhua	Noruega	0.7	1.11	-
Cottus cagnatus	Minnesota, EUA	0.15	0.24	-

te, edad, fisiología, hábitat, régimen alimenticio, y principalmente, especie y nivel en la cadena trófica. Cuando las concentraciones de insecticidas en el ave llegan a cierto nivel crítico, esta no puede controlar los procesos involuntarios, como los latidos del corazón y la respiración, y muere. Si las aves tienen almacenadas en su tejido adiposo concentraciones elevadas de residuos de insecticidas organoclorados, pueden sufrir intoxicación aguda en periodos de tensión; por ejemplo, durante su reproducción, en caso de enfermedad, clima frío, escasez de alimentos y migraciones, pues, en estos casos simultáneamente con la grasa almacenada se movilizan los plaguicidas acumulados en ellos y llegan al cerebro en altas concentraciones (IPCS, 1989a).

Se ha demostrado que la exposición crónica de las aves a estos insecticidas, a través de la alimentación, ocasiona una baja en sus poblaciones, principalmente debido a cambios fisiológicos y conductuales.

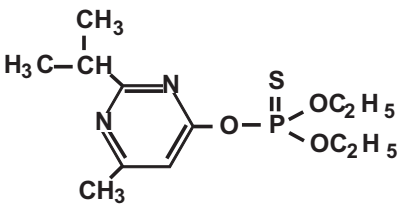
Insecticidas Organofosforados

Estos compuestos son usados muy ampliamente como insecticidas, nematicidas y defoliantes. Algunos ejemplos son el diazinón, el monocrotofos, malatión, el paration, el metil paration y el fosdrín (Fig. 3). En general, son poco estables química y bioquímicamente y, por lo tanto, su tiempo de vida ambiental media va de una semana a algunos meses.

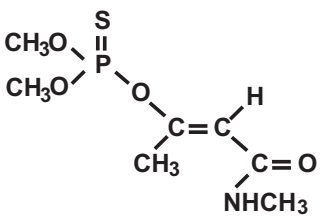
Los organofosforados varían tanto en propiedades químicas como biológicas. Su toxicidad aguda para insectos y mamíferos puede ser desde muy baja hasta muy elevada. La mayoría se degradan rápidamente en el ambiente, aunque otros son relativamente estables. En general, tienen baja persistencia en el ambiente, se biodegradan con facilidad, son sensibles a la luz y tienen poca tendencia a acumularse en la cadena trófica. Algunos son mas tóxicos para los enemigos naturales de la plagas que para estas.

Mecanismos de Acción y Propiedades

Los compuestos organofosforados actúan por inhibición de la acetilcolinesterasa, enzima localizada en la sinapsis ganglionar nerviosa de las estructuras neuromusculares, que lleva a cabo la hidrólisis de la acetilcolina para dar colina y ácido acético. Los compuestos organofosforados impiden esta hidrólisis, por lo que la acetilcolina se acumula en las terminaciones del sistema nervioso central y periférico y pro-



DIAZINON



MONOCROTOFOS

Figura 3. Ejemplos de plaguicidas organofosforados.

duce efectos muscarínicos y nicotínicos sobre el sistema nervioso central. La capacidad de los compuestos organofosforados para actuar como inhibidores de la acetilcolinesterasa depende de la reactividad de dichos compuestos.

Persistencia

Los compuestos organofosforados son poco persistentes en el ambiente. Aunque se usan en grandes cantidades en todo el mundo, sus residuos no se han detectado en al ambiente ni en los tejidos de los seres vivos. En general, no existen datos que indiquen que estos compuestos causen efectos adversos a largo plazo en el ambiente, lo que se atribuye, sobre todo a su poca persistencia. En general, es poco probable que los insecticidas organofosforados se dispersen o contaminen los suelos o mantos freáticos; tampoco es probable que se biomagnifiquen o causen efectos adversos en los organismos que ocupan los niveles superiores en dichas redes.

Resistencia

Entre 1970 y 1980 el número de especies de artrópodos resistentes a los organofosforados aumento de 54 a 200. El mecanismo de resistencia a los organofosforados se debe, principalmente, a la capacidad de detoxificación que el insecto desarrolla hacia estos productos

Efectos sobre Organismos Acuáticos

La contaminación de cuerpos acuáticos con plaguicidas organofosforados puede ocurrir por la aplicación directa de estos insecticidas para el control de vectores de enfermedades. Algunos compuestos como el paration etílico pueden inhibir la fotosíntesis, afectar el cultivo de interés y también al fitoplancton y, por este medio, alterar las cadenas tróficas desde su base (Mulla *et al.,* 1979; IPCS, 1986a). Entre otros efectos, Butler (1963) encontró que durante la exposición a 1 hora a 1 ppm de paration, el fitoplancton estuarino disminuía 9.9% su actividad fotosintética así como presentaba efectos en otras actividades (Tabla 3). El paration es más persistente que el malatión y ambos pueden permanecer adsorbidos sobre la materia suspendida en los cuerpos acuáticos (Mulla y Mian, 1981).

La exposición a concentraciones de 0.025 y a 0.014 ppm de fentión causa alta mortalidad en: *Acroneuria pacifica* y *Pteronarcys californica* y las poblaciones de *Ephemerella grandis* y de *Gammarus lacrustis*. Los tratamientos para eliminar larvas de mosquito con compuestos organofosforados como malatión y paration pueden causar disminución en las poblaciones del cladócero *Moina micrara* y del copépodo *Cyclops vernalis*; eliminan las poblaciones del copépodo *Diaptomua pallidus*, el rotífero *Asplachna brightwelli* y el coccidio *Corisella* sp. Si se suspende la exposición, estas poblaciones se recuperan después de dos semanas del tratamiento (Mulla *et al*., 1979). Por otro lado, el clorpirifós causa disminuciones marcadas en las poblaciones de isópodos. A concentraciones de 0.0032 ppm (concentración originada en las practicas usuales) causa un 50% de muertes en *Paleomonetes pugio* (camarón) (Mulla *et al*., 1979)

En general, los moluscos son resistentes al malatión y soportan hasta 26 ppm sin que haya mortalidad en sus poblaciones; sin embargo, las ostras y los ostiones de agua dulce *Anodonta cygnea* expuestas durante 48 h, redujeron su actividad y sus larvas fueron afecta-

Tabla 3. Algunos efectos de malatión y paration sobre fitoplancton y algas acuáticas (Fuente: Butler, 1963).

Organismo	Insecticida	Concentración	Tiempo de Exposición	Parámetro de Respuesta	Respuesta
Gorrium pectorale	Malatión	1 ppm	4 días	Reducción de metabolismo	56.75%
Anacystes nidulans	Palatión	1 ppm	7días	Alteración del metabolismo	Sin respuesta
Anacystes nidulans	Palatión	1 ppm	7días	-	50 veces
fitoplancton estuarino	Palatión	1 ppm	4 horas	Reducción de fotosíntesis	9.9%
Chlorella pyrenoidosa densidad 1 microgramo/l	Palatión	1 ppm	7 días	Crecimiento de la población	53% de reducción
Chlorella pyrenoidosa densidad 1000 microgramo/l	Palatión	1 ppm	7 días	Crecimiento de la población	8% de reducción
Scenedesmus obliquus	Palatión	1 ppm	7 días	Metabolismo	Sin respuesta
Scenedesmus obliquus	Palatión	1 ppm	7 días	Acumulación	72 veces

das por concentraciones de 0.01 ng/l. los crustáceos *Rhithropanopeus haresii* y *Callinectes sapidus* (cangrejos de importancia comercial) acumularon un total de 99 y 67% de mortalidad a través de 5 etapas de su desarrollo cuando estuvieron expuestos al paration, mientras que el cangrejo de lodo solo acumuló el 32% de mortalidad a lo largo de los 5 estadíos. Las concentraciones utilizadas en estos experimentos fueron similares a las aplicadas para el control de mosquitos por lo que esta actividad puede poner en peligro a estos organismos en las zonas donde se realiza dicho control (Mulla y Mian, 1981).

La toxicidad del malatión es baja para cangrejos y camarones; sin embargo, la aplicación aérea de malatión en una concentración de 360m g/ha tuvo por resultado una mortalidad de 16 al 18% de las especies de camarón *Penaeus aztecus* y *P. setiferus*. Además los estadios juveniles de anfípodos, camarones y cangrejos resultaron ser mas sensibles a este producto. Se ha observado que el malatión es mas toxico para algunos cladoceros, anfípodos de agua dulce, decápodos marinos y larvas de antrópodos acuáticos más que las larvas de los mosquitos (Mulla *et al.*, 1979).

Debido a su alta toxicidad aguda, los insecticidas organofosforados causan mortandad en especies benéficas como los peces y, adicionalmente pueden originar resistencia en las especies de plaga (IPCS, 1986a). En general, a largo plazo los insecticidas organofosforados afectan menos a los peces que los compuestos organoclorado debido, principalmente, a que son muy poco estables en el medio acuoso. Sin embargo, a corto plazo pueden causar efectos adversos importantes como consecuencia de su toxicidad aguda. Entre los compuestos organofosforados más tóxicos para estos organismos está el azinfós metílico, seguido de paration, carbofenotión y diazinón. Hay abundantes informes sobre mortandad de peces en lagos y lagunas, ríos y bahías a causa de derrames a aplicaciones de insecticidas organofosforados (IPCS, 1986a; Johnson y Finley, 1980; Matsumura *et al.,* 1974). El paration y el malatión muestran diversos grados de toxicidad en varias especies de peces, en algunas de las cuales muestran cierto grado de tolerancia al malatión como es el caso de *Pimephales promelas* y *Cyprinodon carpio* que toleran concentraciones de 22 y 1.9 ppm de este compuesto respectivamente. Se ha encontrado acumulación y tolerancia a los residuos de paration de 1.68 y 22 ppm en *Fundulus complanatus* y *Gambussia affinis* (Mulla y Mian, 1981).

El malatión tiene una alta toxicidad para peces de agua dulce en las concentraciones adecuadas para el control de mosquitos. Cuando se aplican 560 g/ha en el campo, el malatión

causa mortalidad y envenenamiento a los peces; en la misma concentración causa el 70% de mortalidad en *Gambussia affinis* (Mulla *et al.,* 1979).

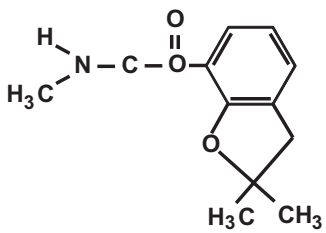
La susceptibilidad de los peces a la toxicidad de clorpirifós es muy variable. En general, los organismos inmaduros son mas susceptibles a los efectos tóxicos de los organofosforados (Mulla y Mian, 1981).

La mayoría de los insecticidas organofosforados tienen una elevada toxicidad aguda para las aves. Por lo general, en las aves intoxicadas no se detectan residuos de estos insecticidas, sino una disminución en los niveles de acetilcolinesterasa en el cerebro. El fentión produce alteraciones en los hábitos alimenticios, en la actividad respiratoria y en la producción de huevos. Los efectos y síntomas de la intoxicación son similares a los que se presentan en el ser humano.

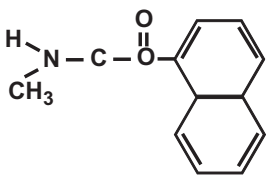
Insecticidas Carbámicos

Los insecticidas carbámicos son esteres N-metilados y N,N-dimetilados del ácido carbámico. Son insecticidas de amplio espectro y, dependiendo de los sustituyentes de la molécula pueden ser: insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematicidas o molusquicidas. Se usan ampliamente en la agricultura, sobre todo, como insecticidas de amplio espectro. Algunos ejemplos son Kevin, baygon, carbarilo, carbofurán, aldicarb y metiocarb (Fig.4).

Los compuestos carbámicos son poco persistentes, debido a que la mayoría son inestables en el ambiente.



CARBOFURAN



CARBARILO

Figura 4. Ejemplos de algunos insecticidas carbámicos.

Mecanismos de Acción y Propiedades

Al igual que los organofosforados, los carbamatos deban su acción biológica a su capacidad para inhibir a la acetilcolinesterasa pero, en este caso, la enzima permanece inactiva por un tiempo menor y se genera rápidamente.

Persistencia

Tal como ocurre con los insecticidas organofosforados, debido a sus características químicas, los carbamatos no tienden a persistir en el ambiente, ya que en la mayoría de los suelos, son degradados rápidamente por los microorganismos mediante oxidación ó hidrólisis. En general, los carbamatos no contaminan los mantos freáticos ni los suelos, ni se dispersan a sitios remotos de aquel en que se emplearon. Sin embargo, debido a la gran variedad de estructuras en los compuestos de este tipo que se usa en la actualidad, esto no puede generalizarse ya que, por ejemplos, el aldicarb ha contaminado los mantos freáticos (IPCS, 1986b).

Resistencia

Algunas especies de artrópodos han desarrollado resistencia a los insecticidas carbámicos.

Efectos sobre los Organismos Acuáticos

Los compuestos carbámicos suelen ser poco estables en el medio acuático y pueden degra-

darse por acción de la luz y de los microorganismos. Aunque la mayoría de los productos de transformación son menos tóxicos que el compuesto original, algunos pueden ser igualmente tóxicos y, otros, aun más toxicos que aquel; todo esto contribuye a los efectos adversos de los insecticidas carbámicos sobre los organismos acuáticos. En la Tabla 4, se incluye la concentración letal media (CL_{50}) de algunos carbamatos para diferentes organismos acuáticos. En términos generales, los invertebrados suelen ser más sensibles a los carbamatos que los peces, y el potencial de daño ambiental por esta causa es considerable; se sabe que el carbofurán es extremadamente toxico para camarones, cangrejos y peces (NWF, 1986)

Debido a su capacidad de inhibir la acetilcolinesterasa, la mayoría de los insecticidas carbámicos pueden afectar de manera aguda a los animales silvestres, en particular, las aves. Entre otros, el metiocarb y el carbofurán tienen elevada toxicidad para las aves; incluso el primero se emplea como repelente de estos organismos (IPCS, 1986b).

Tabla 4. Concentración letal media (CL_{50}) de algunos carbamatos para organismos acuáticos. (Según Albert L. (Coord.), 1990).

Compuesto	Organismo	Temperatura ºC	CL_{50} (mg/l)
Aldicarb	*Oncorhynchus mykiss*	12	0.56
Aminocarb	*O. mykiss*	12	13.5
	Dafnia sp	21	0.01-0.1
Benomilo	*O. mykiss*	12	1.17
Carbarilo	*O. mykiss*	12	1.95
	Lepomis machrochirus	18	6.7
	Dafnia sp	16	0.0064
Carbofurán	*O. mykiss*	12	0.38
	L. machrochirus	18	0.24
Metiocarb	*O. mykiss*	12	0.8
	L. machrochirus	24	0.21
Metomillo	*O. mykiss*	12	1.6
	Dafnia sp	21	0.009
Trimetacarb	*O. mykiss*	12	1.6
	L. machrochirus	18	11.6

Piretroides

Los piretroides son productos de amplio espectro y actúan principalmente por contacto; se usan en agricultura, salud y ganadería, son más caros que los insecticidas de otros grupos aunque, por su gran actividad insecticida, requieren de dosis bajas para controlar las plagas.

Son lipofílicos, insolubles en agua, de estabilidad variable ante la luz y el calor; son degradados con facilidad por los microorganismos. Por la diversidad de su estructura, los piretroides varían considerablemente en sus propiedades y, por su fácil degradación, en general, no causan problemas en el medio, aunque no puede descartarse que los más estables puedan

producir efectos adversos en el ambiente cercano, debido a su relativa persistencia (IPCS, 1989b). Algunos ejemplos de estos insecticidas son aletrina (que fue el primer piretroide sintético), tetrametrina, fenotrina, cipermetrina, permetrina y fenvalerato (Fig.5).

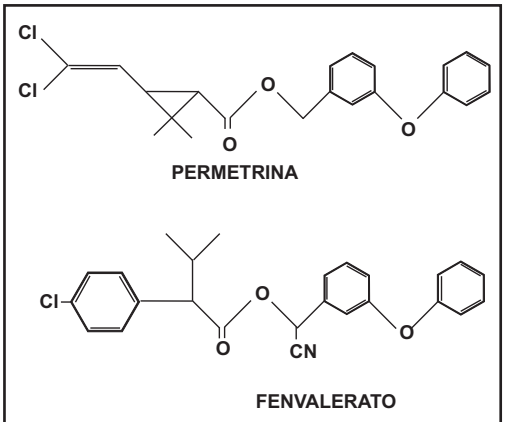


Figura 5. Ejemplos de algunos insecticidas piretroides.

Mecanismo de Acción y Propiedades

Los piretroides interfieren con las funciones del sistema nervioso al bloquear los impulsos transmitido en el; actúan sobre el axón de los sistemas central y periférico, mediante la interacción con los canales de sodio y/o desplazando al ácido kaínico de sus uniones especificas en los mamíferos y en los insectos.

Persistencia

Por su estructura, los piretroides son degradados con facilidad por los diferentes organismos. También se descomponen fácilmente en presencia de la luz, en las plantas y en los suelos.

En suelos y sedimentos se adsorben fuertemente y no se ha demostrado que tengan tendencia a movilizarse con el agua. Por lo tanto, no persisten en el ambiente por largo tiempo, ni tienden a biomagnificarse. Sin embargo, se pueden bioacumular en los organismos expuestos a ellos, en concentraciones subletales o que no inhiban el metabolismo. La bioacumulación se puede considerar como un efecto subletal de estos insecticidas, pues altera la actividad normal de los organismos (Michel, 1976; Plimmer, 1977).

En ambientes estuarinos la permetrina tiene una vida media menor a 2.5 días y menor a un día en estanques de agua, aunque puede permanecer unida a partículas de suelo arcilloso. La permetrina tiene un factor de bioconcentración de 43 a 570, de 480 y de 600 a 1,000 en *Pteronarcys dorsala*, en *Cyprinodon variegatus* y en *Helisoma trivolvis*. *Pimephales promelas* concentra la permetrina de 1,700 a 3,300 veces y *Crassostrea virginica*, 2,300 veces, aunque estos residuos son eliminados en una semana si se suspende la exposición (Smith y Stratton, 1986). Los piretroides no se biomagnifican a lo largo de la cadena trófica, debido a que se hidrolizan y se eliminan rápidamente de los tejido vivos, sin embargo, puede haber una acumulación de residuos en un organismo durante la exposición aguda o crónica.

Resistencia

Hasta ahora, el mayor problema ambiental causado por los piretroides es el desarrollo de resistencia en los insectos. Existen varios mecanismos fisiológicos para esto, el mas importante es la resistencia al efecto rápido de “derribo”, que se debe a la disminución de loa sensibilidad al toxico del tejido nervioso del insecto. Este mecanismo también se observa en insectos expuestos al DDT, por lo que es factible que en las zonas en que ha habido un uso intenso de DDT, se desarrolle en forma acelerada la resistencia a los piretroides por mecanismos de resistencia cruzada (Michel, 1976; IPCS, 1989b).

Efecto sobre los Organismos Acuáticos

En general, los invertebrados terrestres son más sensibles que los acuáticos, debido a su gran movilidad y a la dilución de los piretroides en la atmósfera (IPCS, 1989b)

Todos los estadíos larvarios de los invertebrados acuáticos son muy sensibles a los piretroides. Esto se ha confirmado para: fenvalerato,

permetrina, cipermetrina, deltamentrina, cihalotrina y fenpropatina. Las poblaciones de invertebrados distintos al blanco y de ostrácodos pueden ser totalmente eliminadas hasta dos o tres semanas después del tratamiento con estos insecticidas. La cipermetrina reduce drásticamente el zooplancton cuando se aplica en estanques de concentraciones de aproximadamente 100 g/ha. Las dafnias y copépodos disminuyen sus poblaciones drásticamente por mas de ocho semanas y muchos otros invertebrados entre diez y quince semanas (IPCS, 1986c; 1991).

La aplicación de piretroides para el control de larvas acuáticas de insectos es altamente deletérea para otros invertebrados y pueden dañar severamente el equilibrio ecológico de la zona (IOCU, 1986)

Cuando estos insecticidas se utilizan en programas de control de larvas acuáticas, constituyen un elevado riesgo potencial para los peces. La mayoría de sus valores de CL_{50} son inferiores a 1.0 ppb y muy similares a los correspondientes a los invertebrados acuáticos. Incluso, algunas especies de peces son mas susceptibles a los piretroides que a los insecticidas organofosforados y carbámicos. En la tabla 5 aparece la CL_{50} y la EC_{50} (concentración letal y ambiental medias, respectivamente) de la permetrina para diversos organismos (Smith y Stratton, 1986).

Se han descrito efectos subletales de los piretroides para los peces, tanto por exposición directa como a través de los alimentos. Estos efectos incluyen: separación del epitelio, necrosis de las agallas e hiperplasia de las células de la mucosa (IPCS, 1991).

Debido a que estos productos son lipofílicos, frecuentemente son adsorbidos a través de las branquias y pueden alterar sus funciones, entre ellas, la respiratoria, la excretora y la secretora. Además, para fenvalerato y cipermetrina se han demostrado alteraciones en el comportamiento de los peces como: rápido movimiento de las agallas, nado errático, alteraciones en el aprendizaje y nado en la superficie de agua (IPCS, 1989b).

Los tratamientos con piretroides cerca de corrientes de agua pueden causar derribo rápido de muchos organismos acuáticos aéreos. Como resultado, los insectos voladores, especialmente los coleópteros pueden reducir sus poblaciones durante varias semanas (Smith y Stratton, 1986).

Tabla 5. Toxicidad de la permetrina para organismos acuáticos (Según Smith y Stratton, 1986).

Compuesto	Especie	EC_{50} ppm (µg/g)
Permetrina	*Anabaena cylindrica*	1.4-8
	A. variabilis	50
Productos de degradación de la permetrina	*Chlorella pyrenoidosa*	50
	Scenedesmus quadricaudata	50
Permetrina	Fotosíntesis	100
Productos de degradación	Fotosíntesis	30 a 70
		CL50 ppb (µg/kg)
Permetrina	*Daphnia magna*	0.2 a 0.6
	Oncorhynchus mykiss	
	Pimephales promelas	
	Cypriusodon sp	7.8
	Ictalurus puntactus	
	Gambussia affinis	15.0

Los peces expuestos experimentalmente a dosis subletales de permetrina muestran cambios conductuales, tales como movimiento rápido de las agallas, nado errático, alteraciones en el aprendizaje y nado en la superficie de agua (Smith y Stratton, 1986). Sin embargo, en condiciones ambientales y en las dosis que se aplican generalmente, no se han llegado a observar efectos adversos en peces expuestos. En los casos en que se aplica permetrina en las dosis recomendadas no se han observado efectos en los peces expuestos en el ambiente.

Por otro lado las aves son poco sensibles a los piretroides, además de que rara vez están expuestas a un rociado directo, en el que los valores de CL_{50} se encuentran por arriba de los 1,000 mg/kg. Obviamente, estas concentraciones no se pueden encontrar en una aplicación rutinaria de estos insecticidas, por lo que en general se puede predecir que no habrá efectos letales importantes de estos insecticidas para las aves.

LITERATURA CITADA

Albert, L. (Coord), 1990, Los Plaguicidas, el Ambiente y la Salud, CECODES, México, D.F. 331p.

Brown, W., 1978. Ecology of Pesticides, Nueva York, Hohn Wiley and Sons, Inc.

Butler, P.A., 1963. Commercial fisheries investigations in pesticide wildlife studies. A review of fish and wildlife investigations, 1961-1962. USDI. Fish and Wildlife Serv. Circ. No. 199.

Hunt, E.G., y J.D. Lin, 1970. Fish kiulls by pestiucides, p 97-103. *In:* J.W. Gillett (Ed). The Biological Impact of Pesticides in the Environment. Oregon State Univ. Press. Corvallis. 350 p.

IOCU, 1986. The Pesticide Handbook, profiles for action. 2a ed. International Organization of Consumer Unions. Penang Malasia.

IPCS, 1986a. Organophosphorus Insecticides: A general introducction. Environmental Healt Criteria 63, Ginebra, Suiza, Who, 181 pag.

IPCS, 1986b. Carbamate pesticides: A general introducction. Environmental Healt Criteria 64, Ginebra, Suiza, WHO, 137 pag.

IPCS, 1986c. Kevelan. Environmental Healt Criteria 66, Ginebra, Suiza, Who.

IPCS, 1989a. DDT and its derivatives. Environmental aspects. Environmental Healt Criteria 83, Ginebra, Suiza, WHO.

IPCS, 1989b. Cypermethrin. Environmental Healt Criteria 82, Ginebra, Suiza, WHO.

IPCS, 1989c. Cyhalothrine. Environmental Healt Criteria 112, Ginebra, Suiza, WHO.

Johnson, W.W., y M.T. Finley, 1980. Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates. Washington, D.C. US-Fish and Wildlife Service.

Livingstone, R.J., 1977. Review of current literature concerning the acute and chronic effects of pesticides of aquatic organisms. *CRC Critical Reviews in Environmental Control, Nov.,*: 325-351.

Madhun, Y,A.,y V.H. Freed, 1990. Impact of pesticides on the environment, p. 429-466. *In:* Pesticides in Soil Environment. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI.

Matsumura, F., G. Mallory y T.B. Misato, 1974. Environmental Toxicology of Pesticides 2ª ed. Academic Press. N.Y.

McEwen F.L., G.R. Stephenson, 1979. The Use and Significance of Pesticides in the Environment, John Wiley and Sons. Inc. N.Y.

Michel, E. 1976. Properties and aplications of pyretroyds, env. *Healt Perspect*. 14:3-13.

Mulla. M.S, G. Majory y A.A. Arata, 1979. Impact of biological and chemical mosquito control agents on non target biotin aquatic ecosystems. *Residue Reviews,* 71: 121-173.

Mulla. M.S, y L. S. Mian, 1981. Biological and environmental impacts of the insecticides malathion and parathion on non target biota in aquatic ecosystems. *Residue Review*, 78: 101-135.

Mulla. M.S., L. S. Mian, y J.A. Kawecki, 1981.Distribution, transport and fate of the insecticides malatión and paration in the environment. *Residua Reviews*, 81: 1-159.

NWF, 1986. 34 Plaguicidas: es posible su uso seguro? National Wildlife Federation/ INIREB, Washington, D.C.

Plimmer, J., (Ed) 1977. Pesticide Chemistry in the 20th Century. ACS Symposium Series No. 37. American Chemical society. Washington, D.C.

Smith T.M., y G.W. Stratton, 1986. Effects of synthetic pyrethroid insecticides on non target organisms. *Res. Rev*. 97: 93-120.

Barcenas, C., 2005. Química y ecotoxicología de los fungicidas, p. 191-198. *In:* A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Química y Ecotoxicología de los Fungicidas

9

Cristina Barcenas

Instituto de Ecología, A.C.

Resumen

Los fungicidas son sustancias que matan o evitan el desarrollo de los hongos. Debido a que para actuar los fungicidas requieren tener una alta especificidad y eficacia y a que, los hongos desarrollan resistencia hacía ellos con relativa facilidad, se han sintetizado numerosos fungicidas de diversa naturaleza química. Este grupo de plaguicidas es importante debido a que las condiciones ambientales de los países tropicales favorecen el desarrollo de hongos que afectan la producción agrícola, así como la conservación de alimentos, fibras y productos industriales. En este capítulo se resumen las características químicas, el mecanismo de acción y los efectos indeseables en el ambiente de los principales grupos de fungicidas utilizados en diversas actividades humanas.

Abstract

Fungicides are substances that kill or prevent the development of fungi. Since fungicides must be very specific and highly effective, while fungí very easily become resistant to their action, numerous fungicides with diverse chemical natures have been synthetized. This group of pesticides is important since environmental conditions in tropical countries favor the growth of fungí that affect agricultural production as well as the storage of grain, fiber and industrial products. This chapter summarizes chemical characteristics, mechanisms of action and the effects on the environment of the main groups of fungicides used in human activities.

Introducción

Los fungicidas son sustancias o agentes que matan o evitan el desarrollo de los hongos. Para cumplir con esta función, deben ser de baja fitotoxicidad, fungitóxicos por sí mismos o tener la capacidad de serlo dentro de la espora fungosa, antes de que ésta penetre a la planta; tener la capacidad de penetrar en la espora y alcanzar el sitio principal de acción y adherirse firmemente a las plantas y resistir, así, los efectos del clima (Alpuche, 1990).

Al llegar al sitio crítico, el fungicida ejerce su actividad tóxica sobre el hongo por mecanismos: a) químicos, a través de reacciones con enzimas vitales o por precipitación de proteínas que provocan, finalmente, la muerte de la célula fungosa y b) físicos, que actúan por medio de la dilución de la biofase para inhibir los procesos celulares vitales del hongo (IPCS, 1987).

Debido a la alta eficacia y especificidad que se requiere de un fungicida y a la facilidad con que los hongos se hacen resistentes, se han desarrollado sucesivamente fungicidas de distintos grupos químicos, entre ellos: ditiocarbámicos, quinonas, etilen-bis-ditiocarbámicos, entre otros. Los fungicidas orgánicos se emplean en la actualidad en mayores cantidades que los inorgánicos (Alpuche, 1990).

En este momento, los fungicidas siguen en importancia a los insecticidas y herbicidas por las cantidades que se aplican hoy en todo el mundo; sin embargo, en los países tropicales tienden a igualar en ventas a los insecticidas (Alpuche, 1990).

Clasificación

Con base en el período de aplicación con respecto a la infección que causan los hongos y a la movilidad del producto en los tejidos de la planta, los fungicidas se clasifican en tres grupos: a) de protección, que evitan infecciones probables en el sitio de aplicación, b) de erradicación, que actúan contra una fungosis ya establecida en el sitio de aplicación, y c) sistémicos, que evitan el desarrollo de enfermedades fúngicas en regiones de la planta lejanas al sitio de aplicación (Alpuche, 1990). De acuerdo con este mismo autor, la clasificación desde el punto de vista químico de los fungicidas aparece en la tabla 1 y las fórmulas de los compuestos de mayor uso aparecen en la figura 1.

Fungicidas Inorgánicos

Los fungicidas inorgánicos tienen una larga historia en la lucha contra las fungosis que afectan a los cultivos de interés económico. Debido a su modo de acción, muchos siguen siendo útiles. Así, los fungicidas empleados en el siglo pasado no han sido totalmente desplazados por productos más modernos aunque, desde luego, éstos tienen cada vez mayor importancia en el mercado mundial.

Azufre

La cal con azufre y el azufre elemental son muy útiles contra una amplia variedad de fungosis de las plantas. El azufre es fitotóxico para muchas especies de plantas; generalmente se emplea como fungicida de protección, actúa bloqueando algunas enzimas que intervienen en el mecanismo respiratorio del hongo (Alpuche, 1990a).

Efectos en el Ambiente

El azufre es un elemento esencial para la vida; su toxicidad para los mamíferos es muy baja, por lo que la presencia de sus residuos en los alimentos y en el ambiente no se considera importante (Alpuche, 1990).

Tabla 1. Clasificación química de los fungicidas.

Grupo	Tipo	Ejemplos
Inorgánicos	Azufre	Caldo bordelés
	Derivados del cobre	Sulfato de cobre
Organometálicos	Orgaestánicos	Acetato de fenilestaño
	Organomercuriales	Derivados de alquil-mercurio
	Ditiocarbámicos	Zineb, Mancozeb, Maneb
	Fenólicos	Pentaclorofenol, DNOC
	Ftalímicos	Captán, Foltep, Captafol
Orgánicos	Sulfonamidas	Bensulide
	Bencimidazoles	Benomilo, Tiabendazol
	Quinonas	Cloranilo
	Tiofanatos	Tiofanato
	Oxatiinas	Carboxim

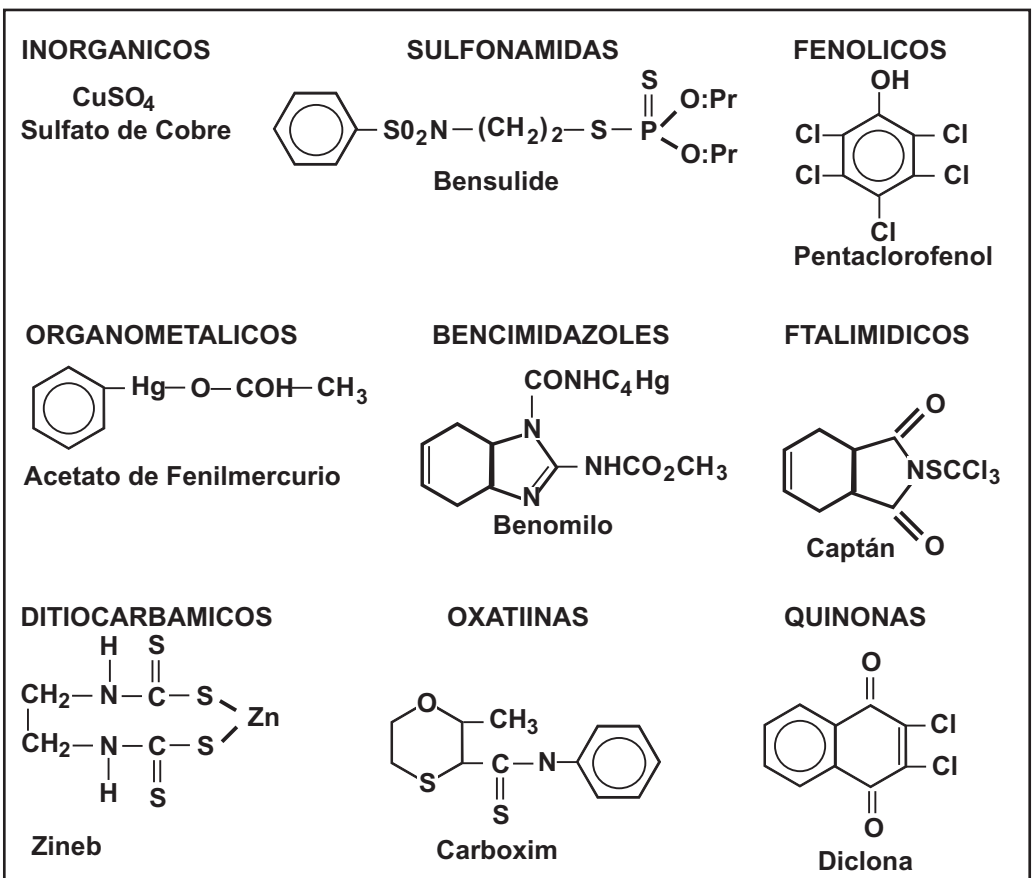


Figura 1. Ejemplos de la estructura química de algunos fungicidas.

Cobre

Entre los derivados del cobre que se emplean como fungicidas están: el sulfato, el oxicloruro, el carbonato, el cobre rojo (óxido cuproso) y el caldo bórdeles, que es una mezcla de sulfato de cobre y cal.

El empleo de los derivados de cobre como fungicidas disminuyó en gran medida como resultado de la introducción de los fungicidas ditiocarbámicos (IPCS, 1988). El sulfato de cobre fue el primer compuesto usado como protector de semillas y es el más importante de los derivados cúpricos que se emplean como fungicidas; es moderadamente soluble en agua y se ha empleado como preservador de madera desde hace 200 años (Alpuche, 1990a). Se piensa que estos fungicidas actúan como iones cúpricos, inhibiendo una gran variedad de grupos tiol (-SH) en las enzimas; también provocan la coagulación del protoplasma celular y causan la muerte de la espora del hongo.

Fungicidas Organometálicos

La toxicidad de los metales para los hongos se ha relacionado con su posición en la Tabla Periódica de los Elementos. Dentro de un grupo dado, la toxicidad del metal hacia los hongos aumenta con la masa atómica. La toxicidad relativa de varios cationes metálicos para los hongos tiene el orden: Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Fe>Ca. Aunque el catión metálico más tóxico para los hongos es la plata, los compuestos organomercuriales son los que más se han usado como fungicidas.

Fungicidas Organoestánicos

Estos fungicidas son fitotóxicos, se usan sobre todo para el control del mildiú en las maderas, en productos textiles y en pinturas, por ejemplo, de embarcaciones. También se han empleado mucho como germicidas, para el control del légamo en las fábricas de papel y, con frecuencia, en los hospitales para desinfectar la piel y eliminar el *Staphylococcus* sp (Alpuche, 1990). El acetato de trifenilestaño (acetato de fenilestaño o brestán) tiene un espectro de acción muy amplio y se utiliza especialmente para el control del tizón de la papa y en las enfermedades llamadas “manchas de las hojas” del apio y la remolacha azucarera. El hidróxido de trifenilestaño se emplea contra las royas del azúcar, de la papa, del arroz y del café; otro compuesto importante de este grupo es el óxido de tributil-estaño (Alpuche, 1990). Los compuestos organoestánicos deben su actividad biocida a la acción del estaño como inhibidor o desacoplador de la fosforilación oxidativa dentro de la mitocondria.

Efectos en el Ambiente

Los fungicidas organoestánicos están en proceso de revisión debido a sus efectos ambientales adversos, principalmente la bioacumulación y los daños a la biota acuática (United Nations, 1987).

Fungicidas Organomercuriales

Los compuestos organomercuriales fueron introducidos en las prácticas agrícolas en Europa, alrededor de 1915, para el tratamiento de granos y semillas, con objeto de evitar enfermedades fúngicas antes de la germinación y durante el crecimiento de las plantas. En los años siguientes se desarrollaron e introdujeron al mercado una gran variedad de fungicidas organomercuriales, como sales simples, ó bien, como compuestos más complejos. Los organomercuriales se clasifican en tres grupos: alquil-mercúricos, alcoxialquil-mercúricos y arilmercúricos (Alpuche, 1990a).

Efectos en el Ambiente

Los derivados orgánicos del mercurio tienen carácter permanente, se bioacumulan y se biomagnifican. Una vez que un ecosistema ha quedado contaminado por mercurio, este elemento permanece en él definitivamente. La biomagnificación de metilmercurio de origen industrial a través de las redes tróficas acuáticas causó en Japón las primeras intoxicaciones masivas con este compuesto, cuyos síntomas se conocen como enfermedad de Minamata

(Alpuche, 1990). El comportamiento ambiental y toxicológico de los derivados de metilmercurio es independiente de la fuente de este compuesto, ya sea agrícola, industrial o ambiental y ha sido causa de la prohibición estricta de los fungicidas organomercuriales en casi todo el mundo (Alpuche, 1990).

Fungicidas Orgánicos

Los compuestos orgánicos ocupan un lugar de gran importancia entre los fungicidas actuales; su uso se ha incrementado notablemente en los últimos años, tanto en la agricultura, como en la industria. Pertenecen a una extensa variedad de grupos químicos. Los más importantes de estos son: ditiocarbamatos, derivados fenólicos, derivados ftalimídicos, sulfonamidas, bencimidazoles, tiofanatos, oxatiinas y pirimidinas.

Efectos en el Ambiente

Muchos de estos fungicidas reducen la actividad fúngica del suelo pero, con excepción de los fungicidas organomercuriales y el benomilo, estos efectos suelen ser transitorios y reversibles (Alpuche, 1990). Los fungicidas orgánicos que se emplean en la agricultura por lo general, no son persistentes. Sin embargo, la degradación en el suelo de algunos, como el bis-ditiocarbámico metham, da lugar a contaminantes muy tóxicos, como la dimetil-tiourea y el disulfuro de dimetil-thiuram (Alpuche, 1990). En la Tabla 2 se presenta la vida media de varios fungicidas.

Tabla 2. Vida media de algunos fungicidas en el suelo (Alpuche, 1990b).

Compuesto	Concentración mg/kg (ppm)	Vida Media (dias)
Nabam	100	16
Cloranilo	2000	17
Thiram	160	38
Ziram	180	445
Captán	250	70
Zineb	800	77

Fungicidas Ditiocarbámicos

Los fungicidas ditiocarbámicos se clasifican en dos grupos principales: los dimetil-ditiocarbámicos, como ferbam, thiram y ziram y los etilen-bis-ditiocarbámicos, entre ellos, nabam, maneb, mancozeb, zineb y metiram. Hay algunas diferencias entre los grupos en cuanto a su eficacia relativa y espectro de actividad; también parece haberla en cuanto al sitio de acción de cada grupo (Alpuche, 1990).

Modo de Acción

Los etilen-bis-ditiocarbamatos puros son inactivos como fungicidas; al ser expuestos al aire, generan isotiocianatos que actúan como fungicidas en virtud de su capacidad para reaccionar dentro de la célula fungosa con compuestos de tipo tiol que son esenciales para la vida (Alpuche, 1990).

Probablemente, los dimetil-ditiocarbamatos deben su fungitoxicidad a su habilidad para quelar a determinados iones metálicos, especialmente el cobre. Los compuestos etilen-bis-ditiocarbámicos actúan por un mecanismo diferente, que requiere la descomposición oxidativa del producto en la superficie de la hoja, hasta dar productos tales como disulfuro de tiuram, disulfuro de carbono y, posiblemente, diisocianato de etileno (Alpuche, 1990).

Efectos en el Ambiente

Todos los fungicidas ditiocarbámicos contienen un átomo metálico, el cual es un contaminante permanente por definición; en consecuencia, el uso de estos productos aumenta la concentración de dichos metales en los suelos y modifica los ciclos biogeoquímicos respectivos, con todas las consecuencias adversas que se derivan de ésto. Algunos de ellos, como maneb y mancozeb, producen residuos que pueden contaminar los recursos hídricos (Somasundaram y Coats, 1991).

Existen pocos datos acerca de los efectos de los tiocarbamatos en los ecosistemas, pero se sabe que pueden afectar las actividades enzimáticas, la respiración y la nitrificación en los ecosistemas terrestres, cuando se encuentran en concentraciones mayores de 10 mg/kg de suelo seco. En concentraciones más bajas, los organismos del suelo son capaces de metabolizar los tiocarbamatos y sus productos de biodegradación.

La toxicidad aguda y a largo plazo de los tiocarbamatos varía de un compuesto a otro; para peces, la concentración tolerable varía de 5 a 25 mg/l de agua. Los tiocarbamatos representan poco riesgo para aves y abejas (US-FDA, 1981).

Los compuestos etilen-bis-ditiocarbámicos pueden reducir la biomasa microbiana en el suelo y alterar la relación bacterias/hongos (Madhun, 1990). Son poco móviles en el suelo y son biodegradables; sin embargo, sus productos de biodegradación son tóxicos. Así, en el medio acuático, los ditiocarbamatos se descomponen en etilentiourea y otros compuestos análogos con potencial carcinogénico y que son especialmente peligrosos para los peces. El uso de maneb y zineb como fungicidas agrícolas puede provocar la contaminación de cuerpos acuáticos con estos compuestos en concentraciones capaces de causar efectos adversos en peces; especialmente en los estadios juveniles de algunas especies como la trucha arco iris (IPCS, 1988; Lentza-Rizos, 1990).

Fungicidas Fenólicos

La mayoría de estos fungicidas, especialmente los que contienen cloro, son tóxicos para los microorganismos; su acción bactericida, así como sus aplicaciones como fungicidas, son conocidas desde hace mucho tiempo. La mayoría de los fenoles son demasiado fitotóxicos para usarse como fungicidas agrícolas y se emplean principalmente como fungicidas industriales. Por ejemplo, los cresoles contribuyen en gran medida a la acción fungicida del aceite de creosota que se emplea como preservador de la madera; los fenoles clorados -como el pentaclorofenol y sus derivados- se usan ampliamente como biocidas industriales y para proteger de los hongos a materiales como la madera y los textiles (Alpuche, 1990).

Los dinitrofenoles son plaguicidas muy versátiles, el 2,4- dinitro-orto-cresol (DNOC) fue utilizado por primera vez como insecticida en 1892 y como herbicida selectivo en 1933; es demasiado fitotóxico para emplearse como fungicida foliar. En cambio, el dinocap es un aficida no sistémico y un fungicida de contacto muy eficaz para el control de mildiús polvosos en cultivos hortícolas (Alpuche, 1990).

Modo de Acción

La acción fungicida de estos compuestos depende de su capacidad para desacoplar la fosforilación oxidativa y evitar la incorporación del fosfato inorgánico al ATP sin afectar el transporte de electrones, lo que finalmente provoca que las células mueran (Alpuche, 1990).

Efectos en el Ambiente

Toxicológicamente, los fungicidas fenólicos más importantes son el pentaclorofenol (PCP) y el dinitro-orto-cresol (DNOC). El pentaclorofenol es altamente tóxico y, como resultado de sus propiedades biocidas, afecta adversamente a los organismos en suelo y agua en concentraciones relativamente bajas. Las algas parecen ser el organismo acuático más sensible a los efectos tóxicos del pentaclorofenol, aunque la mayoría de los vertebrados y los invertebrados acuáticos son afectados por él (IPCS, 1987). Este compuesto es acumulado por los organismos acuáticos; los peces de agua dulce presentan factores de bioconcentración superiores a 1000 en comparación con los presentados por los peces marinos que son menores de 100 (Warwick, 1990).

Fungicidas Ftalimídicos

También se les conoce como sulfenimidas. Son fungicidas de contacto muy potentes que contienen el grupo N-triclorometiltio; el ejemplo más conocido es el captan, un fungicida foliar persistente muy eficaz. Subsecuentemente se han desarrollado compuestos análogos como el folpet y el captafol, que también se emplean como fungicidas foliares (Alpuche, 1990).

Modo de Acción

La actividad fungicida de estos compuestos depende, posiblemente, de la ruptura del enlace R-S por reacción con los tióles celulares, a los cuales oxidan dentro de la célula del hongo, al mismo tiempo que liberan productos tóxicos. El captan interactúa con los tióles celulares produciendo tiofosgeno, el cual, al combinarse con enzimas vitales que contienen grupos sulfhidrilo, amino o hidroxilo, envenena al hongo. El folpet ocasiona una inhibición importante de la actividad de la alfa-quimotripsina aislada. Como esta enzima no contiene grupos tióles, se piensa que puede haber otras reacciones de importancia para la acción de estos compuestos (Alpuche, 1990).

Efectos en el Ambiente

El captafol y sus metabolitos pueden bioacumularse en algunos peces en concentraciones 750 veces mayores a las del medio; en cambio, el captan no posee potencial de bioacumulación. Estos fungicidas son poco móviles en el suelo (Johnson y Finley, 1980).

Otros Fungicidas Orgánicos

Quinonas

Un buen número de quinonas se encuentran en las plantas y son también producto del metabolismo de varios tipos de hongos. Algunos miembros de este grupo se usan como fungicidas agrícolas, por ejemplo, la tetracloro-robenzo-quinona o cloranilo, la cual es muy útil para el recubrimiento de semillas, aunque no es tan eficaz como fungicida foliar, ya que se descompone rápidamente con la luz solar. Probablemente, las quinonas deben sus propiedades fungicidas a una reacción de adición con enzimas respiratorias que contienen grupos sulfhidrilo y que ocurre en la célula fungosa (Alpuche, 1990).

Fungicidas Sistémicos

La acción fungicida sistémica se ha demostrado en muchos compuestos: sulfonamidas, antibióticos, benzimidazoles, oxatiinas y pirimidinas. En un principio, su descubrimiento tuvo poco impacto en el control a gran escala de enfermedades fungosas, ya que estos productos eran muy caros, no eran suficientemente activos en condiciones de campo, o bien, causaban daños por fitotoxicidad. Hoy varios fungicidas sistémicos son muy empleados en diversos cultivos para el control de las fungosis (Alpuche, 1990).

Sulfonamidas

Desde el punto de vista de las propiedades antifúngicas sistémicas, constituyen la clase más importante. Se han empleado principalmente para combatir las royas en los cereales pero, debido a que se necesitan elevadas cantidades del compuesto, existe el peligro de provocar daño por fitotoxicidad en la planta hospedera. Otra desventaja importante es que, más que fungicidas, son fungistáticos (Alpuche, 1990).

Bencimídazoles

Los compuestos representativos de este grupo son benomilo y tiabendazol. Ambos son fungicidas sistémicos de amplio espectro, activos contra muchos hongos patógenos, incluyendo los mildiús polvosos y los patógenos del suelo. El benomilo es un compuesto más activo de este grupo y se emplea mucho como rociado foliar, en el recubrimiento de semillas o directamente en el suelo, para el control del moho gris y otras enfermedades fúngicas (Alpuche, 1990b). La fungitoxicidad de estos productos está claramente asociada con la presencia del anillo de bencimidazol, el cual probablemente sea responsable de la acción fungicida (Alpuche, 1990b).

Los bencimidazoles tienen efectos embriotóxicos, teratogénicos y gonadotóxicos. En el estómago de los mamíferos, pueden formar compuestos N-nitroso, los cuales son mutágenos y carcinógenos potentes (Alpuche, 1990b).

Tiofanatos

Constituyen un grupo relativamente nuevo de fungicidas sistémicos cuya estructura está basada en la tiourea. Los más conocidos son

el tiofanato y el metiltiofanato; ambos son eficaces contra hongos patógenos tales como el mildiú polvoso del manzano, los mildiús de la cebada y el pepino o el tizón de la vaina de arroz (González, 1988). Tienen un alto grado de persistencia en la actividad sistémica, por asimilación a través de las raíces (Alpuche, 1990b).

Oxatilinas

Son compuestos heterocíclicos con propiedades fungicidas sistémicas importantes; algunos ejemplos son el carboxím y el oxicarboxím. El oxicarboxím tiene actividad sistémica contra las royas en los cereales y en las hortalizas y es útil en el tratamiento de semillas. Estos compuestos inhiben fuertemente el metabolismo oxidativo de la glucosa y el acetato, así como la síntesis del ARN y el ADN, aunque esto puede ser resultado de la falta de energía celular debida a la inhibición de la respiración (Alpuche, 1990b).

Literatura Citada

Alpuche, L. 1990, Los funguicidas. Aspectos generales, p. 215-217. *In:* L. Albert (coord.). Los Plagiuicidas. El Ambiente y la Salud. Centro de Ecodesarrollo. 331 p.

Alpuche L. 1990a. Los funguicidas inorgánicos y organometálico, p. 218-230. *In:* L. Albert (coord.). Los Plagiuicidas. El Ambiente y la Salud. Centro de Ecodesarrollo. 331 p.

Alpuche L. 1990b. Los funguicidas orgánicos, p. 231-249. In: L. Albert (coord.). Los Plagiuicidas. El Ambiente y la Salud. Centro de Ecodesarrollo. 331 p.

IPCS, 1988. Dithicarbamate Pesticides. Ethylenethiourea, and Propylenethiourea: A general introduction. Environmental Healt Criteria 78, WHO, Ginebra, Suiza, 139 p.

IPCS, 1990b. Methylmercury. Environmental Healt, Criteria 101. WHO, Ginebra, Suiza, 15 p.

Johnson, W.W., y M.T Finley, 1980. Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates. US-Fish and Wildlife Service. Washington, D.C.

Kagan, Y. S., 1985. Principles of Pesticide Toxicology, GKNT. UNEP/IRPTC. Moscú 98 p.

Lentza-Rizos, C., 1990. Ethyienethiourea (ETU) in relation to use of ethyienebisdithiocarbamate (EBDC) fungicides. *Rev. Environm. Contam. Toxicol.*, 115:1-38

Somasundaram, L., y J.R. Coats, 1991. Pesticide transformation producís in the environment. Cap. 1. *In*: L Somasundram and J.R. Coats. (Ed.) Pesticide Transformation Products in the Environment, ACS Symposium Series 454, Washington, D.c. 452 p.

United Nations, 1987. Consolidated List of Products Whose Consumption and/or Sale Have Been Banned, Withdrawn, Severely Restricted or not Approved by Governments, 2a. Ed., Nueva York, 655 p.

USFDA, 1981. The FDA Surveillance Index, National Technical Information Sevice, us Department of Commerce, Food and Drug Administration, Washington, D.C. 257 p.

Warwick, F. S., 1991. The pH dependent accumulation of PCP in aquatic microcosms with sediment, *Aquat. Toxicol.*, 18: 199-217.

Viveros Ruiz, A.D., 2005. Química y ecotoxicología de los herbicidas, p. 199-206. *In:* A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Química y Ecotoxicología de los Herbicidas

10

Alma Delia Viveros Ruiz

Investigaciones Biotecnológicas, A.C. (INBIOTEC)

Resumen

En el presente capítulo se presentan las propiedades fisicoquímicas, ecotoxicológicas y modo de acción de los herbicidas más importantes por su amplio uso en la agricultura para el control de malezas. Estos factores son de gran importancia para la evaluación del comportamiento ambiental de dichas sustancias. Entre los compuestos químicos más usados en México para el control de malezas se encuentran los herbicidas derivados del ácido fenoxiacético, tales como el 2,4-D y el 2,4,5-T; los compuestos bipiridílicos, como paraquat y diquat; los herbicidas triazínicos (simazina y atrazina) y los derivados de la urea (monurón y diurón).

Abstract

This chapter discusses the ecotoxicological properties and mechanisms of action of the most important herbicides used for the control of weeds in agriculture. These characteristics are relevant for the assessment of environmental behavior of these compounds. The most important herbicides used to control weeds in México are phenoxyacids such as 2,4-D and 2,4,5-T; bipyridilium compounds (paraquat and diquat), S-triazines (simazine and atrazine) and urea derivatives (monuron and diuron).

Introducción

Los herbicidas son sustancias que se usan para destruir o controlar el crecimiento de vegetales que se consideran indeseables, principalmente en agricultura, por competir con los cultivos por nutrimentos, agua, luz y espacio o por la fitotoxicidad de algunas de ellas. En general, se considera necesario el uso de herbicidas para controlar el desarrollo de las malezas y evitar un incremento en los costos de producción.

El uso de sustancias como la sal, para el control de la vegetación, se remonta a la antigüedad; el uso de sustancias químicas más específicas aumentó a fines del siglo XIX, cuando se comprobaron las propiedades herbicidas del caldo bórdeles.

La síntesis de herbicidas orgánicos comenzó en Francia en 1933, con la introducción del 2,4-dinitro-o-cresol (DNOC) y fue a partir del descubrimiento de la actividad herbicida del 2,4-D, en 1944, que se comenzaron a sintetizar y evaluar numerosas sustancias para usarlas como herbicidas.

Clasificación

Los herbicidas se pueden clasificar de acuerdo con su función, modo de acción, momento de aplicación y constitución química (Tabla 1).

Los herbicidas orgánicos son actualmente los compuestos de más amplio uso en la agricultura. En la Tabla 2 se presentan algunos ejemplos de cada grupo. A continuación, se verán con más detalle los grupos de compuestos que son los más importantes, debido a su amplio uso y los peligros que representan para el ambiente.

Herbicidas Fenoxiacéticos

Los ácidos 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D) y 2,4,5-tricloro-fenoxiacético (2,4,5-T) son los compuestos representativos de este grupo y, probablemente, fueron hasta hace poco los herbicidas más utilizados en muchos países del mundo (Fig. 1). Se suelen aplicar como sus derivados de tipo éster, amida o como sales. Entre los compuestos de este grupo que fueron importantes por su amplio uso están: silvex,

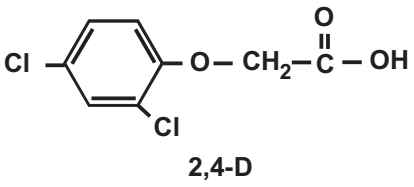
Tabla 1. Clasificación general de los herbicidas.

Criterio	Clases	Características
Selectividad	Selectivos	Específicos para las malezas, se usan para destruidas sin causar daño a los cultivos.
	No Selectivos	Destruyen todas las plantas; estos productos, se usan cuando se quiere exterminar por completo todos los vegetales, por ejemplo, en la construcción y el mantenimiento de carreteras y vías férreas.
Mecanismo de Acción	De contacto	Al aplicarse de manera directa a las plantas, las destruyen en forma total o parcial.
	Sistémicos	Se absorben en la porción de la planta que ha sido tratada y ejercen su acción tóxica en otra parte de ella.
Momento de Aplicación	Pre-emergentes	Se usan cuando la maleza aún no ha brotado de la superficie del suelo, independientemente del desarrollo del cultivo.
	Emergentes	Se aplican cuando las plántulas de las malezas brotan de la superficie del suelo.
	Post-emergentes	Se emplean para eliminar las malezas desarrolladas, con o sin la presencia del cultivo.
Naturaleza Química	Inorgánicos	Sales de metales que actúan como herbicidas no selectivos.
	Orgánicos	Principalmente compuestos sintéticos como los fenoxiacéticos, triazínicos, bipiridílicos, derivados de la urea, tiocarbamatos, derivados del ácido benzoico, del uracilo, de la anilina, del ácido picolínico y de la glicina.

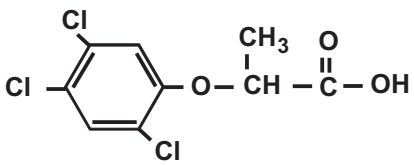
Tabla 2. Algunos compuestos de los principales grupos de herbicidas

Grupo	Compuesto
Fenoxiacéticos	2,4-D, 2,4,5-T, Silvex
Bipiridídicos	Paraquat, Diquat
Triazínicos	Atrazina, Ametrina, Simazina
Derivados de la urea	Diurón, Linurón, Monurón

ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético o MCPA y el sulfato 2-(2,4-dicloro-fenoxi) etil sódico o sesona; una mezcla de esteres del 2,4-D y el 2,4,5-T, conocida como "Agente Naranja", se usó muy ampliamente hace años (IPCS, 1984).



2,4-D



SILVEX

Figura 1. Ejemplos de herbicidas fenoxiacéticos.

Mecanismos de Acción y Propiedades

Por estar relacionados químicamente con la hormona del crecimiento de las plantas conocida como auxina, estos productos también son llamados "herbicidas hormonales". Sus propiedades herbicidas dependen del número y posición de los átomos de halógeno en la molécula. La mayoría de ellos es de acción sistémica: se absorben por los tejidos y se transportan por la savia hasta llegar a los sitios en los que el consumo de nutrimentos es mayor y en donde ejercen su acción. Su eficacia es óptima cuando la planta está en crecimiento activo (Guenzi, 1974).

En las plantas sensibles a ellos, los efectos se presentan como: curvatura, deformación, adelgazamiento y marchitez de hojas y tallos; el crecimiento se detiene, la planta se pone amarilla y luego muere. Durante este proceso aumenta la respiración de la planta, disminuye la fotosíntesis y los nutrimentos de reserva se consumen con mayor rapidez. Las propiedades fisicoquímicas de los derivados fenoxiacéticos determinan su comportamiento ambiental. Debido a su estructura química, se degradan con rapidez en el ambiente por acción química, física y biológica, por lo tanto no persisten ni se bioacumulan (IPCS, 1989). Los principales factores que intervienen en la degradación son: a) los microorganismos del suelo y agua y b) las condiciones ambientales como temperatura, luz ultravioleta y pH (Plimmer, 1977).

Toxicidad sobre Organismos Acuáticos

En general, estos compuestos son de baja toxicidad para los microorganismos del suelo y del agua. Las formulaciones a base de esteres del 2,4-D tienen mayor toxicidad para los organismos acuáticos que las sales o el ácido libre. Hay variaciones en la sensibilidad de las diversas especies hacia las diferentes formulaciones (IPCS, 1989).

El 2,4-D inhibe el crecimiento y la fijación del nitrógeno en algunas algas azul-verdes, que son la fuente de nitrógeno más importante en los suelos tropicales húmedos. Este problema es menor con el uso de formulaciones a base de aminas. Los esteres derivados del 2,4-D son tóxicos para los peces, en particular para las formas juveniles; por ésto, no deben emplearse para el control de malezas acuáticas, ni en aplicaciones terrestres que tengan el potencial de afectar a los sistemas acuáticos, por ejemplo, en las orillas de ríos y lagos (IPCS, 1989)

Se han observado efectos secundarios de la aplicación de 2,4-D en cuerpos acuáticos después de varios meses del tratamiento. En estanques donde se usó este compuesto se observó una diversidad béntica más baja como resultado del incremento en la depredación de ciertos organismos. Esta alta depredación se debió a la eliminación de especies vegetales que servían como refugio para estos organis-

mos (Stephenson y Mackie, 1986). Otro efecto adverso que puede tener la aplicación del 2,4-D, es una ligera acción tóxica sobre los macroinvertebrados debido a la muerte y degradación de macrófitas.

En concentraciones mayores a 10 ppm el 2,4-D afecta a varias especies de animales; en el trabajo de Way (1969), las larvas de *Crassostrea virginica* murieron después de una exposición a 1 ppm de éster butoxietílico-etanol de 2,4-D, y aunque los huevos de este organismo soportaron una exposición a la misma concentración, presentaron efectos deletéreos en su desarrollo.

Estos efectos son alarmantes si se toma en cuenta que las concentraciones recomendables para el control de plantas acuáticas son de 20 a 30 kg por hectárea y dan como resultado concentraciones de de 7.34 a 11.02 ppm aún cuando se distribuyan en un cuerpo acuático de 30 cm de profundidad (Way, 1969).

Los resultados de las investigaciones sobre 2,4-D, sugieren que en las dosis recomendadas de aplicación de herbicidas, el riesgo de toxicidad aguda o crónica para peces y otros organismos es bajo. Sin embargo, en algunos casos, las dosis requeridas para una acción herbicida efectiva, por ejemplo en estuarios, en que no hay dispersión muy rápida, pueden encontrarse local y momentáneamente, concentraciones lo suficientemente elevadas para producir efectos tóxicos en las etapas susceptibles de algunos organismos acuáticos. Otro efecto ambiental importante es el indirecto sobre la diversidad de la vegetación; por esta causa debe evitarse dispersarlos sobre zonas que no son de cultivo.

Herbicidas Triazínicos

La simazina y la atrazina son los compuestos mas utilizados de este grupo. Conforme a su construcción química, los compuestos triazínicos se clasifican en: halogenados con simazina y triazina; metoxilados con prometón y atracón, y tiometilados como simetrina y a metrina. En la figura 2 se muestran algunos ejemplos de herbicidas triazínicos.

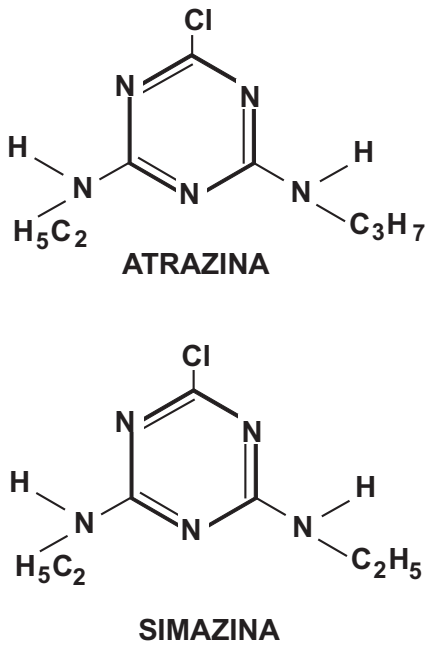


Figura 2. Ejemplos de herbicidas triazínicos.

Mecanismos de Acción y Propiedades

Actúan como inhibidores de la fotosíntesis y depresores de los procesos de germinación, tanto en zacates, como en malezas de hoja ancha. Su primer efecto en la interferencia con la biosíntesis de los carotenos; los síntomas en la planta incluyen clorosis, tono amarillento y muerte. La mayoría de los herbicidas triazínicos son de acción sistémica y aplicación pre-emergente. Son ampliamente usados para el control selectivo de maleza, sobre todo, en cultivos de caña de azúcar y maíz.

Toxicidad sobre Organismos Acuáticos

Estos compuestos son moderadamente persistentes y pueden contaminar los mantos freáticos. En el medio acuático, los huevecillos y las larvas son los estadíos de desarrollo más sensibles a este compuesto. La atrazina produce mutaciones en embriones de *Brachydanio rerio* (Pez cebra) con: alteraciones morfológicas externas de tronco y cola; reducción en la supervivencia de peces jóvenes y en el desarrollo de las larvas; incremento en la incidencia de edema y muerte en la primera semana de desarrollo (George y Nagel, 1990).

Herbicidas Bipiridílicos

Por su amplio uso como herbicidas de contacto, el diquat y el paraquat están entre los herbicidas heterocíclicos mas importantes en la actualidad (Fig. 3) estos compuestos son herbicidas de contacto de carácter básico y sus productos comerciales son los respectivos dibromuros o bicloruros.

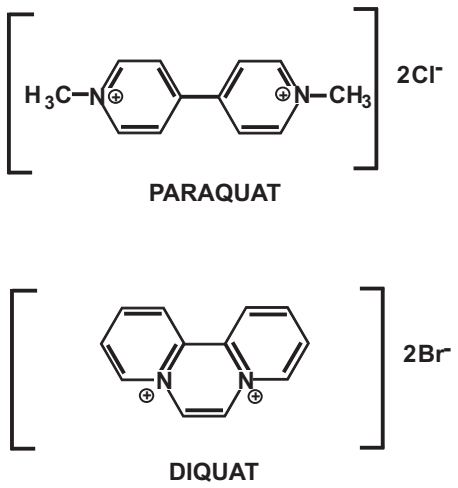


Figura 3. Ejemplos de herbicidas bipiridílicos.

Mecanismos de Acción y Propiedades

Para que los compuestos bipiridílicos ejerzan su acción herbicida son esenciales la luz, el oxígeno y la clorofila. Su actividad se debe a la facilidad con que forman radicales libres estables y solubles en agua que se reoxidan en la planta para dar peróxidos, los cuales son muy tóxicos para sus tejidos (Cremiyn, 1979).

En comparación con el 2,4-D y el 2,4,5-T, los herbicidas bipiridílicos tienen ciertas ventajas pues, debido a un intercambio iónico con los componentes de la arcilla, se desactivan al entrar en contacto con el suelo, lo cual propicia que se unan firmemente a las partículas de suelo y, en principio, no queden disponibles para una acción posterior (IPCS, 1984) aunque esto ha sido cuestionado.

Por lo anterior, estos herbicidas suelen quedar fijados en los suelos y sedimentos, en donde son degradados lentamente por los microorganismos. Los residuos que quedan en la superficie de las hojas se degradan con el tiempo. No se han observado efectos significativos de estos herbicidas sobre la fertilidad del suelo (Brown, 1978).

Toxicidad sobre Organismos Acuáticos

La toxicidad del paraquat para los peces no suele representar un riesgo grave y depende de la especie, del tamaño del pez y de la dureza del agua (IPCS, 1984). Un efecto indirecto, asociado con su uso para eliminar las malezas acuáticas, puede ser el aumento de malezas en descomposición en el agua y la consecuente disminución del oxígeno disponible para los peces, lo que puede ser letal para algunas especies (IPCS, 1984).

Herbicidas Derivados de la Urea

A la fecha tienen uso comercial más de veinte productos de este grupo. Los más utilizados son: diurón, monurón y linurón (Fig.4).

Mecanismos de Acción y Propiedades

La acción herbicida de estos compuestos se debe a la fuerte inhibición de la fotosíntesis, la inhibición de la fosforilación oxidativa, las alteraciones en la síntesis de azúcares y en el me-

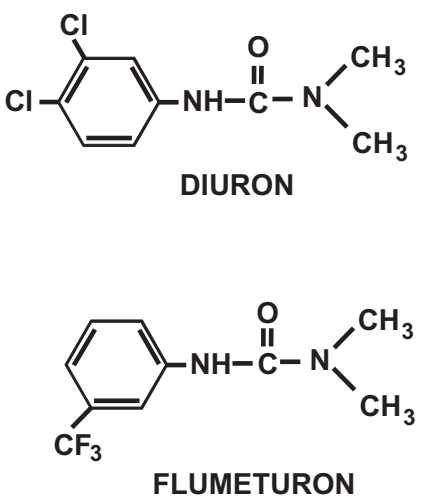


Figura 4. Ejemplos de herbicidas derivados de la urea.

tabolismo de las proteínas. También interfieren en los procesos enzimáticos de las plantas.

Estos herbicidas se degradan en el ambiente por acción de los microorganismos. En general, son moderadamente persistentes; por ejemplo, el tiempo requerido para la degradación total del diurón es de un año a partir de su aplicación; después de este período no se han encontrado residuos de este compuesto en el suelo (Maier-Bode y Hartel, 1981).

Toxicidad sobre Organismos Acuáticos

Estos herbicidas son moderadamente tóxicos para los organismos acuáticos. El diurón inhibe el crecimiento de algunas algas acuáticas y en los peces causa: distrofia y necrosis del epitelio branquial, necrosis del hígado, cambios distróficos de órganos parenquimatosos y células cerebrales (IRPTC, 1991).

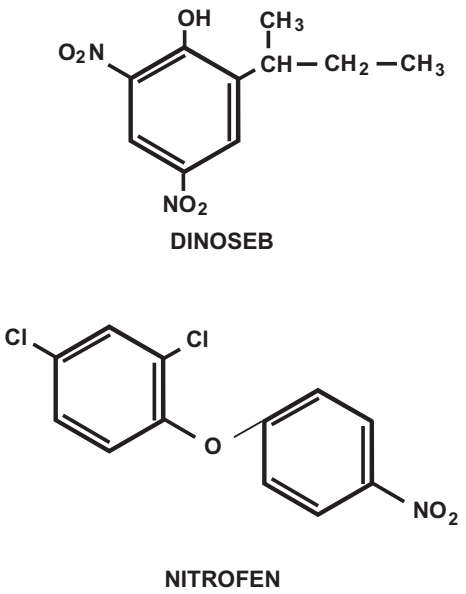


Figura 5. Ejemplos de otros herbicidas.

Otros Herbicidas

En vista de la gran variedad de grupos químicos y estructuras que tienen acción herbicida, no es posible discutirlos a todos detalladamente; sin embargo, debe advertirse que en 1986 el uso del dinoseb fueron prohibidos en Estados Unidos por orden de emergencia debido a su potencial para causar defectos congénitos y a su persistencia en los mantos freáticos. Éste y otros herbicidas relacionados con el nitrofén (Fig. 5), han sido prohibidos en varios países (IOCU, 1986).

Entre los herbicidas de mayor uso en la zona costera del Golfo de México, destaca el propanilo, por lo que a continuación se resume la información sobre este compuesto.

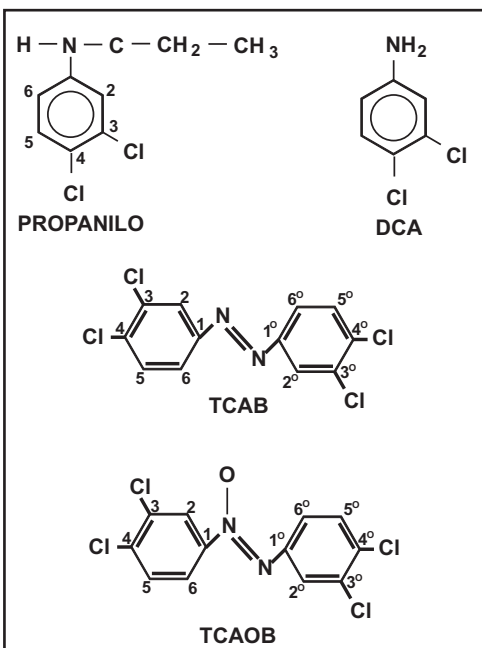


Figura 6. Estructura química del propanilo y algunas de sus impurezas.

Propanilo

La 3',4'-dicloropropioanilida o propanilo (Fig. 6) es una fenilamida utilizada en grandes volúmenes como herbicida selectivo post-emergente para el control de malezas en el cultivo del arroz, es ligeramente persistente y peligroso en el ambiente (González, 1988, CICOPLAFEST, 1991). Este producto puede contener impurezas como el 3,3',4,4'- tetracloroazobenceno (TCAB) y el 3,3',4,4'- tetracloroazoxibenceno (TCAOB), (Pothuluri *et al.,* 1991).

Toxicidad sobre Organismos Acuáticos

El propanilo es un tóxico con efecto agudo para los organismos acuáticos, especialmente para los peces en estadios juveniles; tiene efectos tóxicos en los estadios larvarios de diversas especies y también se ha observado que puede provocarles la muerte o deformidades como edema en la región del pericardio con reabsorción del saco vitelino (Pothuluri *et al.,* 1991).

Según Tucker (1987), el propanilo es un potente inhibidor de la fotosíntesis del fitoplancton. La dicloroanilina (DCA), que es un residuo tóxico del propanilo, permanece en concentraciones lo suficientemente altas para producir efectos tóxicos en las poblaciones de peces aún una semana después de la aplicación del herbicida (Pothuluri *et al*., 1991). Popova (1973) encontró una disminución en el crecimiento de organismos expuestos durante 60 días a propanilo sin que los peces se recuperaran al cesar la exposición.

Persistencia

La vida media del propanilo en estanques es de 2 a 6 días y sus productos de degradación (DCA, TCAB y TCAOB) que son compuestos análogos a las TCCD, parecen ser persistentes en el ambiente y en el suelo (Tucker, 1987). Los factores de bioconcentración que se han reportado para propanilo son de 69 a 111 para exposiciones bajas y altas respectivamente (Pothuluri *et al*., 1991; Rogers, 1970).

Literatura Citada

Brown, W., 1978. Ecology of Pesticides, John Wiley and Sons, Inc. New York.

CICOPLAFEST. 1991. . Catálogo Oficial de Plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. SARH/SEDUE/SS. Mexico D.F 469 p.

Cremlyn, R., 1979. Pesticides. John Wiley and Son. New York. pp. 140-148.

George, G., y R. Nagel, 1990. Toxicity of lindane, atrazine and deltamethrine to early lite stages of zebra fish. *Ecotoxicol. Environmental Safety*, 20:246-255.

González, M.A., 1988. Diccionario de Especialidades Agroquímicas. Ediciones P.L.M. México, D.F. 645 p.

Guenzi, W. D., 1974. Pesticides in Soil and Water, Soil Science Society of América, Inc. Wisconsin, USA, 630 p.

IOCU. 1986. . The Pesticide Handbook, Profiles for Action International Organization of Consumers Union. 2a. Ed. Penang Malasia. International Organization of Consumer Unions.

IPCS, 1984.2,4-Dichtorophenoxyacetic acid (2,4-D). Environmental Health Criteria 29, WHO, Ginebra, Suiza.

IPCS, 1989. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Environmental Health Criteria 84, WHO, Ginebra, Suiza.

IRPTC, 1991. Diurón, información proporcionada por el International Register of Potentially Toxic Chemicals. UNEP, Ginebra, Suiza.

Maier-Bode, H. y K. Hartel, 1981. Linuron and monolinuron, *Res. Rev.,* 45:95-124.

Plimmer, J. (Ed.), 1977. Pesticide chemistry in the 20th Century. ACS Symposium Series, 37. Washington,DC. American Chemical Society. p. 56-71.

Popova, G.V., 1973. Change in the morphophysiological Indices of some fish caused by Stam F-34. *Eksp. Vodn, Toksikol.,* 4: 38-49.

Pothuluri, J.V., J.A. Hinson, y C.E. Cerriglia, 1991. Propanil: toxicological characteristics, metabolism and biodegradation potential in soil. *J. Environ. Qual.,* 20(2): 330 347.

Rogers, C.A., 1970. Uptake and elimination of simazine by green sunfish *Lepomis cyanellus*. *Weed Science*, 18: 134-136.

Stephenson, M. y G.L. Mackie, 1986. Effects of 2,4-D treatment on natural benthic macroin-vertebrate communities in replicate artificial ponds. *Aquat. Toxicol.,* 9: 243-257.

Tucker, C.S., 1987. Short term effects of propanil on oxygen production by plankton communities from catfish ponds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*., 39: 245-250

Way, J.M., 1969. Toxicity and hazard to man, domestic animals and wildlife from some commonly used auxin herbicides. *Res. Rev,*. 26: 37-62.

Díaz-González, G., A.V. Botello, y G. Ponce-Vélez, 2005. Plaguicidas organoclorados en pastos y peces de los sistemas Candelaria-Panlau y Palizada del Este, laguna de Términos, Campeche, México, p. 207-224. *In:* A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

11

Plaguicidas Organoclorados en Pastos y Peces de los Sistemas Candelaria-Panlau y Palizada del Este, Laguna de Términos, Campeche, México

[1]Gilberto Díaz-González, [2]Alfonso V. Botello, y [3]Guadalupe Ponce-Vélez

[1] Universidad Autónoma Metropolitana- Xochimilco

[2] Universidad Autónoma de Campeche

[3]Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Resumen

En este trabajo se presentan los niveles de plaguicidas organoclorados que fueron determinados en la biota (vegetación sumergida , pastos y peces) de los dos principales sistemas estuarinos de la laguna de Términos, Campeche (Candelaria-Panlau y Palizada del Este). Es notorio que algunos compuestos como el endrín, el epóxido de heptacloro y el DDT, muestran relaciones que confirman su ingreso reciente al área de estudio, en tanto otros como el sulfato de endosulfan demuestran que su aplicación no es reciente. Algunos de estos plaguicidas, se presentaron con gran frecuencia y en porcentajes mayores al 60% del total de las muestras. De singular importancia, es la presencia de estos compuestos en tejidos de peces empleados para el consumo humano (*Arius melanopus* y *Chiclasoma sp*) principalmente DDT y endosulfán, los cuales se consideran altamente tóxicos y persistentes y cuyos niveles rebasan las normas ambientales internacionales y nacionales, con el consecuente riesgo a la salud humana.

Abstract

The levels of organochlorinated pesticides in two estuarine systems adjacent to Terminos lagoon (Candelaria–Panlau and Palizada del Este) are presented. Samples of biota (marine vegetation, grasses and fishes) was analyzed . It is noticeable the presence of chlorinated pesticides as Endrin, Heptachlore epoxide and DDT, whose shown relationships that confirm their presence from fresh inputs into the estuaries studied. Also, their frequence is high in most of the 60 % of samples analyzed. Of paramount importance, is the presence of these compounds mainly DDT and Endosulphan, which are higly toxic and persistent in tissues of fishes (*Arius melanopus and Chiclasoma sp*) used for human consumption, whose levels of concentration are above the limits of international and national regulations, because their potential risk for public health.

INTRODUCCIÓN

La laguna de Términos, es una de las lagunas costeras más extensas del país, con una superficie aproximada de 2500 km^2, de gran productividad y situada frente a la sonda de Campeche. Esta laguna y la sonda de Campeche constituyen la zona pesquera más importante del sur del Golfo de México. En años recientes, las actividades ganaderas y agrícolas han cobrado gran importancia y en forma conjunta la explotación petrolera se ha intensificado, así como una extensa y creciente producción arrocera (Vera-Herrera *et al.*, 1989).

Dos entradas permanentes comunican la laguna de Términos con el Golfo de México: Puerto Real y Carmen (Botello, 1978; Yánez-Arancibia y Day, 1988). La planicie costera del área de la laguna de Términos está drenada principalmente por cuatro ríos: río Candelaria cuya cuenca se localiza en la península de Yucatán y en su cauce se encuentran grandes cantidades de carbonato de calcio; río Palizada, forma parte de la red hidrológica de los ríos Mexcalapa, Grijalva y Usumacinta; río Chumpán, se genera en la planicie costera por la unión de los ríos San Joaquín y Salsipuedes; río Sabancuy que desemboca por el oriente y los arroyos Colax, Lagarteros y Chivojá Grande; por el sur los ríos Mamantel, Candelaria y sus afluentes que convergen en la Boca de Balchacah, el Chepe, el Palizada y los arroyos las Peñas y Marentes, que desembocan en la laguna del Este la cual se comunica con la laguna de Términos por el Oeste al igual que lo hacen las lagunas y esteros de Pom, Atasta y Puerto Rico, todos comunicados entre sí (Botello, 1978; Noreña-Barroso *et al.,* 1999). La figura 1 muestra el las estaciones de colecta del presente trabajo

Después de la segunda guerra mundial, los plaguicidas organoclorados, particularmente el DDT, fueron introducidos y usados intensa-

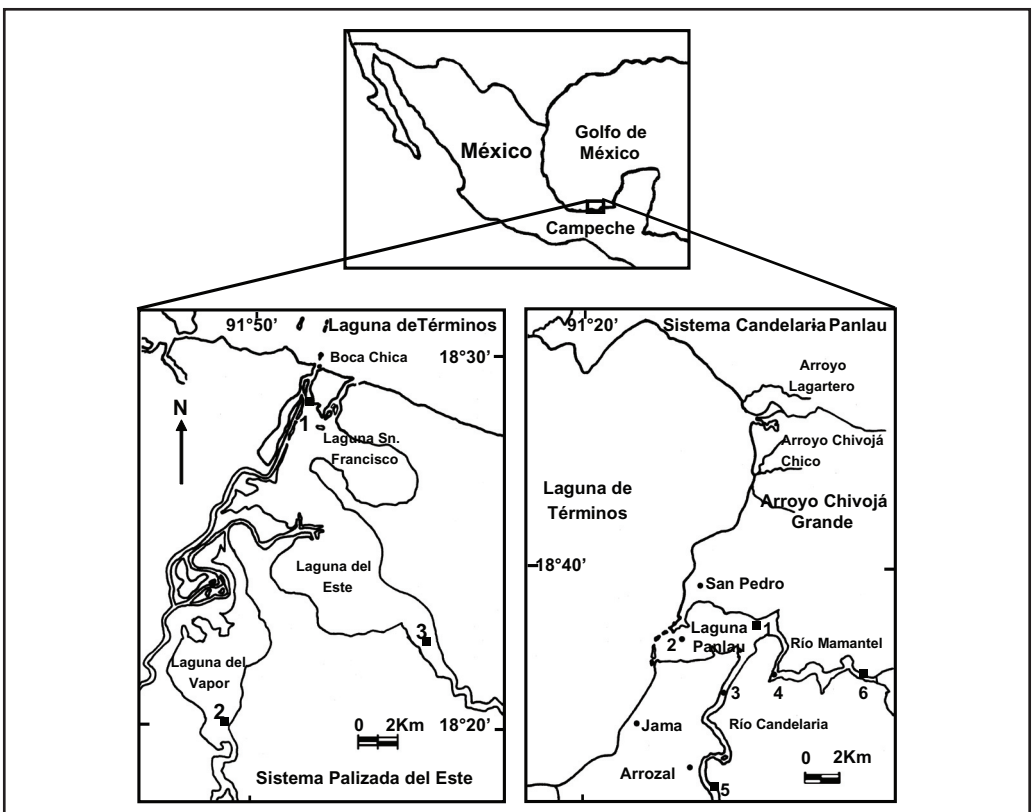


Figura 1. Localización de los sitios de colecta en los sistemas Palizada del Este y Candelaria-Panlau aledaños a la laguna de Términos, Campeche.

mente en el país para propósitos agrícolas y como parte de campañas internacionales para la erradicación de la malaria (Botello, 2000). Con el incremento de las actividades ganaderas, agrícolas, y campañas de salud pública, los plaguicidas organoclorados han sido dispersados ampliamente en la región, por lo que el objetivo de esta investigación fué determinar los niveles de estos contaminantes persistentes en peces de importancia comercial ya que son consumidos directamente por la población, así como los pastos marinos que sirven de refugio y fuente de nutrientes para la biota asociada al sedimento.

Materiales y Métodos

Para el análisis de plaguicidas clorados se empleó un cromatógrafo de gases con sistema capilar, Hewlett Packard Modelo 5890 A, equipado con Detector de Captura de Electrones, fuente de poder ^{63}Ni, acoplado a un integrador Modelo 3290 A, columna capilar de 30 m x 0.25mmDI x 0.25µm de grosor de capa, fase Fenil Metil Silicón al 5%, gas acarreador y auxiliar nitrógeno 1 y 30 mL/min; Inyector 260°C, Detector 300º; programa de temperatura: inicial 170º C, final 290°C, tiempo inicial 4 min, final 5, rampa 8°C/min, purga 0.5 min, modo de inyección split–splitless.

Las muestras de pastos y peces se colectaron en junio de 1988, febrero, marzo y septiembre de 1989; fueron secadas en estufa a 60°C y después molidas y tamizadas en una malla de 250µm.

Para la determinación de plaguicidas organoclorados en estas matrices biológicas, se usó el Método de Referencia para Estudios de Contaminación Marina No. 14, propuesto por UNEP/IAEA (1986), que consiste en lo siguiente:

Alícuotas de 2 g de tejido se colocaron con 200mL de hexano en Soxhlet por 8 horas, después de ser reducido a 10 mL, se trató con 3 mL de ácido sulfúrico concentrado para hidrolizar los lípidos, se centrífugó por 10 min a 2500 r.p.m., se transfirió el sobrenadante a un tubo de centrífuga y se rotoevaporó a 1 mL, se eluyó la muestra en una columna de vidrio de 10 cm de largo x 1 cm de DI, empacada con fibra de vidrio, 13 g de florisil desactivado al 1.25% y 2 g de sulfato de sodio anhidro. La muestra extraída se colocó en la columna eluyendo con 7 mL de hexano (fracción 1) luego con 10 mL de dietil éter en hexano al 25% (v/v) (fracción 2); ambas fracciones fueron concentradas y se inyectó 1 µL al cromatógrafo de gases.

La identificación y cuantificación de los plaguicidas se realizó con base en los tiempos de retención y el área de los picos, comparados con el patrón establecido por la mezcla de estandares (catálogo 4-8858, Supelco Inc.) de los siguientes compuestos: αHCH, βHCH, γHCH (lindano), heptacloro, epóxido de heptacloro, aldrín, dieldrín, endrín, endrín aldehído, endosulfán I, endosulfán II, sulfato de endosulfan, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT.

Discusión y Resultados

Sistema Candelaria-Panlau

Pastos

La vegetación costera que emerge en los márgenes de los sistemas fluvio-lagunares está cubierta principalmente por mangles y en la boca del sistema Candelaria-Panlau la vegetación sumergida está representada principalmente por praderas de *Thalassia testudinum*, en cambio en el interior del mismo se encuentra *Ruppia marítima*. Del mismo modo existen cubiertas de macroalgas del tipo Phaeophyceae como *Gracilaria sp.* (Amezcua, 1978; Yánez *et al.*, 1983). Los "ceibadales" o pastos especialmente los de *Thalassia, Halodule, Ruppia* y *Syringodium*, forman un tipo especial de vegetación en las costas del mundo, ya que sus poblaciones estructuran complejas comunidades, en las que habita una gran variedad de organismos que las utilizan como base nutritiva

al estar formadas por proteínas, carbohidratos, fibras crudas, y algunos aminoácidos siendo los más importantes los ácidos aspártico, glutámico, la arginina, lisina y leucina. Sus rizomas y raíces ayudan en gran parte a la estabilización de partículas sueltas que aumentan considerablemente la proporción del sedimento.

En los pastos del sistema Candelaria-Panlau, se analizaron los plaguicidas de la familia de los DDTs, detectando al progenitor p,p´-DDT en la estación 3 (río Candelaria) en *Ruppia sp.*, con 235.4 ngg^{-1}. Por el contrario, el metabolito p,p´-DDE se reconoció en el 60% de las muestras, encontrando el valor más elevado (184.6 ngg^{-1}) en *Halodule sp.*, de la estación 4 (Panlau), y en este mismo sitio se registró la mínima cantidad de 8.4 ngg^{-1} para el p,p'-DDD en esta misma fanerógama (Tabla 1).

De acuerdo con Lot-Helgueras (1971) la especie *Halodule wrigtii* es más frecuente en áreas someras con sedimento areno-limoso y condiciones ambientales extremas en cuanto a temperatura y salinidad; lo cual coincide con esta investigación, ya que debido a la influencia de los ríos las condiciones ambientales varían frecuentemente.

Las proporciones encontradas de DDT/ ΣDDTs y DDE/ΣDDTs, dan un cociente de 0.5, aunque el valor es menor de 1, la cantidad máxima encontrada de DDT como compuestos original, pone de manifiesto que estos valores significativos de este plaguicida aromático, sugiere que las aplicaciones de DDT en la zona han sido recientes.

En la familia de los Hexaclorociclohexanos (HCHs) no se detectó γHCH (lindano), el isómero βHCH registró el valor más alto (49.1 ngg^{-1}), en la estación 4 (Panlau) en *Halodule sp.*, seguido del αHCH con 39.1 ngg^{-1}, en la misma fanerógama. Este isómero α apareció en el 60% de las muestras. Las proporciones αHCH/ ΣHCHs y βHCH/ΣHCHs registraron un cociente de 0.5, menores a la unidad, sin embargo los valores son de magnitud importantes indicando que se continuan aplicando estos compuestos.

Típicamente la mezcla técnica de los HCHs está compuesta en un 70% por el αHCH, 7% βHCH, 14% γHCH y el porcentaje restante de otros isómeros; el isómero γHCH o lindano es realmente el insecticida y a su vez el más tóxico de la familia, los HCHs han sido ampliamente usados en el pasado y se siguen usando en algunas partes del mundo, los reportes nos dicen que se han dispersado más de 1 millón de toneladas solamente en Asia (Tanabe *et al.*, 1982). Por otra parte se ha encontrado una mayor persistencia del isómero βHCH con respecto al αHCH (Albert, 1996; Prado *et al.*, 2005).

Del grupo de los ciclodiénicos, no se encontró heptacloro, sin embargo el epóxido de heptacloro se registró en el 60% de las muestras, la máxima concentración se encontró en la estación 5 sobre el río Candelaria con 90.5 ngg^{-1} en *Nimphaea sp.*, seguido de la estación 4 en Panlau con 18.6 ngg^{-1} en *Halodule sp.*, y la menor concentración estuvo en el sitio 3 en el río Candelaria con 8 ngg^{-1} en *Ruppia sp*.

El aldrín se encontró en el 40% de las muestras analizadas, situándose en primer plano la estación 5 (Río Candelaria) con 266.8 ngg^{-1} en *Nimphaea sp.*, con una menor concentración localizamos la estación 4 (Panlau) con 39.4 ngg^{-1} en la fanerógama *Halodule sp.*, y en esta misma especie y en el mismo sitio de colecta, el dieldrín registró 79 ngg^{-1}; el nivel mínimo fue de 4.4 ngg^{-1} en Panlau para *Ruppia sp*.

El metabolito endrín derivado del isodrín se presentó en el 100% de las muestras analizadas, aportó la más alta concentración en la estación 4 (Panlau) con 805.7 ngg^{-1} en la fanerógama *Halodule sp.*; para *Ruppia sp.*, el contenido de este plaguicida varío en las estaciones 6 (Río Mamantel), Panlau, 3 (Río Candelaria) con 36.7, 81 y 46.4 ngg^{-1}; finalmente la estación 5 (Río Candelaria) con 46.3 ngg-*1* en *Nimphaea sp*. (Tabla 1).

El endrín aldehído apareció con 85.8 ngg-1 en la estación 4 (Panlau) en *Halodule sp.*, representando el 20% de las muestras analizadas. La proporción endrín aldehido/dieldrín$_{total}$ generó un valor de 1, lo cual significa aplicaciones recientes de estos productos.

No se encontraron a los ciclodiénicos endosulfán I y endosulfán II, solamente al sulfato de endosulfán con 129.2 ngg^{-1} en la estación 4 (Panlau), en *Halodule sp.*; la presencia de este metabolito indica que su aplicación no es reciente (Tabla 1).

Tabla 1. Concentración de plaguicidas organoclorados (ngg^{-1} peso seco) en pastos del Sistema Candelaria-Panlau (Laguna de Términos, Campeche).

Plaguicidas	Estaciones							
	Junio			Febrero				
	(06) Río Mamantel *Ruppia sp*	(05) Río Candelaria *Nimphaea sp.*	(04) Panlau *Halodule sp*	Panlau *Ruppia sp*	(03) Río Candelaria *Ruppia sp.*	$\bar{X}$	D.E.	%
αHCH	nd	17.9	39.1	nd	19.1	15.22	16.25	76
βHCH	nd	12.7	49.1	nd	nd	12.36	21.26	61
Lindano	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
Heptacloro	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
Epóxido de H.	nd	90.5	18.6	nd	8	23.42	38.27	60
Aldrín	nd	266.8	39.47	nd	nd	61.25	116.17	40
Dieldrín	nd	nd	79	4.4	nd	16.68	34.89	40
Endrín	36.7	46.3	805.7	81	46.4	203.23	33.22	100
Endrín ald.	nd	nd	85.8	nd	nd	17.6	38.27	20
Endosulfán I	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
Endosulfán II	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
Sulf. Endosul.	nd	nd	129.2	nd	nd	25.84	57.78	20
p,p´-DDE	1.64	19.7	184.6	nd	nd	41.19	80.60	60
p,p´-DDD	nd	nd	8.4	nd	nd	1.68	3.76	-
p,p´-DDT	nd	nd	nd	nd	235.4	47.08	105.27	-
ΣPOs	**38.34**	**453.9**	**1438.9**	**85.4**	**308.9**			

αHCH/ΣHCHs= 0.56; βHCH/ΣHCHs= 0.45; aldrín/ΣALD= 0.79; endrí/ΣEND= 0.9;
p,p´-DDT/ΣDDTs= 0.52; p,p´-DDE/ΣDDTs= 0.5; nd<0.01 ngg^{-1}

La poca diversidad de los compuestos organoclorados en esta área puede deberse al tipo de sustrato que conforma el sistema Candelaria-Panlau, de acuerdo con Amezcua-Linares *et al.* (1980) y Páez-Osuna *et al*. (1987), el río Candelaria es el segundo sistema de importancia que fluye a la laguna de Términos y recoge gran parte de las aguas de la provincia carbonatada, encontrando en algunas áreas, como Puerto Real, 70% de carbonato de calcio. Estos sistemas también se caracterizan por presentar mayor transparencia de sus aguas, apoyando esta aseveración, Vázquez-Yánez (1971) señala que el pasto *Ruppia marítima* característico de aguas salobres, prefiere aguas claras y poco profundas donde forma bancos muy amplios conocidos como "ceibadales", coincidiendo con lo reportado en esta investigación ya que el pasto predominante fue *Ruppia sp.*, seguido de *Halodule sp.*, y *Nimphaea sp.*, que toleran menor salinidad que la primera, lo cual indica que se encuentra al fondo del sistema.

De lo anterior se deduce, que a pesar de dominar los carbonatos y poco sedimento fino, algunos plaguicidas persistentes permanecen en cantidades considerables, reflejando una dosificación constante para preservar los cultivos de maíz, arroz y caña de azúcar que más se practican en la zona de estudio, confirmándolo la alternancia de las épocas de lluvias y estiaje.

Peces

En submuestras de tejido de peces de la especie *Arius melanopus*, se analizaron los DDTs, en primer plano se presentó el precursor p,p´-DDT y la máxima concentración se detectó en la estación 6 (río Mamantel) con 545.96 ngg^{-1}, seguido de 31.84 ngg^{-1} en Alto Panlau; el metabolito p,p'-DDD registró 29.7 ngg^{-1} en la estación 4 (Panlau), y valores similares de 24, 19.7 y 14.12 ngg^{-1} respectivamente en los sitios 5 (río Candelaria), 3 (Panlau) y en la cuenca central (C.C.) de Panlau. Por otro lado, el p,p'-DDE registró valores similares de 65.24 y 67.3 ngg^{-1} en las estaciones 5 (Río Candelaria), 3 (Panlau), y un valor mínimo en el Alto Panlau con 17 ngg^{-1} (Tabla 2).

La sumatoria arrojó las siguientes relaciones: p,p'-DDT/ΣDDTs=0.7; p,p'-DDD/ΣDDTs=0.11; DDE/ΣDDTs=0.2, las cuales indican la mayor proporción del p,p'-DDT, sugiriendo una aplicación reciente del producto.

Los HCHs presentaron un 70% de las muestras analizadas en tejido de *A. melanopus*; el valor más alto correspondió a βHCH con 36.33 ngg-1 en la estación 1 (Sistema Candelaria),

Tabla 2. Concentración de plaguicidas organoclorados (ngg-1 peso seco) en *Arius melanopus* del Sistema Candelaria Panlau (Laguna de Términos, Campeche).

Plagucidas	Estaciones									
	Junio			Septiembre		Febrero				
	(05) Río Candelaria	(06) Río Mamantel	Alto Panlau	(03) Panlau	(04) Panlau	Cuenca Central Panlau	(01) Sistema Candelaria	$\bar{X}$	D.E.	%
αHCH	8.5	26.2	nd	5	nd	1.8	11.7	7.60	9.31	71
βHCH	7	nd	10.4	3.5	16.4	nd	36.33	10.52	12.80	71
Lindano	nd	nd	5.54	18.34	1.54	6.13	26.6	8.31	10.26	71
Heptacloro	5	94.42	22.11	18.5	33.16	nd	43.15	30.91	31.75	85
Epóxido de H.	1684.4	nd	nd	25.96	93.26	16	66.4	269.43	624.91	71
Aldrín	3.11	11.2	2.13	29	136.4	5.8	450.6	91.18	165.56	100
Dieldrín	97	nd	nd	55.68	nd	41	17	30.10	36.83	57
Endrín	143.6	nd	204.17	111.62	143	141.25	1617	337.23	567.71	85
Endrín ald.	21.81	nd	40.55	55.83	5	nd	236	51.31	84.19	71
Endosulfán I	32	nd	37.1	nd	nd	6.7	nd	10.83	16.45	42
Endosulfán II	20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.86	7.56	14
Sulf. Endosul.	199.7	nd	12.45	nd	nd	nd	6.5	31.24	74.44	42
p,p´-DDE	65.24	nd	17	67.3	nd	nd	nd	21.36	31.30	42
p,p´-DDD	24	nd	nd	19.7	29.7	14.12	nd	12.50	12.59	57
p,p´-DDT	nd	545.96	31.84	nd	nd	nd	nd	82.54	204.69	28
ΣPOs	**2311.36**	**677.78**	**387.31**	**410.43**	**458.46**	**232.8**	**2511.28**			

βHCH/ΣHCHs= 0.4; epóxido de heptacloro/ΣHEPTA= 0.9 aldrín/ΣALD=0.75; endrí/ΣEND= 0.87; Sulfato de endosulfán/ΣENDOS=0.7; p,p´-DDT/ΣDDTs= 0.7; nd<0.01 ngg^{-1}

y valores similares de 16.4 y 10.4 ngg^{-1} en 4 (Panlau) y en el Alto Panlau. En cuanto al γHCH (lindano) la mayor concentración fue encontrada en el sitio 1 (Sistema Candelaria) con 26.6 ngg^{-1} y un valor cercano en la estación 3 (Panlau) con 18.34 ngg^{-1}; también se registraron concentraciones similares en los peces de la Cuenca Central Panlau y del Alto Panlau con 6.13 y 5.54 ngg^{-1} respectivamente (Tabla 2).

La suma de los tres isómeros ofrecieron las siguientes relaciones αHCH/ΣHCHs=0.29; βHCH/ΣHCHs=0.4; γHCH/ΣHCHs=0.31, todos menores a 1, aun así se observó un ligero aumento en el βHCH lo cual podría sugerir que dada su frecuencia de aparición de estos compuestos, se siguen aplicando en la zona de estudio.

La frecuencia del heptacloro fue del 85% en tejido muscular de *A. melanopus*, su valor más alto se presentó en la estación 6 (río Mamantel) con 94.42 ngg^{-1}, y en menor concentración estuvieron los peces del río Candelaria (estación 5) con 5 ngg^{-1}, (Tabla 2); continuando con la misma familia ciclodiénica, el epóxido de heptacloro se presentó en un 71% de las submuestras de estos organismos, alcanzando su máxima concentración en la estación 5 (río Candelaria) con 1684.4 ngg^{-1} (Tabla 2).

Los compuestos de la familia del heptacloro dieron las siguientes proporciones: heptacloro/ ΣHEPTACLOROS= 0.1; epóxido de heptacloro/ ΣHEPTACLOROS= 0.9, valor cercano a la unidad, indicando la degradación del heptacloro y sugiriendo que ha transcurrido un tiempo considerable desde la aplicación de grandes cantidades del producto.

Dentro de la familia de los ciclodiénicos, el aldrín se presentó en el 100% de las submuestras de *A. melanopus*, distinguiéndose por su concentración la estación 1 (Sistema Candelaria) con 450 ngg^{-1}, siguiendo en orden descendente las estaciones 4 (Panlau), 3 (Panlau) y 6 (río Mamantel) con 136.4, 29 y 11.2 ngg^{-1} (Tabla 2). Con una frecuencia de 57% se presentó el dieldrín, cuyo valor más destacado apareció en la estación 5 (río Candelaria) con 97 ngg^{-1} en época de lluvias; por otro lado se observaron concentraciones análogas en los sitios 3 (Panlau) y Cuenca Central Panlau con 55.68 y 41.04 ngg^{-1} respectivamente. La suma de aldrín y dieldrín, produjo las siguientes relaciones: aldrin/ ΣALDRÍN=0.75; dieldrin/ΣALDRÍN=0.25, advirtiendo un valor cercano a la unidad en el aldrín, indicando que este producto ha sido dispersado recientemente al área de estudio (Tabla 2).

El endrín proveniente del isodrín, ocurrió en un 85%, en muestras de tejido de *A. melanopus*, el valor más importante se localizó en la estación 1 (Sistema Candelaria) con 1617 ngg^{-1} durante la época de "nortes" (febrero), siguiendo en orden de importancia estuvo Alto Panlau con 204.17 ngg^{-1} en la época de lluvias (junio-septiembre). Al mismo tiempo, el metabolito endrín aldehído ocurrió con una frecuencia de 71%, manifestándose su valor más alto en la estación 1 (Sistema Candelaria) con 236 ngg^{-1} durante la época de nortes (febrero). La suma de los metabolitos endrín + endrín aldehido, dieron las siguientes relaciones: endrin/ΣENDRÍN=0.87; endrín aldehído/ ΣENDRÍN=0.13, en las cuales observamos al endrín muy cercano a la unidad, lo cual sugiere que este plaguicida ha sido aplicado recientemente a la zona de estudio (Tabla 2).

El endosulfán I tuvo una frecuencia de 43%, en los peces analizados, y se detectaron valores similares en las estaciones Alto Panlau, 5 (río Candelaria) con 37.1 y 32 ngg^{-1} en ambos sitios. En cuanto al endosulfán II sólo se registró en el sitio 5 (río Candelaria) con 20 ngg^{-1}. Finalmente el sulfato de endosulfán registró su concentración más notable en la estación 5 ubicada en el cauce del río Candelaria con 199.7 ngg^{-1}, justo al inicio de la época de lluvias (junio-septiembre), la sumatoria de los compuestos del endosulfán, dieron las siguientes relaciones: endosulfán I/ΣENDOSULFÁN=0.24; endosulfán II/ΣENDOSULFÁN=0.06; sulfato de endosulfán/ΣENDOSULFÁN=0.7, en las cuales se observa un alto valor en del sulfato de endosulfán, lo cual indica que hay degradación de los compuestos y que el tiempo transcurrido desde la última aplicación del precursor endosulfán I ha sido considerable.

A pesar de que fué mayor número de estaciones muestreadas durante la época de lluvias (junio-septiembre) y menor número en la época de nortes (febrero), se observó una cierta analogía en las concentraciones de ambas épocas, eso es comprensible ya que en ambas situaciones hay fenómenos de turbulencia, que

permiten mantener en constante actividad la columna de agua, aumentando la accesibilidad de los plaguicidas organoclorados a los organismos que habitan el sistema. Según Moriarty (1975) muchos contaminantes pueden estar asociados con partículas y los efectos de turbulencia pueden incrementar el tiempo de exposición; sin embargo la tasa de entrada a los organismos dependerá del estado físico del contaminante.

La especie *A. melanopus* según Amezcua-Linares (1978) se encuentra en cifras significativas en los 4 sistemas fluvio-lagunares, presentando su mayor densidad en Candelaria-Panlau y Pom-Atasta, próximos a las bocas de la Laguna de Términos asociado a bancos de ostión y depredando sobre *Crassostrea virginica*. El mismo autor señala que *A. melanopus* en ciertas épocas del año se convierte en consumidor de tercer orden, es decir exclusivamente carnívoro. Con base en lo anterior este organismo podría ser el ideal para monitorear compuestos organoclorados justamente en la época de lluvias (previa al desove), cuando esta especie tiene mayor contenido de lípidos.

En lo que respecta al precursor p,p'-DDT, de acuerdo con Murty (1986) este plaguicida aromático es raramente registrado en muestras ambientales ya que por lo general el metabolito p,p'-DDE es el principal componente de la ΣDDTs, sin embargo Butler *et al.* (1979) afirman que cuando el p,p'-DDT es alto, indica una contaminación reciente, captada a través de la materia particulada o directamente del sedimento como sucede en los organismos bentónicos. Esta aseveración coincide con lo encontrado en esta investigación, ya que los valores para el p,p'-DDT fueron mayores.

El p,p'-DDE fue tres veces menor que su progenitor, el p,p'-DDT y el p,p'-DDD seis veces menor, el valor total del DDT (ΣDDTs) fue de 814.86 ngg^{-1} peso seco, por otro lado Stout et al. (1981) reportan que los máximos valores de ΣDDTs encontrados en tejido muscular de los peces roca y sable de la bahía de Santa Mónica, California, estuvieron en un rango de 4-15 μgg^{-1} peso seco, de 4 a 15 veces arriba del límite establecido por la FDA (0.06 µgg-1 peso seco). Por otro lado Mearns *et al.* (1988) explican que la FDA ha establecido límites permisibles para consumo humano de 5 μgg^{-1} peso húmedo (1 µgg-1 peso seco) de ΣDDTs, así mismo Albert (1988) informa que valores elevados de DDT puede deberse al uso continuo de este compuesto en el país, ya que todavía en 1986 se producían en México cerca de 4,000 toneladas anuales. De lo anterior se desprende que los valores aquí representados no rebasan los límites establecidos por la FDA; sin embargo, éste tipo de contaminación puede agravarse cuando los organismos son consumidos por amplios sectores de la población.

En cuanto a la familia de los hexaclorociclohexanos (HCHs), sobresalió el βHCH con una suma total de 73.63 ngg^{-1}, valores similares totales 58.15 y 53.2 ngg^{-1} se registraron en γHCH (lindano) y αHCH, las concentraciones parciales más dominantes se observaron en la época de nortes (febrero). Hay una variedad de factores que determinan la presencia de los HCHs, una de ellas es que su presión de vapor es de 9.4×10^{-6} mm de Hg a 20°C, nueve veces mayor que el DDT por lo que se convierte en uno de los compuestos más solubles de los organoclorados, dadas estas propiedades, Ray *et al.* (1985) afirman que los HCHs se han aplicado en cantidades masivas en todo el mundo, y que debido a ese uso intensivo son los plaguicidas clorados más abundantes observados en las áreas atmosféricas marinas; sin embargo esta frecuencia se centra en el promedio de partición entre α y γHCH, Mearns (1988) reporta que el γHCH, fue encontrado en el 16% de peces estuarinos entre 1980-1981 en el área de los Angeles, California y el Río Colorado cerca de la frontera con México, en un intervalo de 2-30 ngg^{-1} peso seco.

El heptacloro y su epóxido se vieron incrementados durante el periodo de lluvias (junio-septiembre) en dos órdenes de magnitud en relación a la época de "nortes" (febrero). Al parecer el lavado de las tierras influye en gran medida en estas concentraciones; Wan *et al.* (1989) informan que el DDT, HCH y heptacloro se usan con frecuencia en tierras donde se cultiva forraje para ganado lechero, caña de azúcar, frutales y producción de hortalizas. Esto podría explicar los altos valores encontrados, ya que esta zona debido a la fertilidad de sus suelos es adecuada para este tipo de cultivos.

En cuanto a los límites de tolerancia para el heptacloro en peces destinados al consumo

humano, Mearns *et al.* (1988) señalan que el criterio de la FDA para este ciclodiénico es de 0.3 μgg^{-1} peso húmedo (0.06 μgg^{-1} peso seco). El heptacloro en la estación 6 ubicada en el río Mamantel durante la época de lluvias, sobrepasa en una orden de magnitud la norma establecida por la FDA; en cambio el epóxido de heptacloro rebasó la norma en varias órdenes de magnitud en la estación 5 (río Candelaria) en la época de lluvias, las estaciones restantes están en el límite.

Las concentraciones de aldrín fueron más altas en la época de "nortes" que en la de lluvia, sin embargo los datos son muy heterogéneos, de acuerdo a Schoor (1981) en contadas ocasiones se encuentran altos valores de aldrín, debido a que es rápidamente metabolizado a dieldrín y esto ocurre sólo cuando la aplicación es reciente, esto probablemente justifica la heterogeneidad de los valores. Mearns (*op cit*), en el Proyecto de Vigilancia Béntica en el Sureste del Golfo de México y Costa Pacífica en 1984 detectaron valores promedio de 0.2 ngg^{-1} peso seco.

Por otro lado el dieldrín alcanzó valores altos en la época de lluvias y ligeramente menores en época de "nortes", sin embargo se observaron concentraciones más uniformes en relación al aldrín; históricamente, el dieldrín ha sido el ciclodieno detectado con más frecuencia en peces de zonas costeras, en 10,000 muestras de tejido muscular Mearns y colaboradores (1988) encontraron un intervalo desde 1 hasta 312 ngg^{-1} peso seco, 5 veces el límite de tolerancia de la FDA de 60 ngg^{-1} peso seco; en este trabajo, el dieldrín rebasó el límite de la FDA, únicamente en la estación 5 (río Candelaria) en la época de lluvias. De acuerdo a Brown (1978) el dieldrín se usó intensivamente para controlar las plagas del arroz en California causando la muerte de 60,000 peces en un año.

El plaguicida endrín ha sido el compuesto que a lo largo de esta investigación ha ocupado lugares importantes en el área de estudio, la concentración más notable se presentó en época de "nortes" con 1617 ngg^{-1}, aunque es un caso aislado, ya rebasa en forma considerable los límites de tolerancia de la FDA, sin embargo en la época de lluvias los valores fueron de menor concentración pero más homogéneos, rebasando de 1 a 3 veces la norma de esta agencia. McEwen y Stephenson (1979) aseveran que el endrín es el más tóxico de los ciclodiénicos, con un LD50 oral para ratas de aproximadamente 7 $mgkg^{-1}$ y una toxicidad dérmica de 10 $mgkg^{-1}$. Por otro lado Brown (*op cit*) reporta que el endrín fue considerado como el mayor factor de muerte extensiva de peces en la parte baja del río Mississippi en el otoño de 1960.

En lo relativo al endosulfán, el valor más notable se observó en el metabolito sulfato de endosulfán con 199.7 ngg^{-1} peso seco, Mearns *et al.* (1988) informan que el endosulfán I, II y el sulfato, se observaron en 4,500 muestras de peces marinos y estuarinos de Moss Landing Monterey, la concentración más alta en peces marinos de endosulfán total fue de 280 ngg^{-1} peso seco.

En relación a la presente investigación, el intervalo de valores en endosulfán I y endosulfán II fue de 6.7-37.1 ngg^{-1} peso seco, en cambio el sulfato de endosulfán presentó valores de 6.5 a 199.7 ngg^{-1} peso seco, los altos valores encontrados en esta zona como ya se señaló, se deben probablemente al intenso cultivo de arroz y para preservarlo se utilizan grandes cantidades de ete producto. Por otro lado McEwen y Stephenson (1979) afirman que a pesar de que el endosulfá es altamente tóxico para los peces, no se bioacumula en los tejidos como lo hacen el endrín heptacloro, epóxido de heptacloro y cuando se ha detectado al sulfato de endosulfán en tejido de animales, se ha comprobado que permanece solo por breves periodos de tiempo.

Sistema de Palizada del Este

Vegetación Sumergida

Con base en los estudios de Vera-Herrera *et al.* (1988), el sistema Palizada además de constituir el principal aporte dulceacuícola de la laguna de Términos, posee grandes comunidades de vegetación acuática, así como mangles de tipo ripariano, considerados como los de mayor desarrollo del continente. Por otro lado, los mismo autores señalan que los grupos florísticos de los sistema costeros, actúan como filtros de sedimentos, nutrientes y contaminantes,

disminuyendo los aspectos negativos de los contaminantes y reciclando los nutrientes para transformarlos en materia orgánica; Páez-Osuna *et al*. (1987) estimaron para 1981 una descarga anual de 6000 millones de m^3 y una carga de sólidos suspendidos del orden de 57, 200 millones de gramos.

En el sistema Palizada se analizaron los plaguicidas de la familia de los DDTs entre ellos el p,p'-DDT fue encontrado en el 20% de las muestras, localizándose en la estación 3 (laguna del Vapor) con 54 ngg^{-1} en la hidrofita *Vallisneria americana*, por otro lado se observó la ausencia de este compuesto en el resto de las estaciones. En cuanto al metabolito p,p'-DDE se detectó en el 60% de las muestras, la concentración más alta se encontró en la estación 3 (laguna del Vapor) con un valor de 109.8 ngg^{-1} peso seco en *V. americana*. Por último dentro de la misma familia se detectó la presencia del metabolito p,p'-DDD en el 40% de las muestras. Las relaciones de la ΣDDTs y sus metabolitos, se obtuvieron los siguientes valores: p,p'-DDT/ΣDDTs=0.18, p,p'-DDE/ΣDDTs=0.67, p,p'-DDD/ΣDDTs=0.15, donde se observa al p,p-DDE con un valor cercano a la unidad, confirmando la degradación del predecesor DDT a DDE por algunos organismos como peces, cuyos productos de excresión probablemente son incorporados a los pastos, (Tabla 3).

Para la familia de los HCHs se observó que el αHCH se presentó en el 80% de las estaciones localizándose el valor más elevado en la estación 2 (laguna del Este) con 24.22 ngg^{-1} en *V. americana*. Del mismo modo, el βHCH apareció en el 100% de las estaciones, el valor más importante correspondió a la estación 2 (laguna del Este) con 47 ngg^{-1}. En la familia de los hexacloriciclohexanos (HCHs) la concentración más elevada del compuesto γHCH (lindano), se encontró para la estación 2 (laguna del Este) con 20 ngg^{-1} y con 19 ngg^{-1} para la estación 3 (laguna del Este). De las relaciones calculadas para la familia de los HCHs, se obtuvieron las siguientes proporciones: αHCH/ΣHCHs=0.35, βHCH/ΣHCHs=0.39, γHCH/ΣHCHs=0.25; se observa un valor más alto para βHCH (0.39), sugiriendo degradación de los compuestos y a su vez la aplicación reciente de los mismos (Tabla 3).

Los compuestos clorados analizados más abundantes fueron los ciclodiénicos, bajo esta denominación se agrupa a aquellos insecticidas que se caracterizan por una estructura química similar, que consiste fundamentalmente en un anillo cíclico, con doble enlace y puente metilénico, el cual puede estar unido o no a otro anillo, u otros grupos. Todos estos productos pueden obtenerse a través de la síntesis de Dields-Alder o ciclodiénica (Barrera, 1976).

Dentro de esta familia el heptacloro fue reconocido en el 60% de las estaciones, obteniéndose su máxima concentración en la estación 2 (laguna del Este), con 63.65 ngg^{-1}, siguiendo la estación 3 (laguna del Vapor) con un valor de 44.73 ngg^{-1}. En cuanto al metabolito epóxido de heptacloro aunque en menores concentraciones que su predecesor, se detectó en el 80% de las estaciones, su valor más notable se localizó en la estación 2 en la laguna del Este con 16.5 ngg^{-1} en *V. americana* (Tabla 3). La información que se desprende de la ΣHEPTACLOROS con cada uno de los plaguicidas individuales de la familia es la siguiente: heptacloro/ΣHEPTACLOROS=0.75, epóxido de heptacloro/ΣHEPTACLOROS=0.25, estas proporciones sugieren que el heptacloro ha sido aplicado recientemente al área ya que su cociente está cercano a la unidad (Tabla 3).

Dentro de la familia de los ciclodiénicos el progenitor aldrín se presentó en el 60% de las estaciones, en la hidrófita *V. americana*, destacándose en la 3 de la laguna del Vapor, con un valor de 188.6 ngg^{-1}. Por lo que respecta al metabolito dieldrín, éste se presentó únicamente en la estación 2 (laguna del Este) con 58.7 ngg^{-1} en la especie *V. americana*. De la suma de ambos compuestos, aldrin/ΣALDRÍN=0.84 cercano a la unidad, sin embargo la proporción dieldrín/ΣALDRÍN=0.15, indicando la reciente aplicación del predecesor aldrín a la zona de estudio (Tabla 3).

El plaguicida endrín proveniente del isodrín, fue el compuesto más frecuente ya que apareció en el 100% de las estaciones, los valores preponderantes se localizaron en las estaciones 2 (laguna del Este), época de lluvias, 2 (laguna del Vapor), estación 3 (laguna del Este), época de secas con 437 ngg^{-1}, 401.6 ngg^{-1} y

Tabla 3. Concentración de plaguicidas organoclorados (nng-1 peso seco) en pastos del Sistema Palizada del Este (Laguna de Términos, Campeche.

Plaguicidas	Estaciones							
	Junio			Marzo				
	(01) Boca Chica	(02) Laguna del Este	(03) Laguna del Vapor	(03) Fondo Laguna del Este	(03) Laguna del Este			
	Typha latifolia	*Vallisneria americana*				$\overline{X}$	D.E.	%
αHCH	18.88	24.22	21.89	nd	5.30	23.06	17.99	80
βHCH	7.08	47	12.14	12.27	8.94	17.49	16.64	100
Lindano	nd	20	nd	12	19	10.20	9.81	60
Heptacloro	nd	63.65	44.73	nd	21	25.88	28.04	60
Epóxido de H.	13.62	16.5	nd	8.94	3.84	8.58	6.79	80
Aldrín	nd	95.9	188.6	nd	37.22	64.34	79.77	60
Dieldrín	nd	58.7	nd	nd	nd	11.74	26.25	20
Endrín	45.4	437	401.6	24.38	107	203.08	200.10	100
Endrín ald.	nd	nd	130.6	nd	84.73	43.07	61.16	40
Endosulfán I	nd	16	79.11	nd	11.75	21.37	33.05	60
Endosulfán II	nd	38	nd	nd	nd	7.60	16.99	20
Sulf. Endosul.	nd	nd	102.9	nd	68.91	64.36	48.56	40
p,p´-DDE	19.32	74	109.8	nd	nd	40.62	49.13	60
p,p´-DDD	nd	21.9	23.98	nd	nd	9.18	12.59	40
p,p´-DDT	nd	nd	54	nd	nd	10.80	24.15	20
ΣPOs	**104.30**	**912.96**	**1169.35**	**57.59**	**367.69**			

αHCH/ΣHCHs= 0.35; βHCH/ΣHCHs= 0.39; heptacloro/ΣHEPTA=0.75; aldrín/ΣALD=0.84; endrí/ΣEND= 0.82; sulfato de endosulfán/ΣENDOS= 0.55; p,p´-DDE/ΣDDTs= 0.67; nd<0.01 ngg^{-1}

107 ngg^{-1}, en *V. americana*. En relación al metabolito endrín aldehído, éste se presentó en las estaciones 3 (laguna del Vapor), 3 (laguna del Este) con valores de 130.6 y 84.73 ngg^{-1}, en la hidrófita *V. americana*. A través de la suma de estos compuestos, se obtuvieron las siguientes relaciones: endrín/ΣENDRÍN=0.82; endrín aldehído/ΣENDRÍN=0.17, lo cual indica la degradación de los compuestos y por otro lado revela aplicaciones recientes del endrín al área (Tabla 3).

Se presentó en el 60% de las submuestras de la hidrófita sumergida *V. americana*, manifestando su máxima expresión en la estación 3 en la Laguna del Vapor con 79.11 ngg^{-1}. En cuanto al metabolito endosulfán II, su frecuencia de aparición fue del 20% la hidrófita sumergida *V. americana*, con 38 ngg^{-1}. Posteriormente el metabolito sulfato de endosulfán apareció sólo en un 40% en submuestras de esta planta con una concentración moderada de 102.9 ngg^{-1}. En cuanto a las proporciones de la suma del precursor endosulfán y sus metabolitos, se tiene lo siguiente: endosulfán I/ΣENDOSULFÁN=0.32, endosulfán II/ΣENDOSULFÁN=0.12, sulfato de endosulfán/ΣENDOSULFÁN=0.56, se observó una relación mayor con el sulfato lo cual indica que el predecesor endosulfán se aplicó desde hace un tiempo considerable en el área de estudio (Tabla 3).

Las altas concentraciones de plaguicidas observadas en submuestras de pastos del Sistema Palizada del Este, se incrementaron en la época de lluvias, destacándose en primer plano la estación 3 de la laguna del Vapor en *V. americana*, los compuestos que permanecieron constantes en el periodo de lluvias y sequía fueron endrín y βHCH; el compuesto menos frecuente fue el p,p'-DDT.

Por otra parte como ya se señaló, el Sistema Palizada del Este es la mayor entrada de agua dulce a la Laguna de Términos, Vera-Herrera (1988) y Fuentes Yaco (1990) reportan variaciones de salinidad de 0.42-6.38‰, alcanzando su valor más alto en el mes de junio. Los autores citados señalan que debido al dominio dulceacuícola, *V. americana* aporta el 90% de la biomasa. Marchais y Caprais (1985) afirman que hay una significante correlación entre los contaminantes y los parámetros ambientales como alta turbidez, material suspendido y salinidades menores de 28‰, esta información se relaciona íntimamente con la presente investigación y quizá esto explique el comportamiento de los plaguicidas citados.

Peces

De acuerdo con los estudios de Rojas-Galavíz *et al.* (1988) de 7,469 individuos de peces capturados en el Sistema Palizada, las especies dominantes fueron: *Arius melanopus, Anchoa mitchilli, Eugerres plumieri, Bairdiella crysoura, Bairdiella ronchus, Petenia splendida, Micropogonias furnieri/undulatus, Dorosoma petenense, Diapterus rhombeus, Diapterus auratus, Sphoeroides nephelus, Centropomus paralellus, Sphoeroides testudineus, Dasyatis sabina* y *Cynoscion nebulosus*. El grupo de peces anotados utilizan al Sistema Palizada en varios estadíos de su ciclo de vida; sin embargo a pesar de que observaron que las especies de *Cichlasoma spp.* son abundantes, las capturas mostraron cantidades insignificantes.

Se analizaron en su mayoría submuestras de músculo del género *Cichlasoma spp*. y en una sola estación la especie *Arius melanopus*; se monitorearon 15 plaguicidas, de los cuales el progenitor p,p'-DDT se presentó en el 71% de las muestras, surgiendo su valor más importante en la estación 3 de la laguna del Este con 2632.6 ngg^{-1}, y en la Laguna del Vapor con 2407.2 ngg^{-1}, ambas en la época de lluvias. El metabolito p,p'-DDE ocurrió con una frecuencia de 86%, su máxima concentración se registró en la estación 3 en la laguna del Vapor con 29.26 ngg^{-1}, seguido de la estación 17 en el cauce del Palizada con 16.61 ngg^{-1} ambas en *Cichlasoma spp*. El metabolito p,p'-DDD apareció en el 57% de las muestras evaluadas, valores similares se encontraron en las estaciones 1 (Boca Chica) en *A. melanopus* con 33.61 ngg^{-1}, 17 (Palizada) en *Cichlasoma spp*. con 28.8 ngg^{-1}. De la suma del progenitor más sus metabolitos se desprenden las siguientes relaciones: p,p'-DDT/ΣDDTs=0.99, p,p'-DDE/ΣDDTs=0.005, p,p'-DDE/ΣDDTs=0.008, observándose un valor cercano a la unidad en el p,p'-DDT, sugiriendo aplicaciones recientes de este plaguicida (Tabla 4).

Los hexaclorociclohexanos (HCHs) se manifestaron en un 71% de las muestras analizadas. Por otro lado el βHCH ocupó el 42% de las muestras detectadas, valores semejantes se registraron en las estaciones 1 (Boca Chica) y 17 (Palizada) con 39.42 y 22.6 ngg^{-1} respectivamente. En contraste, el γHCH apareció con una frecuencia del 57%, y concentraciones en el mismo orden de magnitud se observaron en las estaciones 1 de Boca Chica, 17 de Palizada con 31.22 y 26.18 ngg^{-1} en el periodo de lluvias. La suma de los isómeros aportaron las siguientes proporciones: αHCH/ΣHCHs=0.44, βHCH/ΣHCHs=0.27, γHCH/ΣHCHs=0.29; los cocientes generados sugieren una degradación de los compuestos, y el dominio del αHCH indica aportaciones frescas de estos compuestos (Tabla 4).

Con respecto a la familia de los plaguicidas ciclodiénicos, el heptacloro ocupó el 71% de las muestras, su valor más significativo fue encontrado en la estación 1 (Boca Chica) con 106.18 ngg^{-1} durante el periodo de lluvias. El valor más bajo se localizó en la estación 2 de la laguna del Este con 12.38 ngg^{-1} en la temporada de lluvias. El metabolito epóxido de heptacloro, apareció en el 42% de las estaciones, su valor más notable se registró en la estación 17 de Palizada con 309.1 ngg^{-1} en el lapso de lluvias. La sumatoria del progenitor más su metabolito, ofrecieron las siguientes proporciones: heptacloro/ΣHEPTACLOROS=0.38, epóxido de hepatacloro/ΣHEPTACLOROS=0.62, donde

se pudo observar que el epóxido de heptacloro rebasa 1.6 veces a su progenitor, lo cual indica que la aplicación del heptacloro no es reciente (Tabla 4).

En la familia de los ciclodiénicos, el aldrín ocurrió en el 85% de las estaciones del sistema Palizada, su máxima concentración se presentó en la estación 10 en el fondo de la laguna del Vapor con 560.41 ngg^{-1} en la temporada de secas, finalmente el valor más bajo registrado se encontro en la estación 1 (Boca Chica) en la temporada de lluvias con 1.74ngg^{-1}. El metabolito dieldrín se presentó en un 28% de las muestras, concentraciones similares se encontraron en las estaciones 17 (Palizada) en *Cichlasoma spp.*, 1 (Boca Chica) en *A. melanopus*, con 7.53 y 6.47 ngg^{-1} respectivamente. La sumatoria del precursor aldrín más su metabolito dieldrín proporcionaron las siguientes relaciones: aldrin/ΣALDRÍN= 0.98, dieldrin/ ΣALDRÍN=0.019, de las cuales se observa que el aldrín está muy cerca de la unidad, sugiriendo que este compuesto ha sido aplicado recientemente (Tabla 4).

Aldrín y dieldrín han sido prohibidos en la mayoría de los países desarrollados, pero en otros, el aldrín todavía es usado para eliminar termitas, la exposición aguda causa efectos adversos, entre ellos dolor de cabeza, dolor muscular, convulsiones, pérdida de conciencia y posiblemente muerte; el dieldrín es 40 a 50 veces más tóxico que el DDT (WFPHA, 2000).

Siguiendo con la familia mencionada, se tiene en primer plano al endrín proveniente del isodrín que se presentó en el 57% de las estaciones del Sistema Palizada, su valor más notable se localizó en la estación 10 (fondo de laguna del Este) en el periodo de secas con 2286.4 ngg^{-1}. En lo que respecta al metabolito endrín aldehído, éste apareció en el 71% de las muestras, su valor más notable se detectó en la estación 2 (laguna del Este) en *Cichlasoma spp.*, con 253.31 ngg^{-1}, menores concentraciones se observaron en el sitio 1 (Boca Chica) en la época de lluvias en la especie *A. melanopus* con 47.26 ngg^{-1}. La suma de los metabolitos endrín más endrín aldehído dieron los siguientes resultados: endrín/ΣENDRÍN=0.88, endrín aldehído/ ΣENDRÍN=0.12, donde se aprecia que el cociente del endrín tiene un valor semejante a la unidad y esto indica la aplicación reciente del endrín al área de estudio (Tabla 4).

Finalmente en la familia de los ciclodiénicos el endosulfán I se presentó con una frecuencia del 57% en las estaciones del sistema Palizada, su mayor concentración se generó en la estación 3 (laguna del Vapor) con 99 ngg^{-1} en el periodo de lluvias. En lo que respecta al endosulfán II su frecuencia de ocurrencia fue del 14% cuya única concentración se registró en la estación 17 (Palizada) con 35.8 ngg^{-1}, así mismo el sulfato de endosulfán registró en la misma estación una concentración de 49.7 ngg^{-1} ambas en *Cichlasoma spp*. De la suma del precursor y sus metabolitos se obtuvieron las siguientes relaciones: endosulfán I/ΣENDOSULFÁN=0.64, endosulfán II/ΣENDOSUFÁN=0.15, sulfato de endosulfán/ΣENDOSULFÁN=0.21; de los cocientes proporcionados se observó que el endosulfán I fue mayor que los otros metabolitos, lo cual sugiere aplicaciones relativamente recientes a la zona de estudio (Tabla 4).

De acuerdo con los resultados apuntados con anterioridad, se pudo discernir tres épocas, lluvias (junio-septiembre), luego un periodo de transición entre “nortes” y principio de secas (febrero) y secas (marzo), sin embargo el número de estaciones fue mayor para la época de lluvias y menor para las restantes, con base en estas observaciones era de esperarse que las concentraciones de plaguicidas organoclorados en el Sistema Palizada fueran superiores al periodo de transición y al de secas, pero al parecer hay una cierta semejanza sobre todo en el mes de septiembre, en el que los compuestos p,p’-DDT, heptacloro más sus respectivos metabolitos e isómeros de HCH, siguieron un comportamiento homogéneo. Por el contrario, en la época de transición y secas el proceso se invierte, aparecen el aldrín, endrín y el endosulfán I en altas concentraciones y, aunque esporádicas, si sumáramos las aportaciones rebasaríamos proporcionalmente en dos órdenes de magnitud a la época de lluvias. La explicación de este comportamiento aparentemente anómalo se debe a que realmente el sistema Palizada no sufre cambios bruscos en la sequía como en otras áreas, ya que siguen permaneciendo zonas anegadas y el flujo de los ríos aunque reducido sigue ocurriendo.

Tabla 4. Concentración de plaguicidas organoclorados (ngg-1 peso seco) en peces del Sistema Candelaria del Este (Laguna de Términos, Campeche).

Estaciones										
	Junio			Sep.	Febrero	Marzo		X	D.E.	%
Plaguicidas	(01) Boca Chica	(01) Laguna del Este	(03) Laguna del Vapor	(17) Palizada	(01) Boca Chica	(03) Laguna del Este	(10) F. Laguna del Vapor	—		
	Chichlasoma spp				*A. melanopus*	*Chichlasoma spp*				
αHCH	75.64	nd	4	9	24.98	2.14	nd	16.54	27.49	71
βHCH	39.42	nd	nd	22.6	nd	9.73	nd	10.25	15.41	42
Lindano	31.22	nd	10.64	26.18	8.30	nd	nd	10.91	12.97	57
Heptacloro	106.18	12.38	48.7	35.72	33.26	nd	nd	33.75	36.99	71
Epóxido de H.	nd	nd	nd	309.10	nd	44.07	26.75	54.27	113.71	42
Aldrín	1.74	nd	89	50.26	3.99	10.8	560.41	102.31	204.68	85
Dieldrín	nd	nd	nd	7.53	6.47	nd	nd	2.0	3.43	28
Endrín	nd	nd	85.87	493	319.5	nd	2286.4	3312.11	8369.05	57
Endrín ald.	nd	253.31	78.64	nd	47.26	29.32	15.45	60.57	89.44	71
Endosulfán I	nd	nd	99	19.3	22.38	11.10	nd	21.68	35.77	57
Endosulfán II	nd	nd	nd	35.8	nd	nd	nd	5.11	13.53	14
Sulf. Endosul.	nd	nd	nd	49.7	nd	nd	nd	7.10	18.78	14
p,p´-DDE	nd	nd	29.26	16.61	7	nd	nd	7.55	11.41	42
p,p´-DDD	nd	nd	12.08	28.8	33.61	14.45	nd	1271	14.05	57
p,p´-DDT	1131.57	888	2407.2	1450.3	2045.8	2632.6	nd	1507.92	927.9	85
ΣPOs	**1385.77**	**1153.7**	**2864.48**	**2553.97**	**2552.56**	**2754.21**	**2889.01**			

αHCH/ΣHCH= 0.44; epóxido de heptacloro/ΣHEPTA= 0.62; aldrín/ΣALD=0.98; endrín/ΣEND= 0.88; endosulfán I/ΣENDOS=0.64; p,p´-DDT/ΣDDTs= 0.99; nd<0.01 ngg^{-1}

Los organismos acuáticos y en particular los peces, pueden acumular residuos de plaguicidas clorados directamente del agua a través de sus procesos respiratorios y alimenticios, por lo que es adecuado seleccionar para evaluaciones ecológicas aquellas especies que estén cerca del tope de la cadena trófica (Moriarty, 1975). En lo que se refiere a las especies de peces analizadas, *Cichlasoma spp.*, son omnívoros bien adaptados al medio, en cuanto a A. *melanopus*, consumen crustáceos, pequeños peces y demás fauna béntica, Rojas-Galavíz *et al.* (1988) reportan que *Cichlasoma spp*, y *A. melanopus* son residentes permanentes del sistema Palizada, ubicando al primero, como típicamente dulceacuícola y las restantes como estuarinas.

La información que se genera del sistema Palizada proviene en su mayoría de *Cichlasoma spp.* y debido a su permanencia en aguas dulces recibe en forma directa las descargas de los ríos, convirtiéndose así, en invaluable fuente de referencia de los proba-

bles contaminantes antes de que se distribuyan a las áreas salobres y posteriormente a las de mayor salinidad. Quizás esto explique los altos valores encontrados del precursor p,p'-DDT, estos datos se ven favorecidos al observar mayores concentraciones de compuestos en *Cichlasoma spp.*, que en *A. melanopus* en el periodo de transición "nortes"/secas. Por otra parte Galassi *et al.* (1981) aseveran que los caracteres físicos y condiciones ambientales de los cuerpos de agua son factores importantes que determinan los niveles de los contaminantes en los peces. Picer *et al.* (1978) reportan que en los ambientes dulceacuícolas el DDT es acumulado más extensivamente que los PCBs, además afirman que en el ambiente marino ocurre lo contrario, las mismas especies acumulan más PCBs que DDT. Esto ocurre con los salmones del río Miramichi de Canadá después que han migrado al mar. Sin embargo, los valores encontrados ya rebasan en una orden de magnitud, la norma de la FDA de 1 μgg^{-1} peso seco. Según Gardner *et al.* (2003) la producción de DDT ha disminuido de 80,000 toneladas por año en los 60s a 25 toneladas por año en los 90s.

Los HCHs dominaron durante la época de lluvias, sobresaliendo el αHCH con 75.64 ngg^{-1}, Barrera (1976) reporta que en los procesos comunes de obtención del βHCH, el isómero gamma (lindano) constituye alrededor del 12 al 15% y el resto está constituído por los demás isómeros, de los que α es el predominante (60-70%), además debido a su presión de vapor de 9.4×10^{-6} mm de Hg, se le ha usado en cultivos industriales en conjunción con el DDT el cual tiene una presión de vapor 1.9×10^{-7} mm de Hg. Probablemente esto explique el comportamiento del αHCH y por otro lado el γHCH es el isómero más tóxico del grupo el cual se encontró en una cantidad promedio de 10.91 ngg^{-1}.

El heptacloro dominó en la temporada de lluvias alcanzando un máximo valor de 106.18 ngg^{-1}, Mearns *et al.* (1988) reportan que el epóxido de heptacloro ocurre con mayor frecuencia que el heptacloro, esto se concluye después de que se analizaron varias muestras correspondiente a los años 1960-1970, y tomando en cuenta las normas de la FDA para consumo humano, el epóxido de heptacloro en promedio rebasa en dos órdenes de magnitud la norma de dicha agencia. Del mismo modo, debido a la presión de vapor 3×10^{-4} mm de Hg, este compuesto aumenta sus posibilidades de permanecer por largo tiempo en el sistema, y no es de extrañarse que su epóxido se encuentre en altas concentraciones en el periodo de secas.

Dentro del espacio de esta investigación se observó que el aldrín se presentó en cantidades significativas sobre todo en los peces, sin embargo, Butler y Shutzman (1978) reportan que en 144 muestras de peces estuarinos encontraron un máximo de 50 ngg^{-1} peso seco, muy cercano a la norma de la FDA de 60 ngg^{-1}, por otro lado el máximo valor encontrado en esta investigación fue de 560.41 ngg^{-1} justamente en el periodo de secas, rebasando en varias órdenes la norma establecida por la FDA. Aunque el aldrín no se reporta en alguna preservación de cultivos agrícolas, se sigue aplicando junto con el DDT en las campañas de la SSA contra la malaria y otros vectores causantes de epidemias similares, Brown (1978) afirma que el aldrín tiene acción neurotóxica y ataca el sistema nervioso central de los insectos, probablemente por la formación compleja de transferencia/carga dentro de las membranas presinápticas. En relación a los datos discutidos, el dieldrín se presentó en concentraciones mínimas, muy por debajo de la norma de la FDA. A pesar de que el endrín ocurrió en el 57% de las muestras analizadas, se encontraron valores de 2286.4 ngg^{-1} ocurrido en la temporada de secas en la estación 10 (fondo laguna del Vapor), ya que según Ali *et al.* (1987) el endrín está considerado ser el más tóxico de todos los organoclorados comerciales.

Por otro lado el endosulfán al parecer es el compuesto que más se aplica en los cultivos de los lugares estudiados, ya que su presencia es común en las muestras analizadas, en el sistema Palizada, los compuestos endosulfán I y II se presentaron en forma muy semejante, en concentraciones graduales oscilando entre 11.1 y 99 ngg^{-1} rebasando ligeramente la norma de la FDA. Andrade *et al.* (1975) afirman que desde hace algunos años el arroz se ha cultivado intensamente en las regiones de Jonuta, Tabasco y Palizada, Campeche. Vera-Herrera *et al.* (1978) reportan que el río Palizada es la principal fuente de sedimentos terrígenos al Sistema, además de que el río Palizada inicia su curso 7 km aguas arriba de

la población de Jonuta, Tabasco, transcurriendo por terrenos aluviales pantanosos. Según Barrera (1976) los metabolitos del endosulfán son muy persistentes en las plantas, pero no se almacenan en las grasas, debido a ello, su uso está ampliamente generalizado y lo más importante es que sustituye a compuestos más tóxicos como el endrín.

Los resultados obtenidos durante esta investigación revelan el riesgo ambiental existente en ambientes costeros sometidos a la influencia de las actividades agropecuarias imperantes en la región, ya que la normatividad mexicana señala que está prohibido el uso de compuestos clorados como el Aldrín y sus derivados, y restringida la aplicación de DDT y lindano (γHCH) ya que solamente es competencia del sector gubernamental utilizarlos para campañas sanitarias en el control del paludismo (CICOPLAFEST, 1998). Por otro lado, dentro de la legislación ambiental de nuestro país, las normas oficiales mexicanas vigentes (NOM-027-SSA1-1993) relacionadas con la presencia de residuos de plaguicidas en productos pesqueros destinados al consumo humano, establecen que tales organismos no deben contener este tipo de compuestos ni aquellos que estén contemplados en el catálogo oficial de plaguicidas; de esta forma queda patente el impacto ambiental derivado de la presencia y los niveles de los plaguicidas organoclorados y otros xenobióticos sobre las especies tanto comestibles como ecológicamente importantes de la zona costera del Golfo de México con el peligro latente para la salud humana expuesta a estas sustancias tóxicas.

Literatura Citada

Albert, L., 1996. Persistent pesticides in México. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 147:1-46.

Ali A. Z. Douabul, M.Uthanna, Al-Omar, S. Al-Obaidy, y Nehlaal-Ogaily, 1987. Organochlorine pesticide residues in fish from the Shatt Al-Arab river, Iraq. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,* 38: 674-680.

Amezcua-Linares, F., 1978. Ecología y Estructura de las Comunidades en los Sistemas Fluvio-Lagunares asociados a la Laguna de Términos (Campeche, México). Tesis Doctoral, CCH, UACPyP Especialización, Maestría y Doctorado en Ciencias del Mar. 120p.

Andrade, V. N., García y H. Sánchez, 1975. Geografía Uno. Ed. Trillas. México. 301p.

Barrera, C., 1976. Pesticidas Agrícolas, 3ª Edición; Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España.

Botello, A. V., 1978. Variaciones de los parámetros hidrológicos en las épocas de sequía y lluvias (mayo y septiembre, 1974) en la Laguna de Términos. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología,* 5(1): 159-178.

Botello, A.V., L. Rueda-Quintana, G. Díaz-González, y A. Toledo, 2000. Persistent organochlorine pesticides (POPs) in coastal lagoons of the subtropical Mexican Pacific. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 64: 390-397.

Brown, A. W. A., 1978. Ecology of Pesticides. John Wiley and Sons (Eds). New York. 525p.

Butler, P. A., y R.L. Schutzman, 1979. Bioaccumulation of DDT and PCB in tissues of marine fishes. *In:* L.L. Marking and R.A. Kimerle. (Eds.). Aquatic Toxicology, ASTM STP 667, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 212 p.

CICOPLAFEST, 1998. Catálogo Oficial de Plaguicidas. SEMARNAP, SECOFI, SAGAR y SSA. México, 519 p.

Fuentes-Yaco, C., 1990. Dinámica hidrológica y análisis de parámetros fisico- químicos en el Ecosistema Fluvio-deltaico-lagunar-Estuarino del Río Palizada, Campeche. Tesis de maestría en Ciencias del Mar (Oceanografía biológica y pesquera) CCH-UACPyP-UNAM.

Galassi, S., G. Gandolfi, y G. Pachetti, 1981. Chlorinated hydrocarbons in fish from the river Po (Italy). *Science Total Environment,* 20:231.

Gardner, S.C., M.P. Dawn, R.A., Wesselman, y J.A. Juárez, 2003. Organochlorine contaminants in sea turtles from the Eastern Pacific. *Marine Pollution Bulletin*, 46 : 1082-1089.

Ingle, R., 1971. Comunidades del Mar, Fauna y Flora del litoral. Editorial Bruguera, S.A. México.

Marchand, M., y J.C. Caprais, 1985. Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in coastal waters of the English Chanel and the North Sea. *Marine Pollution Bulletin,* 16(2): 78-81.

McEwen, F. L., y G.R. Stephenson, 1979. The Use and Significance of Pesticides in the Environment, John Willey and Sons (Eds), INC. USA.

Mearns, A. J., M. B. Matta, S. Debra, F.B. Michael, S. Gary, y A. W. William, 1988. PCB and chlorinated pesticide contamination in US. Fish and Shellfish: A. Historical Assesment Repor. NOAA. Technical Memorandum NOSS OMA 39: 139.

Moriarty, F., 1975. Organochlorine Insecticides: Persistent Organic Pollutans. Academic Press.

Murty, A. S., 1986. Toxicicity of Pesticides to Fish, Vol. I C.R.C. Press, INC, Boca Ratón, Florida.

Noreña-Barroso, E., G. Gold-Bouchot, O. Zapata-Pérez, y J.L. Sericano, 1999. Polynuclear aromatic hydrocarbons in american oysters Crassostrea virginica from the Terminos Lagoon, Campeche, México. *Marine Pollution Bulletin,* 38(8): 637-645.

Paez-Osuna, F., D. Valdéz Lozano, H. Alexander, H. Fernández-Pérez, y J.I. Osuna-López, 1987. Niquel y plomo en las fracciones disueltas y particulada del sistema fluvio-lagunar de la laguna de Términos, México. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología,* 14(1): 79-86.

Picer, M., N. Picer, y M. Ahel, 1978. Chlorinated pesticide and PCB residues in fish and mussels of east coastal water of the middle and north Adriatic Sea, 1974-1975, *Pesticides Monitoring Journal,* 12: 102.

Prado, G., G. Díaz, M. Noa, I. Méndez, I. Cisneros, F. Castoreña, y M. Pinto, 2005. Niveles de pesticidas organoclorados en leche humana de la Ciudad de México. *Agro Sur,* 32(2): 60-69.

Ray, P. K., A. K. Prosad, y R. Nandan, 1985. Pesticides-Major Environmental problem. *Science and Culture,* 51: 363-1173.

Schoor, J. L., 1981. Fate a transport of Dieldrin in Coralville resorvoir: Residues in fish and water following a pesticides ban. *Science,* 211: 840-842.

Stout, V. F., y F.L. Beezhold, 1981. Chlorinated hydrocarbons levels in fishes and shellfishes of the northwestern Pacific Ocean, including the Hawaiian islands. *Marine Fisheries Review,* 43(1):1-13.

Tanabe, S., R. Tatsukawa, M. Kawano, y H. Hidaka, 1982. Global distribution and atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons: HCH (BHC) isomers and DDT compounds in the Western Pacific, Eastern Indian and Antartic Oceans. *Journal of Oceanographic Society*, 38:137-148.

UNEP/FAO/IAEA, 1986. Determination of DDT's and PCB's in selected marine organisms by packed column gas chromatography. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 14, Rev. 1.

Vázquez-Yánez, C., 1971. La vegetación de la laguna de Mandinga, Veracruz. *Anales del Instituto de Biología, UNAM. 42 Ser. Botánica,* (1): 49-94.

Vera-Herrera, F., y J.L. Rojas-Galavíz, 1989. Plan Nacional de Contingencia para combatir y controlar derrames de hidrocarburos y otras sustancias nocivas en el mar, Anteproyecto a evaluar a largo plazo.

Wan, H., F. R. Higginson, C.R. Harris, y K. W. McDougall, 1989. Organochlorine insecticide in soils used for vegetable and tropical fruit production in the Cudgen-Duranbah area of New South Wales. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 42.

WFPHA, 2000. Persisten organic pollutants and human health. World Federation of Public Health Associations. Washington.

Yánez-Arancibia, A., A. Lara-Domínguez, P. Chavance, y D. Flores-Hernández, 1983. Environmental behaviour of Terminos lagoon ecological system, Campeche, México. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*, 10(1):137-176.

Yánez-Arancibia, A., y J.W. Day, 1988. Ecological characterization of the Terminos lagoon. *In*: A. Yánez-Arancibia y J. W. Day, (Eds). Ecología de los Ecosistemas Costeros en el Sur del Golfo de México: La Región de la Laguna de Términos. Universidad Nacional Autónoma de México. 518 p.

Alegria, H., F. Wong, T. Bidleman, M. Salvador Figueroa, G. Gold-Bouchot, S. Waliszewski, V. Ceja Moreno, y R. Infanzon, 2005. Ambient air levels of organochlorine Pesticides in air in southern Mexico, p. 225-236. *In:* A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Ambient Air Levels of Organochlorine Pesticides in Air in Southern Mexico

12

Henry Alegria[1], Fiona Wong[2], Terry Bidleman[3], Miguel Salvador Figueroa[4], Gerardo Gold-Bouchot[5], Stefan Waliszewski[6], Victor Ceja Moreno[5], Raul Infanzon[6]

[1]California Lutheran University, [2] Meteorological Service of Canada, [3] Centre for Atmospheric Research Experiments, [4]Facultad de Ciencias Quimicas, Universidad Autónoma de Chiapas, [5] CINVESTAV-Merida, [6]Institute of Forensic Medicine, University of Veracruz

Resumen

México tiene una larga historia de uso de plaguicidas organoclorados para la agricultura y la salud pública, y muchos de aquellos compuestos que ya no son usados fueron prohibidos muy recientemente. Estudios anteriores han detectado la presencia de los plaguicidas organoclorados en agua, sedimentos y organismos en México. En este estudio se colectaron muestras de aire quincenalmente en cuatro localidades: Tapachula, Chiapas (en 2000-2001 y 2002-2003), una granja de café en Chiapas, a una altura de 1300 m (en 2002-2003), un sitio rural en Tabasco y un sitio urbano en Veracruz (2003-2004). Los DDTs fueron los compuestos más abundantes en cada sitio, con concentraciones muy altas comparadas con las encontradas en la mayoría de los sitios estudiados en los Estados Unidos y Canadá. Esto se debe posiblemente a las grandes cantidades de DDT que se usaron en esta región, tanto en la agricultura como en las campañas antipalúdicas. Las concentraciones de DDT en aire fueron mayores en Chiapas y Veracruz que en Tabasco, lo que concuerda con las cantidades usadas en cada estado. Las proporciones *p,p'*-DDT:*p,p'*-DDE sugieren fuentes más recientes en Chiapas y Tabasco que en Veracruz. Las concentraciones de Toxafeno y Endosulfán fueron también generalmente altas en Tapachula. Los clordanos parecen haber disminuido un orden de magnitud entre los años 2000-2001 y 2002-2003. El análisis de las trayectorias del aire sugiere un transporte atmosférico de los plaguicidas organoclorados a escala regional. Consecuentemente, el transporte y depositación atmosféricos pueden ser parcialmente responsables de la detección de los plaguicidas en áreas costeras. Este mecanismo de transporte puede también contribuir a la contaminación de los alimentos y por tanto a la exposición de los seres humanos a los plaguicidas. Esta es la primera investigación sobre plaguicidas en aire en México, y en el futuro se tendrá una mejor cobertura espacial y tendencias temporales de concentraciones de plaguicidas en aire. El próximo trabajo también incluirá plaguicidas usados actualmente, análisis de suelos y análisis más detallado de compuestos "marcadores" para ayudar a elucidar las rutas de transporte atmosférico.

Abstract

Mexico has a history of usage of OC pesticides for agricultural and public health purposes, and many of those that are no longer used were banned quite recently. Previous studies have detected OC pesticides in water, sediment and organisms in Mexico. In this study, ambient air samples were collected on a biweekly basis at four locations: Tapachula, Chiapas (in 2000-2001 and 2002-2003), a coffee farm in Chiapas located at an elevation of 1300 m (in 2002-2003), a rural site in Tabasco and an urban site in Veracruz (2003-2004). DDTs were the most abundant compounds found at each site, and concentrations were greatly elevated over those reported at most locations in the United States and Canada. This is probably due to the large quantities of DDTs used in the region for both agricultural and public health purposes. Air concentrations of DDTs were higher in Chiapas and Veracruz than in Tabasco, corresponding to the quantities used in each state. The proportions of *p,p*'-DDT:*p,p*'-DDE suggested fresher sources of DDTs in Chiapas and Tabasco than in Veracruz. Levels of toxaphene and endosulfans were also generally high in Tapachula. Chlordanes in Tapachula appear to have dropped by an order of magnitude between the 2000-2001 and 2002-2003 campaigns. Air parcel back trajectory analysis suggests atmospheric transport of OC pesticides on a regional scale. Consequently, atmospheric transport and deposition may be partly responsible for the detection of OC pesticides in coastal areas. This transport mechanism may also contribute to contamination of food sources and thus human exposure to pesticides. This is the first investigation of airborne pesticides in Mexico, and additional work will be carried out in the future to obtain better spatial coverage and temporal trends in air concentrations. Future work will also include current-use pesticides, soil analysis and more detailed investigation of "marker" compounds to help elucidate atmospheric transport pathways.

Introduction

Mexico began using organochlorine (OC) pesticides intensively in the 1940s in order to satisfy agricultural needs (Gonzalez-Farias, 2004). Due to the dramatic increase in demand for these pesticides from the agriculture and public health sectors, in 1959 Mexico began producing them to supplement the large quantities still being imported (Gonzalez-Farias, 2004). Exact quantities of OC pesticides used in Mexico are difficult to ascertain, but they have been substantial. For example, a recent report estimated that between 1969 and 1979, approximately 9,000 tonnes of this class of pesticides was used each year, of which over 85 percent was produced locally (Gonzalez-Farias, 2004 and references therein). The most widely used OC pesticides were DDTs (3,900 tonnes per year), toxaphene (2,000 tonnes per year), hexachlorobenzene (1,600 tonnes per year) and endrin (300 tonnes per year) (Gonzalez-Farias, 2004 and references therein). Lopez-Carrillo *et al.* (1996) reported that consumption of DDT in Mexico for both agriculture and public health applications fluctuated, peaking at 8,000 – 9,000 tonnes per year in 1971 - 1972, declining steadily until the mid-1980s, followed by an increase to the early 1990s (Table 1). Diaz-Barriga *et al.* (2003) reported similar trends: annual usage of over 4,000 tonnes in the late 1950s – early 1960s followed by periods of decrease and increase until usage (mostly for vector disease control) declined into the mid- to late 1990s (Table 1). Under the North American Regional Action Plan (NARAP), Mexico agreed to phase out DDT by 2002, but reported complete phase-out in 2000. The use of DDT for public health declined from 1,400 tonnes in 1993 to less than 300 tonnes in 1999 (NACEC, 2004). (www.cec.org/programs_projects/pollutants_health/smoc/smoc-rap.cfm?varlan=english).

Chlordanes were used extensively in agriculture in Mexico for many years. In 1997, Mexico restricted the use of chlordanes to urban applications as a termiticide. Under the NARAP for chlordanes, Mexico ended its use in 2003 (Moody, 2003). Toxaphene was legally used in the region until the 1990s (Carvalho *et al.*, 2003; Castillo *et al.*, 1997). Cumulative usage in Mexico has been estimated at 71,000 tonnes (Li and Macdonald, 2004).

As with quantities used, it is also difficult to determine exact usage patterns by regions or states in Mexico. The scarcity of information regarding this issue has been pointed out by pre-

Table 1. Estimated quantities of DDTs used in Mexico.			
	Lopez-Carrillo *et al.* (1996)		**Diaz-Barriga *et al.* (2003**
1971 - 1972	8,000-9,000 tonnes	1950s-early 1960s	>4,000 tonnes
1974 - 1981	3,000-4,000 tonnes	1962	>1,000 tonnes
1982 - 1984	500-1,000 tonnes	1964 - 1967	2,000 tonnes
1985 - 1991	1,500-2,000 tonnes	1968	1,500 tonnes
		1971	>3,000 tonnes
		1983 - 1987	<500 tonnes
		1990 - 1992	1,300 tonnes
		mid late 1990s	<500 tonnes

vious reports (Gonzalez-Farias, 2004). Despite this, researchers have been able to use crop production data to identify five main regions in which pesticides have historically been applied in large quantities: Baja California, Sonora-Sinaloa, Jalisco-Michoacan, Oaxaca-Chiapas, and Tamaulipas-Veracruz (Gonzales-Farias, 2004). In addition, DDTs were used extensively in vector-disease control programmes. Sixty percent of Mexico is susceptible to malarial transmission. Consequently, large quantities of DDTs were used in public health campaigns over large areas of the country.

Gonzalez-Farias (2004) also highlighted the paucity of information regarding the impact of pesticides in coastal areas, pointing out that there were only 20 published reports with such information up to the early 2000s. Since then, a few other reports have appeared (*e.g.* Hernandez-Romero *et al.*, 2004). However, even the few reports published have indicated the presence of OC pesticides in coastal environments, providing evidence of their persistence. These studies have detailed levels of OC pesticides in water, sediment and/or organisms. Among the OC pesticides detected most frequently were the DDTs, lindane, heptachlor epoxide, hexachlorobenzene, aldrin, dieldrin, endrin and endosulfans (Gonzalez-Farias, 2004 and references therein; Hernandez-Romero *et al.*, 2004; Diaz-Barriga *et al.*, 2003 and references therein; Waliszewski *et al.,* 1998).

Atmospheric Transport and Deposition of OC Pesticides

Many OC pesticides are known to persist in the environment long after their application and have also been shown to be capable of undergoing long-range atmospheric transport (Wania and Mackay, 1996). Persistent organic pollutants (POPs) may be transported over long distances in single episodic events as well as via a series of short steps in a process called the “grasshopper effect” (Gouin *et al.,* 2004; Wania and Mackay, 1996).

A field of investigation that has not been previously explored in Mexico is the determination of OC pesticide concentrations in air and their atmospheric transport and deposition on a regional scale. Considering the ongoing or very recent use of OC pesticides in the country, it is quite probable that they are undergoing atmospheric transport within the country. Diaz-Barriga *et al.* (2003) recently pointed out the need for a monitoring programme for DDTs in air, especially since atmospheric transport may be a significant route to human exposure.

In this report we detail the results of sampling campaigns carried out in southern Mexico to measure ambient air concentrations of OC pesticides. In addition to concentrations, air parcel back trajectories were examined to determine sources and possible transport pathways of the OC pesticides detected.

Sampling Collection and Preparation

Several sampling campaigns were carried out to determine the ambient air concentrations of OC pesticides in Chiapas, Veracruz and Tabasco, Mexico. In Chiapas, air samples were collected on a biweekly basis during two periods: from August 2000 to June 2001 in Tapachula (Alegria *et al.*, 2005); and from October 2002 to August 2003 in Tapachula and at a coffee farm at an elevation of 1200-1300 m. In Tabasco and Veracruz, air samples were collected on a biweekly basis from September 2003 to August 2004.

Figure 1 shows the locations and dates of sampling. Tapachula is a city of approximately 250,000 inhabitants located in a highly agricultural part of the state and has an average elevation of 93 m. Samples were collected from the roof of a private residence located about 5 km from the city centre. The coffee farm in Chiapas was located at an elevation of 1200 – 1300 m and approximately 40 km from Tapachula. The farm grows coffee organically and has not used pesticides for well over two decades. Samples were collected from the roof of one of the farm buildings. Samples in Tabasco were collected from a pole located at a fish farm in a rural part of the state. Samples in the port city of Veracruz (population approximately 1 million). were collected from the roof of a private residence.

Sampling was carried out for 24 h every 14 days. Samples were collected with a high-volume sampler in which ~500 m^3 air was drawn through a 10-cm diameter glass fibre filter followed by a polyurethane foam (PUF) trap consisting of one or two 8.0 cm diameter x 7.5 cm thick plugs. Filters and PUFs were stored in a freezer until analysed.

Filters and PUF plugs were soxhlet-extracted together overnight (16 h) with petroleum ether. Prior to extraction, PUF plugs were fortified with a mixture containing 20 ng each of α-HCH-d_6, $^{13}C_{10}$-heptachlor *exo*-epoxide (HEPX), $^{13}C_{10}$-*trans*-nonachlor (TN) and $^{13}C_{12}$-dieldrin, and 100 ng of p,p'-DDT-d_8 which served as surrogates for assessing method recoveries for each sample. Extracts were concentrated by rotary evaporation, blown down with a gentle stream of nitrogen and exchanged into isooctane. Extracts were cleaned up and fractionated on a column of neutral Al_2O_3 (1 g, 6% deactivation with deionized water) overlain with 1 cm anhydrous Na_2SO_4. The column was pre-elu-

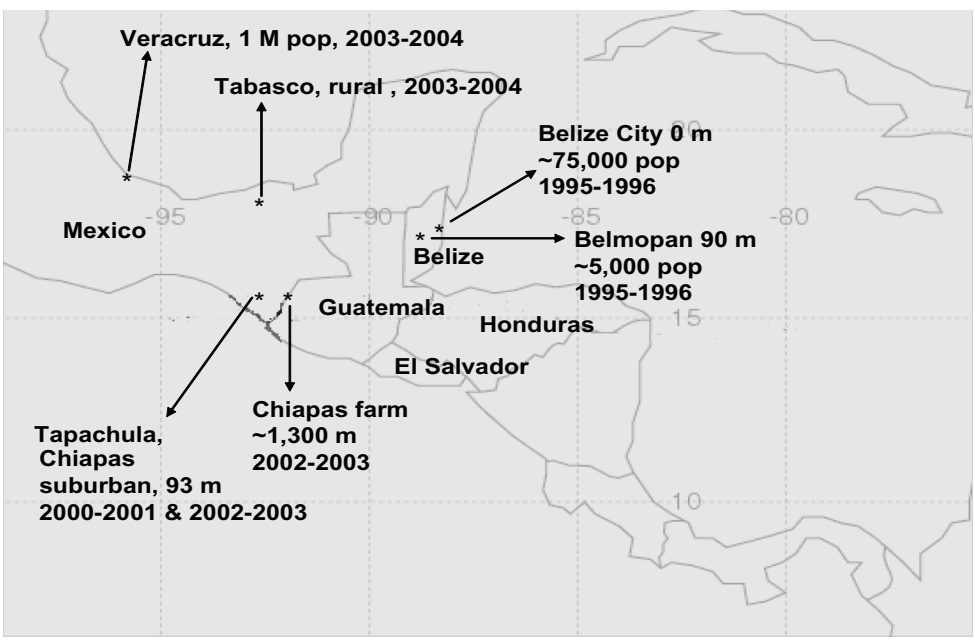


Figure 1. Sampling locations in southern Mexico.

ted with 10 mL dichloromethane followed by 10 mL petroleum ether. Extracts were applied in ~ 1mL isooctane and the column was eluted with 15 mL 5% dichloromethane/petroleum ether. The eluate was concentrated by nitrogen blow down and solvent-exchanged into isooctane. Volumes were adjusted to ~ 1mL and $^{13}C_{10}$-PCB105 was added as an internal standard just prior to analysis.

Analysis

OC pesticides (except toxaphene) were quantified by gas chromatography – electron capture negative ion mass spectrometry (GC-ECNI-MS) on an Agilent 6890GC-5973 MS detector with a DB-5 capillary column (J&W, 60m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness). Total toxaphene was quantified on a Hewlett – Packard 5890 GC – 5989B MS Engine, using the same type of column, as the sum of the 7-Cl, 8-Cl, and 9-Cl homologues. The detectors in both instruments were operated in the selective ion monitoring mode to enhance sensitivity. Specific details for the monitored ions and operating conditions can be found elsewhere (Alegria *et al.,* 2000; Jantunen *et al.*, 2000). Calibration standards were routinely run with each batch of samples.

Quality Control

Recovery experiments were carried out two ways. As pointed out above, surrogates were added to PUF plugs prior to extraction. Average recoveries of these surrogates ranged from 84% to 105%. Clean PUF plugs were spiked with a mixture containing the target pesticides and treated as samples. Average recoveries agreed with the above results, being greater than 80% for all pesticides. .

Front and back PUF plugs were analysed separately to assess breakthrough of gas-phase OC pesticides. Breakthrough was significant only for α-HCH. Breakthrough, expressed as 100 x PUF2/PUF1, averaged 52% for α-HCH, 15% for γ-HCH (lindane), and less than 2-5% for the other pesticides. Results for these pesticides are reported as the sum of both PUF traps in cases where two PUFs were used. Concentrations of α-HCH are not reported due to possible incomplete collection.

Field and laboratory blanks were run. No peaks matching the target compounds were found on blank PUFs, so limits of detection (LOD) for each pesticide were calculated by finding the lowest detectable concentration of the pesticide injected on the analytical instrument (instrumental detection limit, IDL) and calculating the limit of detection as: LOD = (average IDL) + (3 x standard deviation). LODs ranged from 0.06 pg μL^{-1} (*trans*-chlordane) to 7 pg μL^{-1} (p,p'-DDT). These LODs correspond to 0.1 - 14 pg m^{-3} for a nominal air volume of 500 m^3 and a final extract volume of 1000 μl. The quantitation limit for total toxaphene (24 pg m^{-3}) was based on the lowest concentration of technical toxaphene standard employed (12 pg μl^{-1}).

Results and Discussions

Concentrations and Air Trajectory Analysis

Table 2 summarizes the results from the different sampling locations and periods for selected OC pesticides. Alegria *et al.* (2005) present further discussion of the 2000-2001 campaign in Tapachula. Levels of ΣDDTs (p,p'-DDT + o,p'-DDT + p,p'-DDE + o,p'-DDE + p,p'-DDD + o,p'-DDD) were in the order: Chiapas mountain site > Veracruz > Tapachula > Tabasco. DDT was used much more extensively in Chiapas and Veracruz for agriculture (in fact, Chiapas was the last state allowed to legally use DDT in agriculture) than in Tabasco, so it is tempting to attribute the concentrations seen air to simple recycling from soils (Mora, 1997; Gonzalez-Farias, 2004; Diaz-Barriga *et al.*, 2003). However,

Table 2. Mean concentration of OC pesticides in ambient air Southern Mexico.

	Tapachula 2000-01 n=18	Tapachula 2003-04 n=14	High-Alf farm 2002-03 n=19	Veracruz City 2003-04 n=20	Rural Site 2003-04 n=13
ΣDDT	997±358	523±190	2310±785	1200±490	238±246
γHCH	76±25	39±19	11±7	49±26	38±28
ΣChlordanes	190±195	14±17	7.9±6.5	12±4	7.3±1.9
Dieldrin	15±11	3.0±1.2	11±7	2.6±2.0	0.6±1.5
ΣEndosulfans	367±296[a]	309±326	225±155	98±71	93±59
Toxaphene	505±126	155±103	65±38	NA[b]	NA

[a]Endo-I only

[b]NA= not available

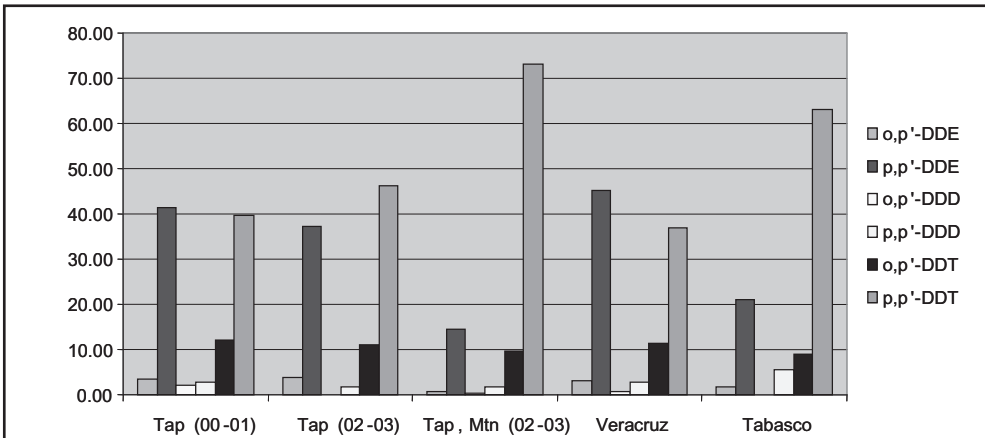


Figure 2. Proportions of DDTs in ambient air of Southern Mexico (%).

an analysis of the proportions of ΣDDT components indicates that at least some of the DDTs measured in air are likely due to continued usage in the region. As shown in figure 2, the percentages of "new" DDT (as indicated by p,p'-DDT concentrations compared to ΣDDTs) were in the order Chiapas mountain site ~ Tabasco > Tapachula > Veracruz. Thus, ambient air in the mountain site in Chiapas contained not only the highest concentrations of DDTs, but the "freshest, with p,p'-DDT accounting for >70% of ΣDDTs." On the other hand, levels of DDTs in Veracruz were second highest, but the relatively low proportion of p,p'-DDT (37%) suggests the most weathered source. While the levels of DDTs were lowest in Tabasco, the DDT profile resembles the Chiapas mountain site (63% p,p'-DDT) which suggests a fresh source.

In an effort to determine the potential sources of DDTs measured in air in the different sampling stations, air parcel back trajectories were calculated (at several altitudes) using the U.S. National Atmospheric and Oceanic Administration (NOAA) Hysplit4 model (available online at www.arl.noaa.gov.ready/open/hysplit4.html. There did not appear to be a clear difference in DDT levels or patterns depending on the air pathway. However, Tabasco was impacted more than Veracruz by air that had passed over Central America. The mountain site in Chiapas was also impacted significantly by air that had passed over Central America and, as in Tabasco, the DDT signature suggests a fresh source. It is possible that continued usage in neighbouring countries may explain the "fresher" signatures in Tabasco and the Chiapas mountain site. On the other hand,

the high levels of DDTs in Veracruz may be a result of recycling from local soils, especially considering the large quantities used in the state for agriculture and in the city for public health purposes. Waliszewski *et al*. (1998, 2001) have shown a decline in *p,p*'-DDT over time in human adipose tissue from samples taken in Veracruz, supporting the hypothesis of exposure to weathered sources over time. The results of air parcel back trajectories cannot discard the possibility of continued local usage of DDTs in areas with a "fresher" DDT signature and high concentrations. During the sampling periods in Chiapas, for example, we obtained anecdotal evidence from local farmers of continued DDT uses in agriculture.

Concentrations of lindane (γ-HCH) were uniformly higher than α-HCH, probably due to the more extensive and recent use of the former in the region. Levels of lindane were similar at all the sampling stations except the mountain site in Chiapas, which showed lower levels.

Total endosulfans (ΣENDO = endosulfans I and II, and endosulfan sulphate) were higher in Chiapas (both sites) than in Tabasco and Veracruz. Endosulfan is still being used in agriculture, which probably explains the higher levels in Chiapas and even in rural Tabasco compared to the urban site in Veracruz.

Total chlordane compounds (ΣCHLOR =heptachlor + trans-chlordane + cis-chlordane + trans-nonachlor) were slightly higher at the urban sites (Tapachula and Veracruz) compared to the rural sites (Tabasco and mountain site in Chiapas). Interestingly, levels in the same site in Tapachula were much higher during 2000 – 2001 than in 2002 – 2003. Whether this reflects decreased usage in Mexico of chlordanes for termiticidal purposes is unclear.

Generally, the air survey results correspond to pesticide residues found in water, sediments and organisms in the region. In Chiapas, the most prevalent OC pesticides detected in coastal sediments were the DDTs, chlordanes, endosulfans, dieldrin and aldrin (Gonzalez-Farias, 2004; Rueda *et al.,* 1997) and in coastal lagoons DDTs (Hernandez-Romero *et al*., 2004). In Veracruz, the most prevalent OC pesticides were DDTs, endosulfans, dieldrin and aldrin in sediments and DDTs, chlordanes, endosulfans, aldrin and lindane in organisms (Gonzalez-Farias, 2004). In Tabasco, results in sediment and organisms were similar to those of Veracruz (Gonzalez-Farias, 2004 and references therein). The above surveys report the presence of aldrin and dieldrin. Dieldrin was found in the air at low levels at all sites, but aldrin was below detection. However, both aldrin and dieldrin were major OC pesticides found in air samples collected in Belmopan, Belize during 1995-96 (Alegria *et al*., 2000), and dieldrin was also high in Belmopan in 2000-01 (Shen *et al*., 2005).

Significance and Implications

Coastal areas such as the Gulf of Mexico represent very important economic and ecological regions. The presence of pesticides thus constitutes a serious problem. Although few, the studies that have been published do indicate that coastal areas of Mexico have been impacted by pesticides, including OC pesticides. The prevailing hypothesis is that OC pesticides in coastal areas (water, sediment and organisms) are the result of surface runoff from nearby agricultural lands and local use in public health campaigns. To our knowledge, there is no published study on atmospheric transport and deposition on a regional scale and its possible role in transporting OC pesticides to coastal areas of Mexico.

The results from this study are the first to show the presence of OC pesticides in the ambient air of southern Mexico, including the Gulf of Mexico region. Therefore, there is the distinct possibility that some of the pesticides detected in coastal areas were atmospherically transported and deposited. When one considers the higher temperatures in tropical regions (conducive to volatilisation of pesticides) and the high precipitation rates (which lead to efficient wet deposition of pesticides) this transport mechanism must be taken into account when examining sources of pesticides in the coastal region and further out into the Gulf.

Previous studies have indicated the presence of DDTs in shrimp (Albert, 1996), bovine milk and butter (Waliszewski *et al.,* 2003), bovine fat (Waliszewski *et al.,* 2004a) and other foods from

Mexico. This suggests that consumption of contaminated foods is likely an exposure route for people in Mexico. Considering the prevalence of pesticides in ambient air (especially DDTs), atmospheric transport and deposition to waters, land and vegetation (Waliszewski *et al.*, 2004b) may explain the presence of some OC pesticides in foods.

Diaz-Barriga *et al.* (2003) pointed out in a recent report that although there has been a reduction in the use of DDT for public health purposes in recent years, concentrations in human breast milk did not decrease at a study site between 1994 and 1997. Although some OC pesticides (*e.g.* DDTs) may no longer be used in given areas, regional atmospheric transport and "recycling" of residues from soil reservoirs into the atmosphere may provide an exposure route (indirectly via foods, for example) that maintains concentrations or slows down the declines that one would expect.

Another consideration is that the southern Mexico region may represent a source region for some OC pesticides to continental North America. Levels of DDTs, toxaphene and endosulfans were high enough to support this hypothesis. Table 3 compares the levels of selected OC pesticides measured in this study with those in the Great Lakes, Canadian Arctic and southern United States. DDTs, and especially p,p'-DDT, were elevated in southern Mexico in comparison to most sites in the United States and Canada. Comparably high levels of p,p'-DDE have been reported in some agricultural regions of the southern United States. Toxaphene was elevated in Tapachula compared to the Great Lakes and the Canadian Arctic, although the levels were similar to those in the southern United States. Toxaphene and p,p'-DDE have been reported to volatilize from agricultural soils in the latter region (Bidleman and Leone, 2004a,b). Endosulfan levels in Tapachula and at the high altitude farm, were compared to other North American regions where the pesticide is used (Burgoyne and Hites, 1993; Hoh and Hites, 2004, Wallace and Hites, 1996). Air concentrations in Veracruz and Tabasco were lower than in Chiapas, but within the range reported for the Great Lakes and comparable to the southern United States. Lindane (γ-HCH) levels in southern Mexico were generally comparable to other North American sites. Air concentrations of chlordane in Tapachula during 2000-01 were comparable to those in the southern United States, while levels in Tapachula and the other Mexican sites during 2002-04 werelower and more typical of the Great Lakes region.

It is important to realize, however, that the processes may be more complex than simple one-

Table 3. Comparison of selected OC pesticide levels in Southern Mexico with other North American sites (pg $^{m-3}$).

	Chiapas TAP 2000-01	Chiapas TAP 2002-03	Chiapas High-Alt Farm 2002-03	Veracruz 2003-04	Tabasco 2003-04	Canadian Arctic 1993-97[a]	Great Lakes 1995-2003[b]	Southern USA 1996-2003[c]
p,p´-DDT + p,p´-DDE	808	437	2021	975	202	0.5	3.3-32	3.6-670
γ-HCH	76	39	11	49	38	8.6	21-62	30-135
ΣChlordanes	190	14	7.9	12	7.3	2.0	4.7-41	59-400
Dieldrin	15	3	11	2.6	0.6	1.1	1.9-24	19-38
Toxaphene	505	186	65	NA[d]	NA	5.0	3-70	81-1400
Endosulfan-I	367	266	180	83	78	4.2	13-220[e]	10-130[e]

[a]Hung *et al.* (2002); Macdonald *et al.* (2000). [b]Shen *et al.*, 2004, 2005; Buehler *et al.*, 2002, 2004; James *et al.*, 2001; Hoh & Hites, 2004, Jantunen & Bidleman, 2003. [c]Jantunen *et al.*, 2000; Shen *et al.*, 2004, 2005; Hoh & Hites, 2004; James & Hites, 2002; Park *et al.,* 2001; Offenberg *et al.*, 2004; Coupe *et al.*, 2000; Bidleman *et al.,* 1998.
[d]NA = not available [e] ΣENDOs.

way (northward) movement of pesticides from Mexico. Some of the air parcel back trajectories indicated that, on occasions, southern Mexico receives air from the southern United States, an area where certain OC pesticides (*e.g.* DDTs, chlordanes, toxaphene) were used in large quantities in the past and relatively high levels are still found in the air today.

Acknowledgements

We thank the students at the Universidad Autonoma de Chiapas and CINVESTAV – Merida for help in sample collection. We gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (//www.arl.noaa.gov/ready.html) used in this publication. This work was supported in part by the U.S. Environmental Protection Agency (Great Lakes National Program Office, Melissa Hulting, Program Manager, Grant GL975592) and the North American Commission for Environmental Cooperation.

Literature Cited

Albert, L.A. 1996. Persistent pesticides in Mexico. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology,* 147: 1-44.

Alegria, H.A., T.F. Bidleman, and M. Salvador Figueroa, 2005. Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. Environmental Pollution, submitted.

Alegria, H.A., T.F. Bidleman, and T.J., Shaw, 2000. Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America. *Environmental Science and Technology,* 34: 953-58.

Bidleman, T.F., H.A.Alegria, B. Ngabe, and C. Green, 1998. Trends of chlordane and toxaphene in ambient air of Columbia, South Carolina. *Atmospheric Environment,* 32: 1849-1856.

Buehler, S., I. Basu, and R.A. Hites, 2004. Causes of variability in pesticide and PCB concentrations in air near the Great Lakes: a historical perspective. *Environmental Science and Technology,* 38: 414-422.

Buehler, S., I: Basu, and R.A. Hites, 2002. Gas-phase polychlorinated biphenyl and hexachlorocyclohexane concentrations near the Great Lakes: a historical perspective. *Environmental Science and Technology,* 36: 5051-5056.

Burgoyne, T.W., and R.A. Hites, 1993. Effects of temperature and wind direction on the atmospheric concentrations of α-endosulfan. *Environmental Science and Technology,* 27: 910-914.

Carvalho, F.P., S. Montenegro-Guillen, J.P. Villeneuve, C. Cattini, I. Tolosa, I., J. Bartocci, M. Lacayo-Romero, and A. Cruz-Granja, 2003. Toxaphene residues from cotton fields in soils and in the coastal environment of Nicaragua. *Chemosphere,* 53: 627-636.

Castillo, L.E., E. de la Cruz, and C. Ruepert, 1997. Ecotoxicology and pesticides in tropical aquatic ecosystems of Central America. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16: 41-51.

Coupe, R.H., M.A. Manning, W.T. Foreman, D.A.Goolsby, and M.S. Majewski, 2000. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September, 1995. *Science of the Total Environment,* 248: 227-240.

Diaz-Barriga, F., V. Borja-Aburto, S. Waliszewski, and L. Yanez, 2003. L. DDT in Mexico. p. 371-388 Vol 3. Persistent Organic Pollutants. *In:* Fiedler, H. (ed.). The Handbook of Environmental Chemistry. Springer-Verlag.

Gonzalez-Farias, F., 2004. Pesticides in the coastal zone of Mexico. p. 311-337. *In:* M.D.Taylor, S.J. Klaine, F.P. Carvalho, D. Barcelo, J. Everaarts (Eds.). Pesticide Residues in Coastal Tropical Ecosystems. Taylor & Francis.

Gouin, T., D: Mackay, K.C. Jones, and T. Harner, 2004. Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environmental Pollution,* 128: 139-148.

Hernandez-Romero, A.H., C. Tovilla-Hernandez, E.A. Malo, E.A., and R. Bello-Mendoza, 2004. Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 1130-1141.

Hoh, E., and R.A. Hites, 2004. Sources of toxaphene and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential source function contribution analysis. *Environmental Science and Technology,* 38: 4187-4194.

Hung, H., C.J. Halsall, P. Blanchard, H.H. Li, P. Fellin, G. Stern, and B. Rosenberg, 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 36: 862-868.

James, R.R., and R.A. Hites, 2002. Atmospheric transport of toxaphene from the southern United States to the Great Lakes region. *Environmental Science and Technology,* 36: 3474-3481.

James, R.R., J.G. McDonald, D.M. Symonik, D.L. Swackhamer, and R.A. Hites, 2001. Volatilization of toxaphene from lakes Michigan and Superior. E*nvironmental Science and Technology*, 35: 3653-3660.

Jantunen, L.M., and T.F. Bidleman, 2003. Air-water gas exchange of toxaphene in Lake Superior. *Environmental Toxicology and Chemistry,* 22: 1229-1237.

Jantunen, L.M., T.F. Bidleman, T. Harner, and W.J., Parkhurst, 2000. Toxaphene, chlordane, and other organochlorine pesticides in Alabama air. *Environmental Science and Technology*, 34: 5097-5105.

Li, Y-F., and R.W. Macdonald, 2004. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review. *Science of the Total Environment*, submitted.

Lopez-Carrillo, L., L. Torres-Arreola, L. Torres-Sanchez, F. Espinosa-Torres, C. Jimenez, M. Cebrian, S. Waliszewski, and O. Saldate, 1996. Is DDT use a public health problem in Mexico? *Environmental Health Perspectives*, 104: 584-588.

Macdonald, R.W. *et al.*, 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *The Science of the Total Environment*, 254: 93-234.

Moody, J., 2003. North America eliminates use of chlordane. Trio Newsletter 4, North American Commission for Environmental Cooperation, Montreal. http://www.cec.org/trio/stories/index.cfm?ed=9&ID=111&varlan=english

Mora, M., 1997. Transboundary pollution: Persistent organochlorine pesticides in migrant birds of the southwestern United States and Mexico. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16: 3-11.

North American Commission for Environmental Cooperation, 2004. History of DDT use in North America to 1997. http://www.cec.org/files/pdf/POLLUTANTS/HistoryDDTe_EN.PDF

Offenberg, J.H., Y.Y. Naumova, B.J. Turpin, S.J. Eisenreich, M.T., Morandi, T. Stock, S.D. Colome, A.M. Winer, D.M. Spektor, J. Zhang, and C.P. Weisel, 2004. Chlordanes in the indoor and outdoor air of three U.S. cities. *Environmental Science and Technology,* 38: 2760-2768.

Park, J.S., T. Wade, and S. Sweet, 2001. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, 35: 3315-3324.

Rueda, L., A.V. Botello, G. Diaz, 1997. Presencia de plaguicidas organoclorados en dos sistemas lagunares del estado de Chiapas, Mexico. *Rev Int Contam Ambient*, 13: 55-61.

Shen, L., F. Wania, Y.D. Lei, C. Teixeira, D.C.G. Muir, and T.F. Bidleman, 2004. Hexachlorocyclohexanes in the North American atmosphere. *Environmental Science and Technology,* 38: 965-975.

Shen, L., F. Wania, Y.D. Lei, C. Teixeira, D.C.G. Muir, and T.F. Bidleman, 2005. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. E*nvironmental Science and Technology,* 39: 409-420.

Waliszewski, S.M., S. Gomez-Arroyo, R. Infanzon, O. Carvajal, R. Villalobos-Pietrini, P. Trujillo, and M. Maxwell, 2004a. Persistent organochlorine pesticide levels in bovine fat from Mexico. *Food Additives and Contaminants,* 21: 774-780.

Waliszewski, S.M., O. Carvajal, R.M. Infanzon, P. Trujillo, A: Aguirre, and M. Maxwell, 2004b. Levels of organochlorine pesticides in soils and rye plant tissues in a field study. *Journal of Agriculture and Food Chemistry,* 52: 7045-7050.

Waliszewski, S.M., R. Villalobos-Pietrini, S. Gomez-Arroyo, and R.M. Infanzon, 2003. Persistent organochlorine pesticides in Mexican butter. *Food Additives and Contaminants,* 20: 361-367.

Waliszewski, S.M., A.A. Aguirre, R.M. Infanzon, C.S. Silva, and J. Silicco, 2001. Organochlorine pesticide levels in maternal adipose tissue, maternal blood serum, umbilical blood serum and milk from inhabitants of Veracruz, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology,* 40: 432-438.

Waliszewski, S.M., A.A. Aguirre, R.M. Infanzon, J. Rivera, and R. Infanzon, 1998. Time trend of organochlorine pesticide residues in human adipose tissue in Veracruz, Mexico: 1988 – 1997 survey. T*he Science of the Total Environment*, 221: 201-204.

Wallace, J.C., and R.A. Hites, 1996. Diurnal variations in atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls and endosulfan: Implications for sampling protocols. *Environmental Science and Technology*, 30: 444-446.

Wania, F., and D. Mackay, 1996. *Environmental Science and Technology,* 30: 390A-396A.

Morales Rodríguez, M.M., y V. M. Cobos-Gasca, 2005. DDT y derivados en huevos de la tortuga de Carey *Eretmochelys imbricata* (Linnaeus, 1766), en las costas del estado de Campeche, México, p. 237-248. *In:* A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

DDT y Derivados en Huevos de la Tortuga de Carey *Eretmochelys imbricata* (Linnaeus, 1766), en las Costas del Estado de Campeche

13

Magally M. Morales Rodríguez, Víctor M. Cobos-Gasca

Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, UADY

Resumen

En el presente trabajo se utilizó como centinela a la tortuga marina *Eretmochelys imbricata*, especie omnívora que arriba a las playas del estado de Campeche cada año a depositar sus huevos, para evaluar la variación temporal de la concentración de DDT y DDE entre los años 1999 y 2000. Únicamente se encontraron diferencias significativas en el caso del primer plaguicida, siendo menor la concentración para el año 2000 ($p<0.05$). Las concentraciones de DDT y DDE encontradas aparentemente no afectan el éxito reproductivo, ya que no hubo relación alguna entre estas y el número de huevos eclosionados, así como también entre el número de crías con malformaciones y las concentraciones observadas.

Abstract

Because its omnivorous diet and annual migration to beaches of Campeche, the marine turtle *Eretmochelys imbricate* was used as a sentinel organism to monitor the temporal variability of the concentrations of DDT and DDE between 1999-2000. Significant differences were obtained only in the case of DDT with lower concentrations in 2000 ($p< 0.05$). The concentrations of both pesticides apparently do not affect the reproductive success of the turtles, because there is not any relationship between these and the number of eclosions, as well as with the number of emerging individuals

INTRODUCCIÓN

El DDT o dicloro-difenil-tricloroetano es un plaguicida organoclorado, sintetizado por Zeidler en 1874, cuyas propiedades insecticidas fueron descubiertas por Müller hasta 1939 (Cremlyn, 1986). Este compuesto es muy estable y sus característica lo hacen persistente en el ambiente, facilitando su dispersión, bioacumulación y biomagnificación a través de las redes tróficas. Debido a esto último, se han encontrado concentraciones muy altas en gran número de organismos vivos, incluyendo al hombre, sobre todo en tejido adiposo y en leche materna (Albert, 1990; Albert *et al.,* 1996).

En México, el DDT se ha utilizado para el control del vector del paludismo. Algunos estados como Campeche, presentan ciertas características que los hacen propicios para el desarrollo del mosquito transmisor de dicha enfermedad, razón por la cual se han aplicado cantidades considerables de DDT cada año.

Estudios realizados en aves, peces, reptiles y mamíferos marinos han determinado que los organoclorados afectan el desarrollo del embrión (Smith y Cole, 1973; Bishop *et al*., 1991; Roylance *et al*., 1985; citado en Rybitski, 1995), en aves ictiófagas se ha observado que las concentraciones de organoclorados están relacionados con un incremento de la mortalidad en embriones y malformaciones congénitas (Kubiak *et al*.,1989; Gilbertson *et al*.,1991). Por lo que es importante evaluar la presencia de estos compuestos en los organismos.

La tortuga de carey (*Eretmochelys imbricata*) es una especie que actualmente se encuentra protegida. Presenta una dieta omnívora por lo que puede ingerir DDT a través del alimento y acumularlo en su organismo. Durante el proceso de formación del huevo, esta sustancia puede ser transferida por la madre hacia el. Debido a esto, el huevo puede ser utilizado como un indicador de la contaminación ambiental y en las poblaciones de tortugas. Según Blus (1982) y King (1989) la presencia de altas concentraciones de residuos de DDT en el huevo es indicativo de contaminación reciente, en tanto que mayores concentraciones de DDE indican una contaminación no reciente, efectuada de manera indirecta. Con base en lo expuesto con anterioridad, el objetivo del presente trabajo fue determinar la variación temporal de DDT y DDE en huevos de tortuga de carey de los campamentos tortugueros de la costa del estado de Campeche así como establecer si existe relación entre la concentración de estas sustancias y la proporción de huevos eclosionados.

Uso del DDT y sus Efectos en los Seres Vivos

En México se empezó a utilizar el DDT en la década de los 50s tanto en campañas de salud como en el control de plagas agrícolas. Durante el periodo 1957-1999 se aplicaron solo en campañas de salud 69,545.4 toneladas de DDT, además de lo aplicado en las 500,000 has de algodón cultivadas anualmente durante el periodo de mayor producción, el cual coincide con el uso intensivo del este plaguicida.

El uso del DDT en la agricultura fue prohibido en 1991, sin embargo, en las campañas de salud contra el paludismo este podía ser empleado, aunque su aplicación ya no era intensiva, ya que en 1989 se elaboró el Plan de Acciones Intensivas Simultáneas (PAÍS) cuya estrategia era eliminar simultáneamente al plasmodio en los humanos y al mosco anófeles, tomando en cuenta la biología del vector y los focos de persistencia. Además, se empezaron utilizar otros plaguicidas como carbamatos y organoforados, de tal forma que la aplicación del DDT se realizaba únicamente cuando se presentaba un caso de paludismo en la localidad (ISAT, 2000).

A través de la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte, México, Canadá y Estados Unidos llegaron a un acuerdo para mantener bajo control a la malaria sin el uso del DDT, gracias al esfuerzo conjunto, en el año 2000 se prohíbe el uso de este plaguicida en las campañas de salud contra el paludismo (CEC, 2000). Sin embargo, hasta diciembre del mismo año, México aún contaba con 86 700 kg de DDT almacenados en 21 bodegas, por lo que se desarrolló un programa de manejo de residuos (ISAT, 2000).

Benítez y Bárcenas (1996) reportan que en 1992 se programó la aplicación de 100 toneladas de ingredientes activos para el control de vectores de enfermedades humanas, en los estados del Golfo de México con mayor incidencia de paludismo, cuyo plaguicida más utilizado para este fin fue el DDT, representando un 99% del volumen total. Los mayores volúmenes de los ingredientes activos se aplican en los estados de Veracruz, Tabasco y Campeche correspondiendo al 50%, 25% y 25%, respectivamente.

Se ha observado que la exposición crónica al DDT y sus metabolitos afecta el éxito reproductivo de las aves; interfiere en el metabolismo del calcio, causando la ruptura prematura de los huevos y la muerte de los polluelos (Arias *et al*., 1990; Robert *et al*., 1999). En aves que se alimentan de peces marinos se ha observado que las concentraciones de organoclorados están relacionados con un incremento de la mortalidad en embriones y malformaciones congénitas (Kubiak *et al*.,1989; Gilbertson *et al*.,1991). Estudios realizados en peces, reptiles y mamíferos marinos demuestran que los organoclorados afectan el desarrollo del embrión (Smith y Cole, 1973; Bishop *et al*., 1991; Roylance *et al*., 1985; Martineau *et al*., 1987, citado en Rybitski, 1995).

Otros efectos del DDT a largo plazo son la carcinogenicidad, mutagenicidad y la teratogenicidad. Estudios realizados en ratones de laboratorio han demostrado un incremento en la presencia de tumores en hígado de individuos expuestos a dosis elevadas de estas sustancias (Arias *et al*., 1990).

Generalidades de la Tortuga de Carey (*E. imbricata*)

La tortuga carey *Eretmochelys imbricata* (Linnaeus 1766) se distribuye en los mares tropicales y subtropicales del Océano Atlántico, Pacífico e Índico. Es la más costera de todas las especies y vive en aguas cristalinas, con abundante fauna bentónica, arrecifes coralinos y mantos de algas o pastos marinos. Es omnívora, se alimenta especialmente de esponjas las cuales equivalen al 98% de la ingesta, lo demás varía entre celenterados, tunicados, crustáceos, moluscos y algas (Bjorndal, 1997; Carr, 1978), condición que la hace susceptible a adquirir los contaminantes presentes en el ambiente donde se alimenta.

La tortuga *E. imbricata* se reproduce cada dos o tres años, pero, el ciclo puede ser modificado por las condiciones ambientales. Puede desovar hasta cinco veces en la misma temporada, ovopositando en promedio 143 huevos por desove. La anidación se da cuando la tortuga hembra emerge y recorre la playa hasta localizar un sitio seco, donde construye el nido, ovoposita y retorna al mar (Marquez, 1996; CCC, 1996b). Estudios en hembras reproductoras en Buck Island (Islas Vírgenes de los Estados Unidos de América) indican que entre los episodios de anidación, estas tortugas fijan residencia temporalmente en ciertas zonas de aguas poco profundas, a 3 km como máximo de sus respectivas playas de anidación, este comportamiento nos permite evaluar la contaminación presente en estas zonas, ya que se presume que los contaminantes encontrados en los huevos, provienen de la ingesta de alimento en el momento de la formación de estos. Cuando la hembra termina de anidar, abandona la zona adyacente a las playas de anidación para regresar a su zona de residencia habitual fuera del periodo reproductivo (Starbird *et al*., 1999).

Según Kuchling (1999) el huevo de tortuga esta compuesto en un 68.8 % de agua, entre 23.5 % y 33.8% de lípidos neutros (no polares). Muchos de los compuestos organoclorados como el DDT son lipofílicos, y se pueden almacenar en lípidos neutros como los triglicéridos (Rybitsk*i et al.,* 1995). Es probable que cuando se transporten los nutrientes de la ingesta hacia el huevo para formar el vitelo, los contaminantes también sean transportados. Por lo tanto, es importante saber dónde se alimentan las tortugas cuando ocurre la vitelogénesis, este proceso en *E. imbricata* ocurre en las playas del estado de Campeche cuando las hembras llegan a dichas playas para aparearse y anidar, aproximadamente para el mes de febrero (V. Guzmán, com. pers.).

México posee una de las poblaciones más importantes de tortuga carey en el Caribe (Márquez, 2001; Márquez, 1996). Ante el grave deterioro de las poblaciones de tortuga marina, se decretó su protección a partir del 30 de

mayo de 1990, fecha en que entró en vigor la veda total y permanente de esta especie bajo la Norma Oficial Mexicana (NOM- 059- ECOL/ 94) en la que se considera como especie amenazada.

A la península de Yucatán arriban cinco especies de tortuga marina, de las cuales tres anidan en Campeche; la tortuga carey, la blanca y la lora. Los sitios de anidación cubren casi toda la costa litoral del estado de Campeche, incluyendo algunas playas del interior de la laguna de Términos y algunos islotes de la sonda de Campeche, los cuales suman en total 150 km (Corbalá-Bermejo, 2001).

En el estado de Campeche se han registrado más del 52% del total de las anidaciones de tortuga de carey que se realizan en la península de Yucatán. Las actividades de conservación desarrolladas en este estado durante 24 años, demuestran que es el aportador más importante de nidos de tortuga carey en la península de Yucatán, pues el número de anidaciones ha aumentado de manera importante, ya que de menos de 1,000 anidaciones que ocurrieron en 1977, aumentó a más de 2,000 anidaciones en el 2001, y con picos mayores de 3,000 anidaciones en los años 1999 y 2000 (Guzmán-Hernández, 2001).

DDT en el Ambiente y en Huevos de Tortuga

Diversos estudios se han realizado para detectar la presencia de residuos de DDT y derivados en sedimentos marinos y en organismos acuáticos. Díaz-González y Rueda-Quintana (1996) determinaron la presencia p, p´-DDT y derivados en muestras de sedimento y ostión *Crassostrea virginica*) de las lagunas del Carmen, Machona y Alvarado en el estado de Tabasco, detectando residuos de estas sustancias en ambas muestras y encontrando en el ostión concentraciones subletales que podrían afectar negativamente a la pesquería de este molusco.

La determinación de plaguicidas en sedimentos de la sonda de Campeche durante la época de lluvia y de estiaje comprendida entre los años 1999 y 2000, ha sido determinada por Domínguez-Maldonado (2003). Dichos estudios revelan la presencia de residuos de DDT´s a una concentración mediana de 1.30+0.68 durante la época de lluvias, siendo esta menor en la época de estiaje aunque presenta esta última una tendencia en la concentración de estas sustancias que va de la costa hacia mar adentro. Sin embargo, estas concentraciones son relativamente bajas comparadas con las detectadas por Gold *et al.* (1993) en sedimentos del río Palizada.

Por otra parte, Bishop *et al.* (1996) determino la variación geográfica y temporal en la concentración de organoclorados, en huevos de tortuga común mordedora (*Chelydra serpentina serpentina*) y de gaviota plateada (*Larus argentatus*), colectados en los mismos sitios de la cuenca del Gran Lago en Ontario, Canadá durante diferentes años, encontrando diferencias significativas en la concentración entre sitios y entre años de compuestos tales como DDE, hexaclorobenzeno, dieldrín y mirex. Además, los patrones de variación temporal de los contaminantes en ambas especies fueron diferentes, esto puede ser explicado por diferencias en la dieta de ambas especies.

Estudios realizados en tortugas del Mar Mediterráneo y del Océano Atlántico por Mckenzie *et al.* (1999), encontraron que la concentración de los organoclorados varía según el tejido, presentando un disminución en la concentración de residuos de acuerdo al siguiente patrón: tejido adiposo subcutáneo> hígado> huevos> crías> músculo> riñón. Aunque el tejido adiposo es preferible, el hígado y el huevo son recomendados como bioindicadores. Rybitski *et al.* (1995) determinó en tortugas del Atlántico el mismo patrón y una relación con el tipo de lípido presente en cada tejido analizado, siendo mayor la concentración en tejidos con abundantes grasas neutras como los triglicéridos.

Clark y Krynitsky (1985) por su parte, incubaron artificialmente huevos de tortuga cahuama (Caretta caretta) para evaluar si los residuos de DDE variaban durante la incubación. Los resultados obtenidos determinaron una media de 0.099 ppm de residuos de DDE en el huevo, la cual fue considerada como no dañina para la salud de esta especie, y encontraron que la concentración de esta sustancia no disminuyó

durante el tiempo de incubación, por lo que sugirieron que el plaguicida no se metabolizó o la concentración de su derivado era muy pequeña para ser detectada.

La determinación de residuos de DDT y derivados en huevos de tortuga en la costa del estado de Campeche, ha sido realizada por Alejo-Molina (2001), en muestras colectadas en los campamentos tortugueros de: Isla Arena, Isla del Carmen, San Lorenzo, Chenkán y Chacahito, ubicados en la costa del estado de Campeche. Dicho estudio no detectó concentración alguna de residuos en muestras del campamento de San Lorenzo, esto debido a la nula actividad agrícola observada en el área, así como a la ausencia de ríos que drenen hacia la costa de ese lugar. De los otros campamentos muestreados, el de Chacahito fue el que presentó la concentración más alta (0.02014 μg/g) de DDE en uno de los huevos y para el DDT fue en el campamento Isla del Carmen (0.0056 μg/g). También determinó que existía variación geográfica en la concentración de DDE, entre los campamento Chacahito y Chenkán.

Estudios realizados en cuanto a la relación del tamaño y peso del cuerpo de la tortuga, el número de huevos y el peso de la nidada con la concentración de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados en los huevos de la tortuga común mordedora (*Chelydra serpentina serpentina*), Bishop *et al.* (1994) no encontraron relación alguna, por lo que sugirió que la variación de la concentración de los compuestos por nidada esta relacionada con las preferencias alimenticias y sitios de forrajeo, pues es muy probable que vía de entrada de los plaguicidas sea de la ingesta realizada durante la formación del huevo.

Área de Estudio

El estado de Campeche se encuentra situado en el sureste de la República Mexicana, formando parte de la península de Yucatán, cuya localización es al norte 20°51', al sur 17°49' de latitud norte; al este 89°09', al oeste 92°28' de longitud oeste (Fig. 1). Los campamentos donde se realizaron los muestreos se localizan entre las coordenadas 18° 60' y 20° 65' latitud norte, y los 90° 40' y 91° 80' longitud oeste (Guzmán- Hernández, 2001).

El clima predominante en el estado de Campeche, es cálido subhúmedo con lluvias en verano con diferentes subtipos, de acuerdo con la cantidad de lluvias que presenten; la precipitación pluvial anual varía entre los 1000 mm a 1500 mm, las temperaturas fluctúan entre 26° C la mínima y 29°C la máxima (Flores y Espejel, 1994).

Los diferentes tipos de vegetación que existen en la entidad se establecen siguiendo una determinada transición que va de mayor humedad en el sur y suroeste del estado a menor precipitación en el norte. En consecuencia, hacia la parte sur aparece la selva alta subperennifolia, hacia el centro-norte las precipitaciones disminuyen y se desarrolla la selva mediana subperennifolia, al norte del estado las lluvias disminuyen aún más y la época seca es más marcada y larga, ahí prospera la selva baja caducifolia; también podemos encontrar selva inundable, sabana hacia el sur, manglares a lo largo del litoral y petenes al norte (Flores y Espejel, 1994).

Materiales y Métodos

Las muestras se obtuvieron de 7 campamentos tortugueros ubicados en las costa del estado de Campeche durante el mes de julio del año 2000 (Fig. 1), con la autorización del Instituto de Ecología bajo el oficio No. DOO.02.5449 El muestreo se llevó a cabo durante la temporada de anidación de *E. imbricata* que comprende los meses de abril a septiembre. Para la toma de muestras en cada campamento se seleccionaron al azar tres nidos, en cada uno se colectaron al azar dos huevos que no eclosionaron, obteniéndose 6 huevos por cada campamento,

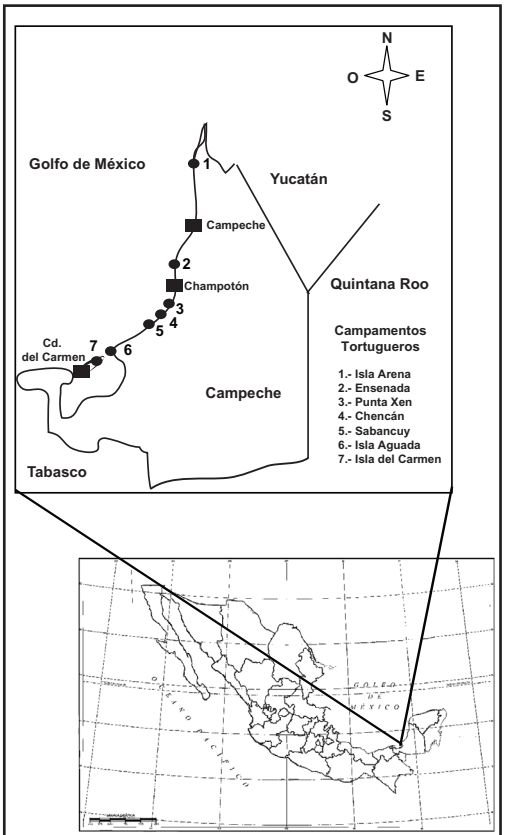


Figura 1. Localización de los campamentos tortugueros donde se realizaron las colectas, Campeche, México.

siendo 42 huevos la colecta total para la realización de este estudio. Aunque para las especies de reptiles, el analizar un huevo por nidada es suficiente en estudios de determinación de plaguicidas organoclorados (Rusell *et al*., 1979), se analizaron dos huevos por nido para contar con una réplica.

Los huevos colectados se colocaron en bolsas de plástico, se etiquetaron y se colocaron en neveras para evitar su descomposición y fueron trasladarlas al laboratorio de Biología Experimental de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, para su posterior análisis. Los datos del número de crías con malformaciones y el número de huevos eclosionados por nido, fueron proporcionados por los investigadores de la SEMARNAT responsables de los campamentos tortugueros.

Los plaguicidas se extrajeron de la yema de huevo y se analizaron mediante la técnica propuesta por Skaare (1991), utilizando columnas de Octadecyl C_{18} de 5 ml activadas previamente con 5 ml de acetato de etilo y 5 ml de alcohol metílico, usando hexano como eluyente. Una vez obtenido el filtrado se procedió a concentrar la muestra en un rotavapor Büchi R-114 con baño B- 480, con un matraz pirex 24/40, hasta sequedad. A continuación se redisolvió con 1 ml de hexano y el extracto se colocó en un vial color ámbar de 2 ml con tapa de teflón. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin- Elmer equipado con un monitor PE Nelson modelo 1022 y un detector de captura de electrones de Ni 63. Las condiciones del cromatógrafo fueron las siguientes: temperatura del horno 240^0 C, temperatura del inyector 250^0 C, temperatura del detector 300^0 C, presión de la columna 8 psi, fase estacionaria AT-502.2 y como gas acarreador nitrógeno. Los estándares empleados fueron para el DDT, o, p´- DDT Supelco PS- 698; para el DDE, DDE 72- 559 Polyscience Corporation. Ambos fueron pesados en una balanza Sartorius AG- 54. , La concentración del plaguicida se determinó mediante la relación de las áreas obtenidas en las muestras con la del estándar.

En el análisis estadístico de los datos, los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianzas para las distribuciones de las variables concentración de DDT y DDE, fueron probados mediante la prueba de Kolmogorov- Smirnov y la prueba de Levene, respectivamente. Como la distribución de la concentración de DDT no cumplió con los supuestos, se aplicaron pruebas no paramétricas.

Para relacionar la concentración de DDT con la proporción de huevos eclosionados se aplicó el coeficiente de correlación de Spearman, el cual es empleado cuando se tiene una población con dos variables de interés, y estas no poseen una distribución normal (Zar, 1999). En el caso del DDE, se calculó el coeficiente de correlación de Pearson. En el cálculo de la proporción de huevos eclosionados se eliminaron los huevos no viables. En ambas pruebas se consideraron solo los datos obtenidos de los campamentos Chencan, Isla Aguada, Sabancuy e Isla del Carmen, pues solo de ellos se tenia la información correspondiente para poder hacer el análisis.

El análisis previo de la variación geográfica de la concentración de DDT por medio de la prueba Kruskal-Wallis resultó no significativa, por lo que se aplicó la prueba U de Mann-Whitney para probar diferencias significativas en las concentraciones de DDT entre los años 1999 y 2000. Dicha prueba se basa en los rangos de dos muestras independientes y es el análogo no paramétrico de la prueba t para comparar dos tratamientos, excepto que la normalidad e igualdad de varianzas pueden ser violadas seriamente (Zar, 1999; Zolman, 1993).

Para determinar la variación temporal de la concentración de DDE se empleó un análisis de varianza en un diseño anidado, el cual es recomendado cuando se tienen dos o más factores y los niveles de uno son similares pero no idénticos para diferentes niveles del otro factor (Zar, 1999). Con este análisis, se elimina el efecto de la variación entre campamentos al anidar este factor en el factor año. Los datos empleados para determinar la variación temporal de ambos plaguicidas pertenecen a los campamentos isla Aguada, Chencan y Sabancuy, ya que solo estos valores se tenían en común para ambos años. Los niveles correspondientes al año 1999 fueron tomados de Alejo-Molina (2001).

El valor de alfa empleado para la toma de decisiones en cada una de las pruebas aplicadas fue de 0.05. El paquete estadístico utilizado en el análisis de los datos fue el STATISTICA para Windows, versión 4.3.

Resultados

Los resultados obtenidos revelan que de 21 nidos analizados en el 23.81% de ellos no se detectó residuos de DDT y DDE y el 76.09% restante, presentaba residuos de uno de los dos compuestos o ambos contaminantes (Fig. 2). Cabe destacar que solo en el campamento de Isla Arena se detecto residuos de DDT (0.408 µg/gr p.f.), en solo uno de los huevos.

De la lectura de las muestras se observó que los campamentos con mayor concentración de DDT fueron Punta Xen, seguido por Ensenada Xpicop. Con respecto al DDE, las concentraciones más altas se encontraron en los campamentos de ensenada Xpicop e isla Aguada.

La prueba de Spearman no detectó una relación lineal entre la concentración de DDT y la proporción de huevos eclosionados (r_s= 0.1745, p>0.05) (Fig. 3). A su vez, la correlación de Pearson determinó que no existe relación lineal entre la concentración del DDE y la proporción de huevos eclosionados (r= 0.2407, p> 0.05) .

Con respecto a la variación de las concentraciones de DDT entre los años 1999 y 2000, estas resultaron diferentes (U= 867, p<0.05), siendo menor la concentración para el último año (Tabla 1). Lo anterior no se observo para el caso del DDE ya que el análisis estadístico

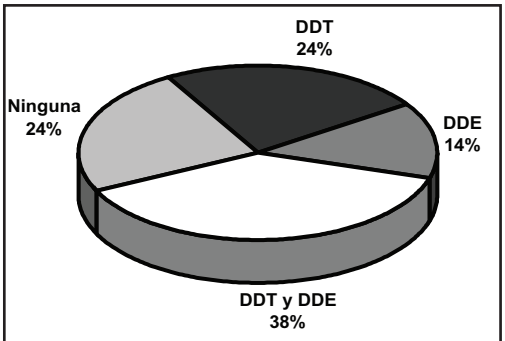


Figura 2. Porcentaje de la presencia de los plaguicidas registrados en cada huevo analizado por nido para los 7 campamentos de la costa del estado de Campeche donde se realizaron los muestreos.

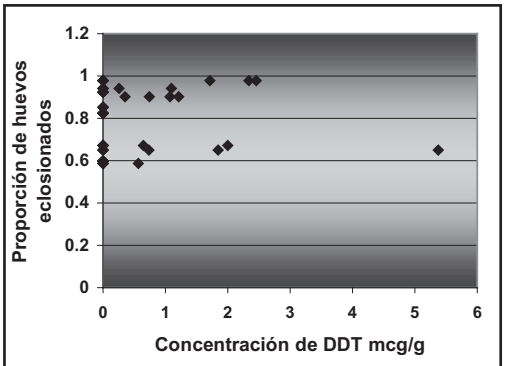


Figura 3. Dispersión de la concentración de DDT encontrada en los huevos analizados para la prueba de Spearman, (mcg/g= µg/g).

Tabla 1. Concentraciones medias de DDT y DDE presentes en huevo de tortuga de cada uno de los campamentos utilizados en la determinación de la variación temporal de estos plaguicidas. Los datos que correspondientes al año 1999 fueron tomados de Alejo Molina (2000).

Campamento	Concentración Media de DDE del año 1999 (μg/g p. f.)	Concentración Media de DDE del año 2000 (μg/g p. f.)	Concentración Media de DDT del año 1999 (μg/g p. f.)	Concentración Media de DDT del año 2000 (μg/g p. f.)
Isla Aguada	2.2078	2.9586	0.5880	0.4732
Chencan	0.8847	1.4491	3.9947	0.4819
Isla del Carmen	2.9358	1.4162	5.6173	0.4733
Concentración media total	2.0094	1.9413	3.4	0.4761

aplicado dio como resultado que las concentraciones medias anuales entre los años que se compararon, no presentaban diferencias significativas entre años al igual que entre los campamentos (Tabla 2).

Tabla 2. Comparación de la concentración de DDE encontrada en huevos de tortuga entre los años 1999 y 2000 de tres campamentos tortugueros del estado de Campeche.

Factor	GL Factor	CM Factor	GL Error	CM Error	F	P
Año	1	0.000060	85	0.010158	0.005912	0.938890
Campamento	4	0.007881	85	0.010158	0.775832	0.543940

Discusión

Si consideramos que la vía de entrada de los compuestos organoclorados a las tortugas marinas es a través de su dieta y durante esta (a través de los procesos reproductivos, como la vitelogénesis) a los huevos, la cantidad de contaminantes que podrían acumular va a depender de la especie de tortuga, su hábitat y la localización geográfica de la misma (Mckenzie *et al*., 1999; Bishop *et al*., 1994; Bishop *et al*., 1996). La presencia de residuos de DDT y DDE en el huevo de tortuga puede ser explicada con base en el proceso de biomagnificación ya que estos compuestos están pasando del sedimento a la cadena trófica, pues se han encontrado residuos de DDTs en sedimentos de la sonda de Campeche, en el Área de Exclusión Petrolera ubicada frente a la laguna de Términos en el mismo año de estudio (Domínguez-Maldonado, 2003), Sin embargo, no se encontró variación geográfica significativa de estos compuestos entre los campamentos analizados, esto probablemente se deba a que los sitios de forrajeo de las tortuga presentan una distribución homogénea de estos contaminantes. Esto concuerda en parte con lo observado por Domínguez-Maldonado (2003) en la distribución espacial de DDTs en sedimentos de la Sonda de Campeche, para el cual no presenta un gradiente definido de concentraciones en muestras tomada en noviembre de 1999, sin embargo observo una tendencia en la temporada de secas de abril de 2002 que va de la costa hacia mar, presentándose las mayores concentraciones cercanas a la costa.

Dado que la contaminación presente en la costa de Campeche es de origen antropogénica, siendo uno de los aportes de plaguicidas al medio marino los sistemas de ríos que drenan al Golfo de México, la variación en la presencia de DDT y DDE por nido (Fig. 2), sería indicativo de que en algunos lugares muy específicos cercanos a la costa o al cauce de los ríos, se sigue utilizando DDT mientras que en otros su

uso se ha eliminado pues parte de este compuesto se ha transformado o se ha degradado completamente en el ambiente. Por otra parte, alteraciones en los aportes de agua proveniente de los ríos, debido a cambios en los niveles de precipitación pluvial de la región, podrían modificar la concentración de estos compuestos en el sedimento marino.

Las muestras que no registraron niveles detectables de DDT, podrían deberse a la existencia de niveles muy bajos de este compuesto en los sitios de forrajeo durante la temporada de anidación de la tortuga (Podreka *et al*., 1988). La ausencia de residuos de DDT y DDE en las muestras del campamento de Isla Arena podría deberse a que no hay aportes importantes de agua que drenen estas sustancias hacia la costa, ni existen grandes poblaciones costeras que requieran la aplicación de este plaguicida en el control del mosquito transmisor del paludismo, además la actividad agrícola en esta área es casi nula. Similares resultados obtuvo Alejo-Molina (2001) en el campamento de San Lorenzo el cual se encuentra ubicado cerca del campamento de isla Arena y presenta las mismas características de dicho campamento.

Los campamentos donde se observó que una mayor concentración de DDT (Punta Xen y Ensenada Xpicop), están cerca de la desembocadura del río Champotón, el cual podría estar vertiendo al mar DDT aplicado en los poblados cercanos a dicho río. Con respecto al DDE, las concentraciones más altas detectadas en los campamentos de ensenada Xpicop e isla Aguada, se localizan cerca de ciudades muy perturbadas como Champotón y Ciudad del Carmen y cerca de sistemas de rios como el San Pedro-San Pablo, Grijalva-Usumacinta, laguna de Términos y el río Champotón, lo cual ocasiona que el uso de estas sustancias en estas ciudades y en la región esté siendo vertida al mar ocasionando altos niveles de plaguicidas en la costa y por ende en las tortugas.

No se presentó una correlación significativa entre la concentración de los plaguicidas y la proporción de huevos eclosionados. Sin embargo, en el caso del DDE se pudo observar una tendencia a la disminución de la proporción de huevos eclosionados por efecto de este contaminante, lo que sugiere que si la concentración de éste aumentara con el tiempo podría afectar dicha proporción. Esto seria poco probable pues Bishop *et al.* (1994) demostró que mientras mas grande es la tortuga menor es la concentración de oraganoclorados en el huevo, por otra parte, la prohibición del uso del DDT en México desde el año 2000 (CEC, 2000), permitirá un descenso en los niveles de estas sustancias o la estabilidad de la concentración a largo plazo tal y como ha sido observada en la tortuga común mordedora (Bishop *et al*.,1996).

La ausencia de crías con malformaciones o huevos detenidos en alguna fase embrionaria apoya la premisa que las concentraciones encontradas son pequeñas como para causar algún efecto negativo. Además, el hecho de no haber encontrado efectos negativos, podría deberse a que las tortugas marinas no son tan sensibles a la acción del DDT y DDE, ya que las concentraciones de DDE reportadas en este trabajo son similares a las registradas por autores los cuales no encontraron efectos adversos en la reproducción (Podreka *et al.,* 1988). Otro mecanismo de acción puede presentarse al momento de la eclosión, cuando la cría movilice esta sustancia lipídica que necesita para sobrevivir mientras encuentra alimento (Mckenzie et al., 1999).

Se piensa que las especies cuya determinación del sexo depende de la temperatura ambiental puede verse afectadas por disruptores endocrinos, tales como el DDE. Sin embargo, la evidencia es contrastante, pues hay estudios que apoyan esta premisa (Kelce *et al*., 1996) mientras que en otros no se encontraron efectos adversos (Portelli *et al.,* 1999; Podreka *et al.,* 1998) Las concentraciones DDE registradas en este trabajo concuerdan con las de Portelli *et al.* (1999) y Clark y Krynitsky (1985). Aunque en este trabajo no se realizó una evaluación explícita de este efecto, podemos suponer que esta sustancia no afectara el proceso de desarrollo de las tortugas debido a su baja concentración.

En cuanto a la variación temporal, se encontraron diferencias significativas entre las concentraciones anuales de DDT, siendo esta variación consistente con la obtenida en otros estudios (Ormerod y Tyler, 1994), aunque no se observaron diferencias significativas en la concentración de DDT´s para los mismos años en el sedimento marino de un área fuertemen-

te influenciada por los aportes de los ríos en la Sonda de Campeche. Sin embargo la media de las concentraciones de DDT´s para esta zona es ligeramente menor para el año 2000 (Domínguez-Maldonado, 2003), esto apoya el supuesto de que el aporte de residuos de DDT y DDE en el huevo de las tortugas proviene del alimento que ingieren estas durante la época de anidación, el cual a su vez es tomado del sedimento por las algas bentónicas.

La concentración de DDE no mostró alguna variación temporal significativa, debido a que este compuesto es mas estable que el DDT, y un año es un tiempo muy corto para observar una disminución significativa, que generalmente se aprecia en estudios de monitoreo más largos (Bishop *et al.* 1996). Sin embargo, se observa que la concentración media de DDE disminuyó para el año 2000.

Se observa que la concentración de DDT y DDE en huevos de tortuga varía a lo largo de la costa. Dicha concentración va desde la Laguna de Términos, presenta un pico en el campamento ubicado en Ensenada Xpicop y disminuye hacia Isla Arena, por lo que es de esperarse que la distribución de la contaminación por DDT´s en el sedimento marino de la costa del estado de Campeche siga este mismo patrón, presentando la costa del norte del estado, concentraciones muy bajas o nulas.

Conclusiones y Recomendaciones

En conclusión podemos decir que las concentraciones de DDT y DDE reportadas en este trabajo no afectaron la proporción de huevos eclosionados de *E. Imbricata*. Presentan además, diferencias significativas en algunos campamentos tortugueros, esto al parecer relacionado a que tan cerca esta el campamento de una población importante y de la existencia de ríos.

La concentración de DDT determinada en los campamentos tortugueros de Chenkan, isla Aguada e isla del Carmen entre los años 1999 y 2000, es menor estadísticamente para este último. Sin embargo, la concentración de DDE observada entre los mismos campamentos para los mismos años, no presentó diferencias significativas.

La concentración de DDT y DDE en el huevo de tortuga va a depender de que esta sustancia esté presente en las áreas donde forrajea.

Se recomienda hacer un estudio de residuos de compuesto organoclorados en huevos de tortuga, en un mayor número de nidos, abarcando todos los campamentos tortugueros que se ubican a lo largo de la costa del estado de Campeche, a la vez realizar la determinación de estos compuestos en sedimentos a lo largo de la costa y de ser posible en organismos, colectados en estos mismos sitios, que sirvan de alimento a las tortugas. Todo esto con el fin de tener un conocimiento más amplio acerca de este problema y de relacionar la contaminación presente en el sedimento marino con la presencia de estas sustancias en el huevo de tortuga.

Literatura Citada

Albert, L., 1990. Riesgos de los plaguicidas en la salud, p. 65-78. *In:* L. A. Albert Ed. Los Plaguicidas, el Ambiente y la Salud. México: Centro de Ecodesarrollo.

Albert, L., y L. Alpuche-Gual, 1990. Riesgos de los plaguicidas para el ambiente, p. 55-63. *In:* L. A. Albert (Ed.) Los Plaguicidas, el Ambiente y la Salud. Centro de Ecodesarrollo. México.

Albert, L., R. Loera-Gallardo, y C. Bárcenas, 1996. Química y ecotoxicología de los insecticidas, p. 125-137. *In:* A. V. Botello, J.L. Rojas, J.A. Benítez, y D. Zárate (Eds.) Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche. 666 p.

Alejo-Molina, S., 2001. Determinación de DDT y derivados en huevos de tortuga carey (*Eretmochelys imbricata*, Linneus 1766) en los campamentos tortugueros de la costa del estado de Campeche, México. Tesis de Licenciatura. Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia-UADY. México.

Arias, J., D. Rojas, G. Dierkmeie, C. Riera, y N. Cabrera, 1990. Plaguicidas organoclorados. Serie Vigilancia 9. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Mundial de la Salud. p. 97.

Benítez, J., y C. Bárcenas, 1996. Sistemas fluvio-lagunares de la laguna de Términos: hábitats críticos susceptibles a los efectos adversos de los plaguicidas, p. 187-201. *In:* A. V. Botello, J.L. Rojas, J.A. Benítez, y D. Zárate (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche. 666 p.

Bishop, C.A., G.P. Brown, R.J. Brooks, D.R. Lean, y J.H. Carey, 1994. Organochlorine contaminant concentrations in eggs and their relationship to body size, and clutch characteristics of the female common snapping turtle (*Chelyndra serpentina serpentina*) in Lake Ontario, Canada. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 27:82-87.

Bishop, C., R.J. Norstrom, R.J Brooks, y K.E. Pettit, 1996. Temporal and geographic variation of organochlorine residues in egg of the common snapping (*Chelyda serpentina serpentina*) (1981- 1991) and comparisons to trends in the herring gull (*Larus argentatus*) in the Great Lakes Basin in Ontario, Canada. *Archive Environmental Contamination and Toxicology,* 31:512- 524.

Bjorndal, K. A., 1997. Foraging ecology and nutrition of sea turtles, p. 199-231. *In:* P.L. Lutz and J.A. Musick (Eds.). The Biology of Sea Turtles. CRC Press, New York.

Blus, L. J., 1982. Further interpretation of the relation of organochlorine residues in brown pelican eggs to reproductive sucess. *Environmental Pollution*, 28:15-33.

Carr, A., 1978. Handbook of Turtles: The Turtles of the United States, Canada and Baja California. Cornell University. USA. pp. 365- 381.

CCC, 1996a. Sea turtles: behavior patterns. Available from: URL: http://www.cccturtle.org/behav.htm

CCC, 1996b. Sea turtles: Species information - sea turtle species of the world. Available from: URL: http//www.ccc.org/species_class.htm

CEC, 2000. Programa regional de acción y demostración de alternativas sustentables para el control del vector del paludismo sin el uso del DDT en México y América Central. www.cec.org/files/PDF/POLLUTANTS/PAEDDT-Pub_TTL_ES.pdf

Clark, D.R Jr., y A. Krinitsky, 1985. DDE residues and artificial incubation of loggerhead sea turtle eggs. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology,* 34:121-125.

Cremlyn, R., 1986. Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica. Limusa. México. 81 p.

Díaz- González, G., y L. Rueda- Quintana, 1996. Niveles de concentración de plaguicidas organoclorados en las lagunas del Carmen, Machona y Alvarado, p. 177-185. *In*: A. V. Botello, J.L. Rojas, J.A. Benítez, y D. Zárate (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. México: EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche. 666 p.

Domínguez-Maldonado, J.A., 2003. Determinación de plaguicidas en las temporadas de lluvias y de estiaje en la Sonda de Campeche. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química-UADY, México. 58 pp.

Flores, J.S., y I. Espejel, 1994. Tipos de vegetación de la Península de Yucatán. Etnoflora yucatanense. Fascículo 3. Universidad Autónoma de Yucatán. México. 135 p.

Gilbertson, M., T. Kubiak, J. Ludwing, y G. Fox, 1991. Great Lakes embryo mortality, edema, and deformities syndrome (GLEMEDS) in colonial fish-eating birds: similarity to chick-edema disease. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 33: 455- 520.

Gold-Bouchot, G., T. Silvia H. y O. Zapata, 1995. Organochlorine pesticide residues concentrations in biota and sediments from rio Palizada, México. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 54:554-561.

Guzmán-Hernández, V., 2001. Evaluación de las poblaciones de tortugas marinas de Campeche: sinopsis de la protección e investigación 1977-2001, con reporte de investigación 2001. Informe Técnico de Investigación. Centro Regional de Investigación Pesquera de Ciudad del Carmen.

ISAT, 2000. Diagnóstico situacional del uso del DDT y el control de la malaria; Informe regional para México y Centroamérica. Disponible en URL: http://www.cec.org/files/PDF/POLLUTANSN/InfregDDTb_es.pdf

King, F. A., 1988. Foof habitat and organochlorine contaminant in the diet of alivacers cormorants in Galveston Bay, Texas. *Southwestern Naturalist,* 43:338-343.

Kelce, W. R., C. R. Stone, S. C. Laws, L.E. Gray, J. A. Kemppainen, y E. M. Wilson, 1995. Persistent DDT metabolite p, p´-DDE is a potent androgen receptor antagonist. *Nature*, 375:581- 585.

Kubiak, T.J., H.J. Harris, L.M. Smith, T.R. Schwartz, D.L. Stalling, J.A. Trick, L. Sileo, D.E. Docherty, y T.C. Erman, 1989. Microcontaminants and reproductive impairment of the forster´s tern on Green Bay, Lake Michigan-1983. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 18: 706- 727.

Marquéz, R., 2001. Las tortugas de México, p. 33-49. *In:* A. Corbala, D. F. Hernandez, R. Márquez, M. Medina- García, J. Mireles-Rangel, y M. Sahagun-Arcila (Ed.). Las Tortugas Marinas en Campeche, Campeche, México: El Fénix.

Márquez, R., 1996. Las Tortugas Marinas y Nuestro Tiempo. Fondo de Cultura Económica. México. pp.22-98.

Mckenzie, C., B. J. Godley, R.W. Furness, D.E. Wells, 1999. Concentrations and patterns of organochlorine contaminants in marine turtles from Mediterranean and Atlantic waters. *Marine Environmental Research*, 47: 117-135.

Ormerod, S.J., y S.J. Tyler, 1992. Patterns of contamination by organochlorines and mercury in the eggs of two river passerines in Britain and Ireland with reference to individual PCB congeners. *Environmental Pollution*, 76(3):233-43.

Podreka, S., A. Georges, B. Maher, y C.J. Limpus, 1998. The environmental contaminant DDE fails to influence the outcome of sexual differentiation in the marine turtle *Chelonia mydas*. *Environmental Health Perspectives*, 106(4):1-7.

Portelli, M.J., S.R. De Solla, R. J. Brooks, y C.A. Bishop, 1999. Effect of dichlorodiphenyltrichloroethane on sex determination of the common snapping turtle (*Chelyndra serpentina serpentina*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 43: 284- 291.

Rybitski, M., R. Hale, y J. Musick, 1995. Distribution of organochlorine pollutants in Atlantic sea turtles. *Copeia*, (2):379-390.

Robert, G.A., A.K. Miles, J.A. Estes, y F.C. Isaacs, 1999. Productivity, diets and environmental contaminants in nesting bald eagles from the Aleutian Archipelago. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18 (9): 2054- 2062.

Rusell, J., T. Earl, W. Robertson, y P. Patty, 1979. Organochlorine residues in eggs of the endanggered american crocodile (*Crocodylus acutus*). *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology,* 23: 87- 90.

Skaare, J.U., K. Ingebrigtsen, A. Aulie y T.Y. Kanui, 1991. Organochlorines in crocodile eggs from Kenya. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 47: 126-130.

Starbird, C.H., Z. Hillis-Starr, J.T. Harvey, y S.A. Eckert, 1999. Internesting movements and behavior of hawksbill turtles (*Eretmochelys imbricata*) around Buck Island Reef National Monument, St. Croix, U. S. Virgin Islands. *Chelonian Conservation and Biology*. 3 (2): 237-243.

Zar, J.H., 1999. Biostatistical Analysis. 4a. Edición. Prentice Hall, Inc. New Jersey.

Zolman, J., 1993. Biostatistics: Experimental Desing and Statistical Inference. Oxford University Press. Oxford.

Rendón von Osten, J., M. Memije Canepa, y N. A. Ek Moo, 2005. Plaguicidas orgánicos persistentes (POPs) en sedimentos de la costa Sur de Campeche, México, p. 249-260. *In:* A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

14

Plaguicidas Orgánicos Persistentes (POPs) en Sedimentos de la Costa Sur de Campeche, México

Jaime Rendón-von Osten[1], Martín Memije Canepa[1] y Nery A. Ek Moo[2]

[1] Centro EPOMEX-Universidad Autónoma de Campeche.

[2] Secretaría de Marina,Campeche

Resumen

Los plaguicidas organoclorados son compuestos orgánicos persistentes que han sido prohibidos o restringido su uso debido a su toxicidad a largo plazo, persistencia, bioacumulación y que pueden ser transportados largas distancias. México se comprometió a reducir paulatinamente, el uso de compuestos persistentes, hasta lograr su eventual eliminación en el 2006. En este sentido se tomaron muestras de sedimento en el área localizada en el suroeste del Golfo de México extiéndose a lo largo de la costa, desde la desembocadura del río Grijalva y el río Usumacinta hasta la desembocadura del río Chumpán dentro de la laguna de Términos. Se identificaron y cuantificaron en los sedimentos 9 tipos de plaguicidas organoclorados siendo estos: α-HCH, γ-HCH, aldrín, epóxido de heptacloro (E.H.), *o,p´*-DDD, *o,p´*-DDE, *o,p´*-DDT, *p,p´*-DDT y metoxicloro. Las concentraciones más altas las presentó el o,p´-DDE, seguido del o,p´-DDD. Por su parte, el p,p´-DDT estuvo presente en 8 de 19 estaciones. Se encontró una correlación entre el carbono orgánico y la concentración Σ–DDT en sedimentos de la zona de estudio ($r = 0.525$; $p < 0.05$). De acuerdo a las concentraciones determinadas en la laguna de Términos durante el año 2000 y comparadas con los resultados de este estudio, se puede concluir que las concentraciones de compuestos organoclorados se han incrementado en 2 y hasta en 100 veces más.

Abstract

The organochlorinated pesticides (POPs) are organic compounds that due to their toxicity, persistence and bioaccumulation have been prohibited or restricted in most countries. Mexico as part of NAFTA, was commited to eliminate their use and production in 2006. In this work are presented the results of analysis for POPs in 19 samples of sediments from the southeast Gulf of Mexico (Grijalva up to Usumacinta rivers and Chumpan river in Terminos Lagoon). Nine different POPs (HCH and its metabolites, aldrin , heptachlor epoxide, DDT and its metabolites and metoxichlor) were identified and analyzed. DDE was the compound with the highest concentrations followed by the DDD. The compound DDT was present in 8 sampling sites, showing a positive relationship with the content of organic carbon ($r=0.525$; $p < 0.05$). In accordance with previous reports from Terminos Lagoon in 2000, the DDT concentrations have been increased up to two orders of magnitude.

INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas organoclorados (POCs) son compuestos que se emplearon extensamente en el mundo para combatir y controlar diversos tipos de plagas, principalmente, insectos tales como los mosquitos transmisores de enfermedades como la malaria o dengue. A nivel mundial, se reportan de 300 a 500 millones de casos de malaria cada año, ocasionando un millón de muertes. En México, casi el 60% del territorio es susceptible a la malaria o dengue, el cual es habitado por 45 millones de personas, por lo que el uso del DDT ha sido muy intenso en estas áreas y representa un riesgo potencial a la salud humana (López-Carrillo *et al*., 1996). Hay otros compuestos organoclorados que son ingredientes activos de varios productos que aún se emplean en casas y jardines, y algunos utilizados para controlar plagas ambientales, de materiales de construcción y agrícolas (Reigart y Roberts, 1999).

Las principales características de los POCs es que son compuestos tóxicos, persistentes, bioacumulables y pueden viajar a grandes distancias, ya que generalmente son semivolátiles y, por lo tanto, las corrientes de aire pueden arrastrarlos, depositarlos en el suelo y volver a volatilizarse, para ser llevados de nuevo y repetir el ciclo. Asimismo, pueden ser arrastrados por corrientes de agua dulce y marina y de este modo, pueden afectar poblaciones alejadas del lugar donde se emitieron (EPA, 2002).

Cuando los plaguicidas son aplicados, el sedimento es un compartimiento ambiental que funciona como depósito de diversos compuestos que son arrastrados por la escorrentía que drena al cuerpo de agua al cual pertenece la cuenca, por lo que se ha determinado la presencia de residuos de compuestos organoclorados en sitios cercanos a la escorrentía proveniente de zonas de cultivos (Carvalho *et al*., 2002). Se ha reportado que la escorrentía del drenaje de campos agrícolas puede, en ocasiones, causar mortalidad de peces y camarones. Asimismo, los sedimentos constituyen un gran deposito de plaguicidas, principalmente, de organoclorados (Carvalho *et al*., 2002).

Debido a lo anterior, estos compuestos han sido prohibidos en diversos países, como es el caso del DDT, que es uno de los 12 productos químicos incluidos en un acuerdo internacional para minimizar y eliminar los contaminantes orgánicos persistentes, adoptado por 127 gobiernos en el año 2001. La Agencia para la Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA) ha suspendido drásticamente la disponibilidad de un buen número de insecticidas organoclorados, en especial el DDT, aldrín, dieldrin, heptacloro, mirex y clordano (EPA, 2002).

Canadá y Estados Unidos prohibieron el DDT en los años 1970s, pero seguía siendo utilizado para controlar la malaria en México. En 1997, Canadá, Estados Unidos y México acordaron un Plan de Acción Regional de América del Norte sobre el DDT, como una forma de cooperar y compartir experiencias en la eliminación de esta sustancia (CEC, 1997).

En México se ha detectado la presencia de plaguicidas organoclorados en diversos substratos, desde ecosistemas terrestres hasta costeros, en los cuales se han encontrado muy diversas concentraciones (Albert, 1996).

En el Golfo de México se han llevado a cabo diversos estudios acerca de la presencia de contaminantes orgánicos persistentes principalmente para las costas de Estados Unidos, así, Maruya *et al.* (1997) realizaron un estudio en 281 estaciones ubicadas en el Golfo de México en el periodo de 1993–1994, en el cual se reportó que en 11 estaciones resultaron positivos ante la presencia de PCBs excediendo en una concentración de 4 ng/g y solo 4 del total de las muestras (1.4% aproximadamente) presentaron organoclorados con una concentración de 20 ng/g. De 1986 a 1987, se realizaron estudios en las lagunas costeras del Golfo de México en donde se recolectaron muestras durante un año, se tuvo como resultado que el DDT se encontró en la mayoría de las estaciones y la mayor fracción de dicho compuesto estaba en forma de DDD (Sericano *et al*., 1990).

En el caso de las costas mexicanas del Golfo de Mexico los estudios se han enfocado principalmente en lagunas costeras pero muy poco sobre áreas marinas. Se han determinado con-

centraciones altas de compuestos organoclorados como heptacloro, aldrin, dieldrin y *p,p'*-DDT en sedimentos del sur del Golfo de México (Botello *et al*., 1992). Por otra parte, en la laguna de Mecoacan, Tabasco el rango de concentraciones de plaguicidas organoclorados en sedimentos fue de 6 a 370 µg/kg (Armenta y Elizalde, 2003). En la laguna de Términos se han detectado la presencia de plaguicidas organoclorados en algunos de sus sistemas fluvio-lagunares (Gold *et al*., 1993) así como en la misma laguna (Botello *et al*., 1992; Rendón von Osten *et al*., 2000).

Durante varios años se empleó DDT en el sureste de México como medio para controlar el dengue, por lo que se llegó a emplear hasta 10 toneladas anuales de DDT entre los estados de Tabasco y Campeche (Benítez y Barcenas, 1996). Actualmente el programa de control de la malaria mediante compuestos no organoclorados ha sido exitoso, por lo que México dejó de usar el DDT dos años antes de lo proyectado (CEC, 1997).

A pesar de lo anterior, debido a las características fisicoquímicas de los POCs es posible detectar aún residuos de estos compuestos en diversos compartimentos ambientales dentro de los que destacan los sedimentos. La ventaja de analizar sedimentos como medio o matriz para evaluar las concentraciones de residuos de POCs es que el substrato es el primer nivel trófico para los organismos acuáticos, si se analizan núcleos a diversas profundidades se puede hacer un análisis histórico, el cual integra en tiempo la presencia de los contaminantes debido a la precipitación o sedimentación de los compuestos y, al realizar una georreferenciacion, se pueden realizar la integración en espacio a través de múltiples muestreos en los mismos sitios (van Metre *et al*., 1997).

Las descargas de los ríos Usumacinta, Grijalva, San Pedro, Palizada, Boca Chica, Chumpán y Candelaria pueden ser que arrastren y depositen residuos de plaguicidas organoclorados en el Golfo de México debido a que estos compuestos fueron empleados en los municipios aledaños. Asimismo, la importancia de esta región es que en estas áreas habita el camarón siete barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*), el cual es un recurso pesquero de relevancia económica en la costa Sur del Golfo de México (Wakida y Nuñez, 2003), por lo que el objetivo del presente estudio fue determinar los residuos de plaguicidas organoclorados en sedimentos de la costa Sur del Golfo de México, así como establecer su posible relación entre porcentaje de materia orgánica y la concentración de los residuos de POCs.

Área de Estudio

El área de estudio se localiza en el Suroeste del Golfo de México y se extiende a lo largo de la costa, desde la desembocadura del río Grijalva y el río Usumacinta hasta la desembocadura del río Chumpan dentro de la laguna de Términos, incluyendo la parte interior de la plataforma continental (Fig. 1). Esta área se seleccionó debido a que esta porción es la distribución geográfica del camarón siete barbas (*Xiphopheneaus kroyeri*) y cuya economía es muy importante para la región (Wakida y Núñez, 2003). Debido a lo anterior, los sitios de muestreo se seleccionaron de acuerdo a la presencia del camarón siete barbas y el cual es abundante solamente en aguas someras, de cerca de 27 m, y las abundancias más altas se encuentran a menos de 18 m, especialmente en fondos lodosos o arenosos

La laguna de Términos se localiza en el sur de Golfo de México, entre los meridianos, 91° 10' 00'' y 91° 52' 00'' longitud oeste y los paralelos 18° 23' 00'' y 18° 23' 00'' de la latitud norte. Tiene un área de 1700 Km^2 de superficie aproximadamente. Presenta dos bocas permanentes que la comunican con el mar, la boca de Puerto Real y la boca del Carmen (Ayala-Castañares, 1963). Se encuentra separada del mar abierto por una barrera o cordón de arena litoral llamada Isla del Carmen; que es una isla de barrera arenosa calcárea de 38 Km. de longitud y un ancho promedio de 1.5 Km (Yáñez-Correa, 1971) (Fig. 1).

En el periodo invernal se manifiesta un peculiar fenómeno metereológico que es parte activa del proceso costero que opera a lo largo

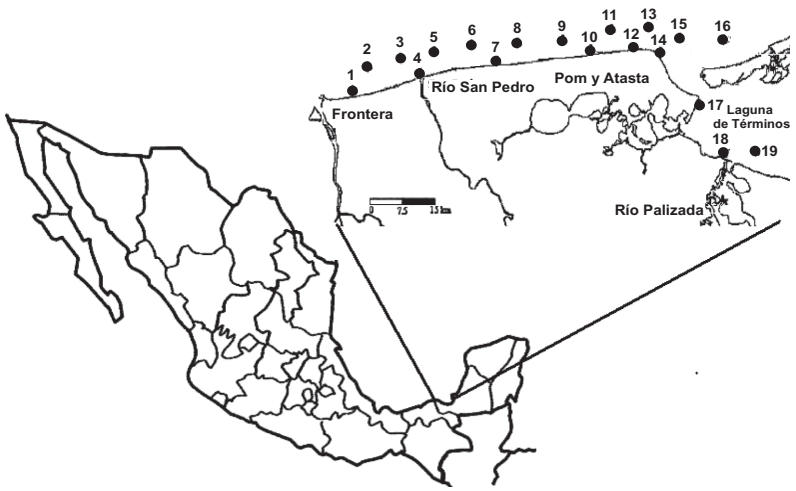


Figura 1. Área de estudio, presentando las estaciones de colecta.

de la costa de Tabasco y Campeche: el desplazamiento hacia el sur de masas de aire frío que generan fuertes vientos llamados "nortes". Este fenómeno no solo es el responsable de la precipitación y baja temperatura que impera durante el invierno, si no que afecta al oleaje y las corrientes a lo largo de la costa en forma tal, que el nivel del mar aumenta hasta casi un metro por encima de su nivel normal. Mientras que para la laguna, la región presenta tres tipos de clima, que son regulados por la magnitud de las lluvias la descarga de los ríos, los vientos prevalecientes y la temperatura ambiente: la época de secas de febrero a mayo, la época de lluvias persistentes de junio a septiembre, y la época de nortes o tormentas de invierno con algunas lluvias esporádicas de octubre a enero (Fuentes-Yaco *et al.*, 2001).

El clima es cálido húmedo con lluvias en verano (de junio a septiembre), la temperatura promedio es de 27 a 28°C. La precipitación pluvial anual alcanza valores de 1100 a 2000 mm, siendo los meses de junio a noviembre el periodo de mayor precipitación y en menor grado de noviembre a enero, la precipitación más baja sucede al final del invierno y principios de primavera. Los vientos dominantes y el oleaje a lo largo de la costa Tabasco-Campeche provienen principalmente de los cuadrantes del Noroeste y del Sureste. La altura de las olas alcanza promedios de 0.5 a 0.9 m, en 3 y 5 m de agua, hacia mar abierto de la Isla del Carmen (Yáñez-Correa, 1971).

El río Usumacinta y sus tributarios, constituyen el sistema más grande de ríos que influyen en el área: drenan casi 60,000 km^2, a partir de la parte montañosa entre Chiapas y Guatemala; el río Grijalva es otro de los grandes sistemas que drenan casi 50,000 km^2. El Usumacinta descarga en el Golfo de México, principalmente a través del río Grijalva, pero tiene al mismo tiempo otros dos tributarios que son el río Palizada que descarga en la laguna, a través del estero de Boca Chica y el río San Pedro, que es el único ramal que descarga directamente en el Golfo (Yánez-Correa, 1971).

Material y Métodos

Se ubicaron 19 estaciones de muestreo (Fig. 1) que fueron seleccionados en función de las descargas de los ríos y de la presencia de camarón siete barbas (*X. kroyeri*).

El material sedimentario se obtuvo mediante una draga van Veen provista de una cuerda de seda de 10 m. Inmediatamente después de extraer las muestras, fueron colocadas en papel

aluminio y, posteriormente, en bolsas negras y se colocaron en neveras. Los sedimentos se congelaron para evitar que la materia orgánica se degradara. Los sedimentos se llevaron a sequedad a 60°C para su posterior análisis de plaguicidas organoclorados y de materia orgánica.

Análisis de Plaguicidas Organoclorados

Todo el material de vidrio fue lavado y enjuagado con agua destilada, secado en una estufa a 120°C por 4 hrs y, antes de realizar el análisis, se enjuagó con acetona y hexano (grado HPLC). El Florisil, sulfato de sodio, algodón y papel filtro se purificaron en un equipo Soxhlet con 250 mL de acetona:hexano 1:1 (HPLC) durante 4 hrs.

La acetona, hexano y diclorometano utilizados en este análisis fueron de la marca EM SCIENCE, con grado de pureza del 99.9 % adecuados para el análisis de residuos de plaguicidas. La activación del sulfato de sodio y Florisil se llevó a cabo mediante el secado y calcinación. El sulfato de sodio se calcinó a 600°C por 72 horas y el Florisil a 260°C, luego se llevaron a temperatura ambiente y se almacenaron en frascos de vidrio previamente lavados.

El método empleado para la extracción y purificación de los COPs fue a través de adaptaciones a los métodos de UNEP/IOC/IAEA (1988).

Se pesaron 25 g de sedimento seco y se colocaron en cartuchos de papel filtro, el cual contenía trazas de cobre. Dicho cartucho se sometió al tubo de reflujo del equipo Soxhlet, llevándose acabo la extracción con 250 mL de hexano y cloruro de metileno 1:1 (HPLC) durante 8 hrs. Los extractos se concentraron usando un Rotavapor - BÜCHI, luego se recuperaron con 2 mL de hexano (HPLC), agregándole gotas de mercurio, posteriormente es transferido a viales y almacenados a congelación para su previa purificación.

La purificación se llevo a cabo mediante una columna cromatográfica empacada con Florisil, y una capa de sulfato de sodio. El extracto se eluyó con hexano, con una mezcla cloruro de metileno: hexano (1:1) y cloruro de metileno, respectivamente. La fracción obtenida fue evaporada hasta su totalidad y se recuperó con hexano (HPLC), para ser analizados en un cromatógrafo Varian 3800 con detector de captura de electrones.

Se empleo una mezcla de los estándares de α-HCH, γ-HCH, δ-HCH, aldrín, epóxido de heptacloro (E.H.), *o,p´*-DDD, *p,p´*-DDD, *o,p´*-DDE, *p,p´*-DDE, *o,p´*-DDT, *p,p´*-DDT, mirex y metoxicloro. La cuantificación de los compuestos, tanto en las muestras como en los estándares, se determinó mediante la utilización del Software Star-Varian.

Como parte del control de calidad, durante el análisis se realizaron análisis blancos, duplicados y de recuperación, obteniéndose en este ultimo una recuperación mayor al 90%.

Análisis de Materia Orgánica

La determinación de porcentaje de materia orgánica se llevó acabo mediante el método de Gaudette *et al*., (1974), en el cual una porción de la muestra se oxida con dicromato de potasio en ácido sulfúrico y posteriormente, el exceso de dicromato se titula con una solución de sulfato de amonio ferroso.

Análisis Estadístico

Para determinar si existe relación significativa entre las concentraciones de plaguicidas organoclorados en sedimentos y el porcentaje de materia orgánica se aplicó un análisis de correlación simple a través del software Statistica V5.5 (StatSoft Inc., 2000).

Resultados y Discusiones

Materia Orgánica en Sedimento

En la figura 2 se muestra el porcentaje de materia orgánica (M.O.) presente en los sedimentos colectados en la zona de estudio.

El contenido de materia orgánica presente en las diferentes estaciones muestra un comportamiento relativamente heterogéneo con rangos mínimos de 0.3% en la estación 4 y máximos de 2.3% en la estación 5; el porcentaje promedio de materia orgánica en sedimentos fue de 1.2% (+/- 0.6 SD).

Como se puede observar en la figura 2, la distribución de materia orgánica fue más alta en la desembocadura del río Usumacinta y ríos San Pedro y San Pablo, y posteriormente fue disminuyendo conforme se distanciaba de las desembocaduras de los ríos hasta llegar a la estación 10. Posteriormente el porcentaje de materia orgánica se va incrementando hasta llegar a la influencia de la desembocadura del río Palizada, estaciones 17, 18 y 19. Lo anterior indica que los ríos son los principales contribuyentes de materia orgánica hacia el Golfo de México.

Rendon-von Osten *et al.* (2000) reportaron un porcentaje de materia orgánica de 1.71% como máximo en la laguna de Términos y, por otra parte, Botello *et al*., (2000) en el estudio realizado en la laguna costera de Chantuto-Panzacola de Chiapas, reportaron un máximo de 10.2% de materia orgánica. Esta diferencia se puede deber al periodo de muestreo y a la circulación del agua, ya que gran cantidad de los sedimentos aluviales inorgánicos transportados en suspensión por los ríos que drenan la región y a los procesos mezclados entre masas de agua dulce y salina en los canales de intermareas es suficientemente grande para retardar el depósito de los sedimentos en suspensión (Yañez-Correa, 1971), de igual manera puede ser afectado por el tipo de sedimento, tal es el caso que cerca de la Isla del Carmen existen sedimentos con altos porcentajes de carbonatos de calcio y alto contenido orgánico, debido a la fuente de sedimentos terrígenos acarreados por las descargas de los ríos y provenientes de la laguna (Vargas, 1980).

Plaguicidas Organoclorados (POCs) en Sedimentos

Se identificaron y cuantificaron en los sedimentos 9 tipos de plaguicidas organoclorados siendo estos: α-HCH, γ-HCH, aldrín, epóxido de heptacloro (E.H.), *o,p´*-DDD, *o,p´*-DDE, *o,p´*-DDT, *p,p´*-DDT y metoxicloro. En la figura

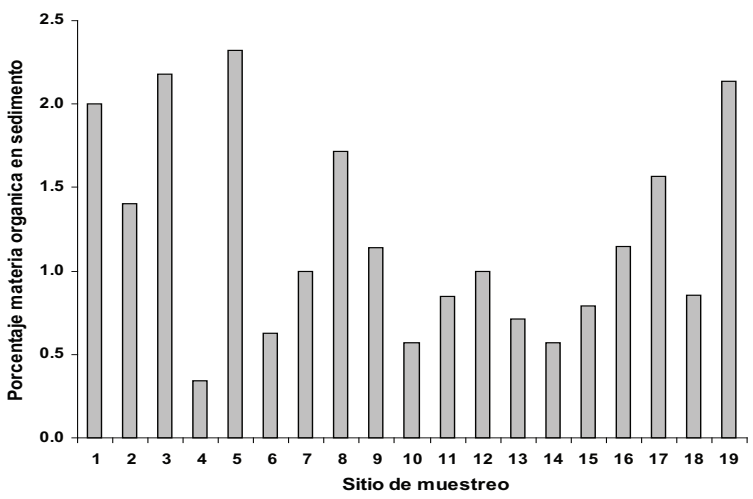


Figura 2. Porcentaje de materia orgánica en sedimentos colectados en la costa sur del estado de Campeche.

3 se muestra el número de compuestos organoclorados determinados en sedimentos de cada sitio de muestreo.

En los sedimentos colectados en la parte sur del Golfo de México, se presenta una gran variedad de POCs. Aunque estos compuestos se encuentran distribuidos de manera heterogénea en toda el área de estudio (Fig. 4), se puede observar que en las estaciones 14 y 18 se presentaron el mayor número de POCs con un máximo de 5 compuestos seguido de la estaciones 7 y 9 en la zona marina y, 17 y 19, en la laguna de Términos con 4 compuestos cada una. La presencia de residuos de plaguicidas en la zona marina puede ser que provengan del aporte de los ríos San Pedro y San Pablo, y en la Laguna sea por el aporte los sistemas fluvio-lagunares.

Los POCs presentes en la estación 18, se puede deber a la cercanía que tiene a la costa y a la descarga directa del río Palizada, asimismo en la estación 14 se puede deber a todas

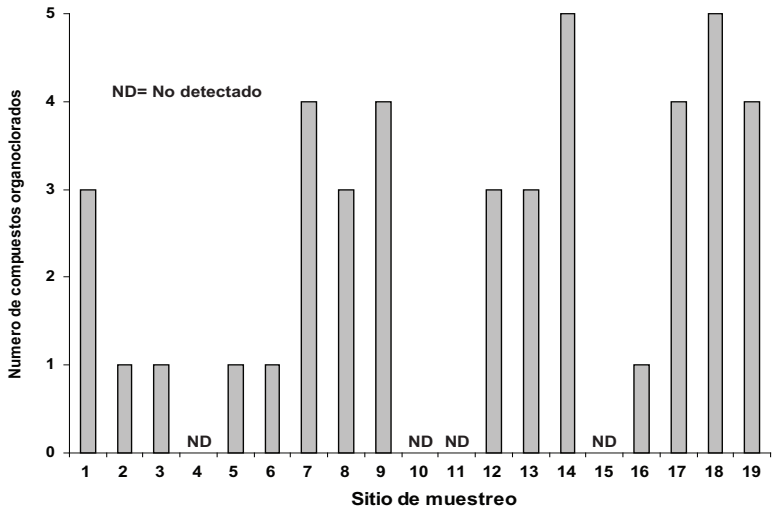


Figura 3. Numero de compuestos organoclorados en sedimentos del área de estudio.

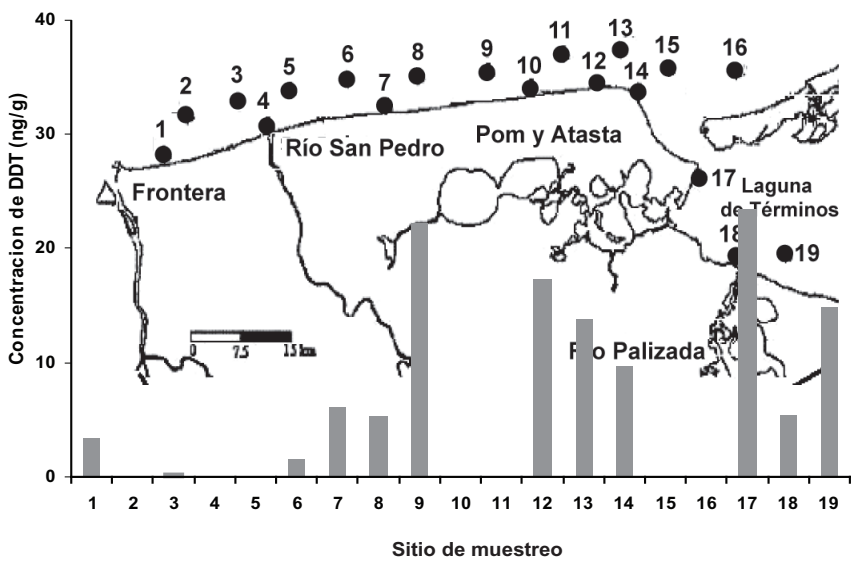


Figura 4. Residuos de ΣDDT en sedimentos de la costa sur de Campeche.

las descargas que se tiene de los demás ríos que desembocan en la laguna de Términos y que por el movimiento del aire, hace que todo esta descarga salga por boca del Carmen y se conjunte en donde se encuentra dicha estación.

En el caso de las estaciones 4, 10, 11 y 15 no presentaron residuos de POCs, los cuales coinciden con la zona intermedia del área de estudio así como con la boca del Carmen, en donde la corriente es más intensa y la posible sedimentación es alterada. Por otra parte, la cantidad de materia orgánica presente en el sedimento de dicha área es de 0.4, 0.75, 0.57, y 0.85 respectivamente, lo cual tendrían baja probabilidad de que los POCs se adhieran al sedimento.

Los compuestos presentes en los sedimentos fueron α–HCH en una estación (1/19) y el γ-HCH en tres sitios (3/19); asimismo se determinó aldrín y epóxido de heptacloro, ambos en 2/19, y el metoxicoloro en 4/19. Para los derivados aromáticos se encontró el *p,p´*-DDT en 10/19,

Con relación a las concentraciones de POCs en sedimento se determinó que los valores más altos los presentó el *o,p´*-DDE con un máximo de 17.25 ng/g (E-17) y un mínimo de 2.02 ng/g (E-1), seguido del *o,p´*-DDD con un máximo de 8.70 ng/g en la estación 13 y un mínimo de 1.07 ng/g en la estación 1. Por su parte, el *p,p´*-DDT estuvo presente en 8 de 19 estaciones con un máximo de 3.23 ng/g (E-17) y un mínimo de 0.25 ng/g (E-19).

En un estudio realizado en 1998 en la Laguna de Términos (Rendón-von Osten *et al*., 2000), se reportó al *o,p´*-DDD con una concentración de 0.0014 a 2.9 ng/g, al *o,p´*- DDE con una concentración de 0.052 * 10^{-3} a 2.8 ng/g, el *o,p´*- DDT tuvo una concentración de 0.56 * 10^{-3} a 3.2 ng/g. Realizando una comparación entre el estudio antes mencionado y el presente, se observa que las concentraciones se han incrementado de manera significativa, ya que las concentraciones de *o,p´*-DDD aumentaron el triple y el *o,p´*- DDE aumentó 6 veces. Asimismo, se determinó el γ-HCH el cual estuvo presente en 2/19 estaciones, y las concentraciones fueron de 2.09 ng/g en la estación 5 y de 0.73 ng/g en la 2.

Se puede inferir que la presencia de los plaguicidas organoclorados, se deba al uso indiscriminado que se dio a estos productos en estas áreas, ya que la vida media del DDT es de alrededor de 10.5 años, (WHO/IPCS, 1989), así como también a la contribución por las lluvias, transporte de materiales y descarga fluvial por la interacción con la materia presente.

La cantidad y presencia de los diferentes tipos de POCs en los sedimentos de la parte sur del Golfo de México es variable, esto puede deberse al tipo de sedimento que se encuentra en cada estación. Según Rosales y Álvarez (1978), cada tipo de sedimento es un complicado sistema, con características determinadas por su origen, el rango de su tamaño de partícula y materia coloidal, así como el tipo de flora y fauna que estén presentes en el sedimento. Se ha encontrado que la adsorción de DDT en los sedimentos aumenta en función de la cantidad de humus en la materia orgánica contenida en el sedimento. Esto puede explicar la presencia de POCs en lugares en donde no existen descargas directas tal como en la estación 14 en donde se encontró con más frecuencia este tipo de compuesto ya que en la región de boca del Carmen, el sedimento es principalmente limo, además de que este sitio es el efluente total de todas las descargas de la laguna de Términos (Vázquez *et al*., 1988).

Con relación a los productos de degradación del DDT, los compuestos que más se encontraron fueron los del *o,p´*-DDT y, como se observa en la figura 5, el mayor porcentaje lo presenta el *o,p´*-DDE (> 60%) seguido del *o,p´*-DDD, ya que solo la estación 6 no presentó estos productos y solo el producto original, el *o,p´*-DDT. Lo anterior puede indicar que ya no usa el DDT y, por lo tanto, solo se tienen los productos de degradación, los cuales, poseen casi la misma vida media que el DDT, por lo que aún se espera que se encuentren residuos de DDE y DDD durante los próximos años.

Correlación entre Carbono Orgánico y POCs

La presencia de POCs en el sedimento no se debe solo a las descargas presentes en cada sitio, ya que la amplia distribución y persistencia

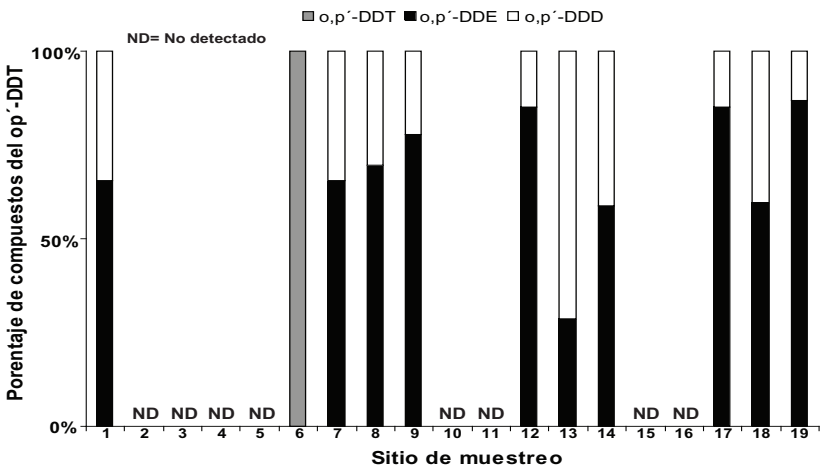


Figura 5. Distribución porcentual de los compuestos del *o,p´*-DDT.

que tienen los compuestos organoclorados los hacen contaminantes que se pueden encontrar en casi todos los compartimentos ambientales (ATSDR, 2002). De los factores que modulan la presencia de POCs en sedimento destacan las características de este substrato en cada área de estudio, y principalmente el contenido de materia orgánica. En la figura 6 se observa la correlación que existe entre carbono orgánico y Σ–DDT en sedimentos de la zona de estudio ($r = 0.525$; $p < 0.05$).

La figura 6 muestra que a mayor concentración de materia orgánica se tiene mayor concentración de DDT, esta misma correlación se ha encontrado en otros estudios llevados a cabo en sedimentos estuarinos (Gil y Vale, 1999).

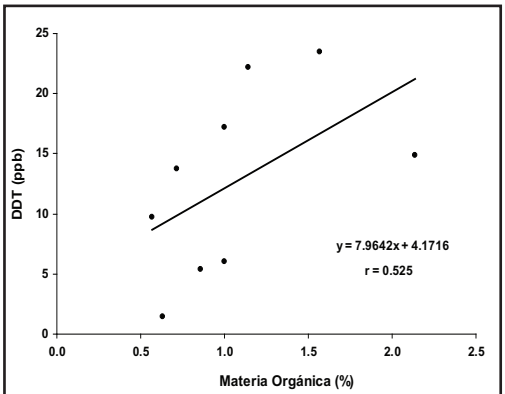


Figura 6. Relación entre carbono orgánico y Σ–DDT en sedimentos de la costa sur del Golfo de México.

Comparación con otros Sitios

Con el propósito de tener una referencia acerca del nivel de contaminación por POCs en los sedimentos de la zona de estudio se realizó una comparación con otros ecosistemas costeros. La tabla 1 muestra las concentraciones de POCs en sedimentos de algunas lagunas costeras nacionales e internacionales.

Tanto en Nicaragua como en México se encontraron residuos de plaguicidas organoclorados en diferentes concentraciones. Sin embargo, las lagunas de Chiapas tienen las concentraciones más altas de estos plaguicidas debido principalmente a que en la zona del Soconusco se emplearon, durante mucho tiempo, grandes cantidades de estos compuestos en los cultivos de algodón.

De acuerdo a las concentraciones determinadas en la Laguna de Términos (Rendón von Osten *et al.,* 2000) comparadas con las de este estudio, se identificó que el numero y las concentraciones de los POCs, el α HCH, aldrín, epóxido de heptacloro, *o,p´*-DDT y el *o,p´*-DDE incrementaron sus concentraciones desde 2 hasta 1,000 veces más la concentración encontrada en nuestro estudio, lo cual puede indicar que se presenten procesos de transporte y depositación de estos compuestos en este ecosistema. Además es importante mencionar que en el 2000 se reportó el compuesto Mirex

Tabla 1. Concentración de POCs (ng g-1) en sedimentos de diferentes sitios.

Plaguicida Organoclorado	Carvalho *et al*., 1999 Laguna Costera de Nicaragua	Botello *et al*., 2000 Laguna Chantuto -Panzacola y Carretas-Pereira Chiapas, México	Rendon-von Osten *et al.* 2000 Laguna de Términos, México	Este estudio 2003 Sur costa de Campeche, México
α- HCH	0.004 - 0.085		1.3E-03 – 2.9	0.086
γ-CH	0.005 - 0.64	22	3.7E-04 - 1.1	0.74 - 2.23
Aldrín	0.004 - 0.083	151	2.0E-03 – 0.1	3.62 - 45.99
Metoxicloro	0.004 - 30.33		3.0E-03	2.7 - 6.07
Heptacloro		23		
Epóx Heptacloro		113	2.2E-03 – 3.3E-02	0.47 - 1.02
Endosulfan II		250		
Mirex			N.D. – 12.6	
o,p´-DDT	0.004 - 9.2		5.6E-04 – 3.2	0.236
o,p´-DDD	0.017 - 5.6		1.4E-03 – 2.9	1.07 - 8.70
o,p´-DDE	0.005 - 2.5		5.2E-04 – 2.8	14.936
p,p´-DDT	0.06 - 32.2		8.0E-05 – 2.1	0.34 - 3.023
p,p´-DDE		22		

en la laguna de Terminos, el cual fue utilizado para el control de hormigas, y en este estudio no se identificó este compuesto. De manera general se puede decir que las concentraciones se han incrementado en casi todos los compuestos, pero de manera significativa los productos de degradación como el *o,p´*-DDE y *o,p´*-DDD hasta en cuatro y tres veces más respectivamente. Lo anterior confirma que los productos de degradación se están incrementando y que muy posiblemente el uso de DDT ha disminuido y/o se ha restringido severamente.

Conclusiones

Se puede inferir en este estudio que los ríos que desembocan en la laguna de Términos, arrastran POCs que quizás fueron empleados en las localidades aledañas y que, por sus características de persistencia, se encuentran en el sedimento. Otra posible fuente de residuos de POCs que no debe descartarse es el transporte atmosférico, ya que se ha demostrado que estos compuestos son transportados a largas distancias (Duce, 1998; Schmidt-van Dorp, 1991).

En este estudio se identificaron nueve tipos de residuos de POC´s en sedimentos: α-HCH, γ-HCH, aldrín, epóxido de heptacloro, *o,p´*-DDD, *o,p´*-DDE, *o,p´*-DDT, *p,p´*-DDT y metoxicloro, y los resultados permiten señalar que la cantidad de residuos de POCs presente en los sedimentos varían en número y concentraciones, y se encuentran correlacionados con la cantidad de materia orgánica presente en los sedimentos de cada sitio. Asimismo, las concentraciones encontradas en el presente estudio indican que estas se incrementaron hasta en 300 veces en un lapso de cinco años, como es el caso para el *o,p´*-DDE.

Los POCs encontrados en este estudio, se encuentran dentro de la docena sucia (lista de productos extremadamente peligrosos) la cual fue establecida mundialmente por diferentes organizaciones no gubernamentales.

Los principales productos que se encontraron y que se encuentran dentro de dicha lista son el DDT con una concentración promedio de 6.15 ng/g, el aldrín con 24.80 ng/g y el α y γ HCH que se encontró con un promedio de 0.89 ng/g. Es importante mencionar que algunos de los plaguicidas organoclorados, como el DDT, producen efectos estrogénicos en ciertos organismos aún a bajas concentraciones (Guillette *et al.,* 1994), con lo cual pone en riesgo el futuro de las poblaciones expuestas a estos compuestos.

A pesar de que hay un uso escaso y restringido de POCs se encontraron concentraciones que pudieran representar riesgo para organismos tales como el camarón. En la Comisión de Cooperación Ambiental (CCA-NAFTA), México se comprometió a reducir paulatinamente, el uso de compuestos persistentes, llegando a un 80% para el año 2001 y logrando su eventual eliminación en el 2006 o antes (CEC, 1997). Debido a lo anterior, es necesario llevar a cabo, continuamente monitoreo de residuos de POCs con el fin de verificar si se cumple con lo establecido por México en la CCA.

Agradecimientos

Las muestras de sedimento de la costa sur de Campeche fueron tomadas por la Dra. Julia Ramos en el proyecto «Caracterización ecológica, biológica, pesquera y social del camarón siete barbas (*Xiphophenaeus kroyeri*) de la costa sur del Golfo de México» CONACYT-SISIERRA 20020202.

Literatura Citada

Albert, LA., 1996. Persistent pesticides in Mexico. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology,* 147:1-44.

Armenta-Arteaga, G., y M. Elizalde-Gonzalez, 2003. Contamination by PAHs, PCBs, PCPs and heavy metals in the Mecoacan lake estuarine water and sediments after oil spilling. *J. Soils Sed.*, 3(1):35-40.

ATSDR, 2002. Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Update. Atlanta, GA. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 497 p.

Ayala-Castañares, A., 1963. Sistemática y distribución de los foraminíferos recientes en la Laguna de Términos, Campeche, México. Bol. Inst. Geol. UNAM p. 67.

Benítez, J.A., y C.Barcénas, 1996. Patrones de uso de los plaguicidas en la zona costera del Golfo de México p. 155-167. *In*: A.V. Botello, J.L. Rojas, J.A. Benítez, y D. Zárate D., (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche, México. 666 p.

Botello, A.V., G. Ponce, A. Toledo, S. Díaz G, y S. Villanueva, 1992. Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México. *Ciencia y Desarrollo,* 17:28-48.

Botello, AV., Q. Rueda, G. Díaz,y A. Toledo, 2000. Persistent organochlorine pesticides in costal lagoons of the subtropical mexican Pacif. *Bull Environment. Contam. Toxicol.,* 64:394-397

Carvahlo, F.P., S. Montenegro, J.P. Villeneuve, C. Cattini, J. Bartocci, M. Lacayo, y A. Cruz, 1999. Chlorinated hidrocarbons in costal lagoons of the pacif coast of Nicaragua. *Arch. Environ. Contam. Toxic.*, 36: 132-139

Carvalho, F.P., F. Gonzalez-Farias, J.P. Villeneuve, C. Cattini, M. Hernandez-Garza, L.D. Mee, y S.W. Fowler, 2002. Distribution, fate and effects of pesticide residues in tropical coastal lagoons of Northwestern Mexico. *Environ. Technol.,* 23(11): 1257-1270.

CEC, 1997. Plan de Acción Regional de América del Norte para el Manejo del DDT, Grupo de Trabajo de América del Norte para el Manejo Racional de Sustancias Químicas, Subgrupo de Trabajo para el Manejo de DDT y Clordano. Montreal: Comisión para la Cooperación Ambiental, www.cec.org/programs_projects/pollutants_health/smoc/ ddt.cfm?varlan=espanol.

Duce, R.A., 1998. The input of atmospheric chemicals to the ocean. *WMO Bull.,* 47(1):51-60.

EPA, 2002. Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response. United States Environmental Protection Agency. EPA 160-F-02-001. 23 p.

Fuentes-Yaco, C., D.S. de Leon, M.A. Monreal-Gomez, y F. Vera-Herrera, 2001. Environmental forcing in a tropical estuarine ecosystem: the Palizada river in the southern Gulf of Mexico. *Mar Freshwat Res.,* 52(5): 735-744.

Gaudette, H.E., L.T. Flight, y D.M. Folger,1974. A inexpensive method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sedim. Petrol.*, 44:249-253.

Gil, O., y C. Vale, 1999. DDT concentrations in surficial sediments of three estuarine systems in Portugal. *Aquatic Ecology,* 33:263-269.

Gold-Bouchot, G., H.T. Silva, y O. Zapata, 1993. Chlorinated pesticidas in the Rio Palizada, Campeche, México. *Mar. Poll. Bull.* 26 (11): 648-650.

Guillette, L.J., T.S. Gross, G.R. Masson, J.M. Matter, F. Percival, y A.R. Woodward, 1994. Developmental abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in Florida. *Environ Health Perspect,* 102:681–688.

López-Carrillo, L., L. Torres, L. Torres, F. Espinosa, C. Jiménez, M. Cebrián, S. Waliszewski, y O. Saldate, 1996. Is DDT use a public health problem in Mexico?. *Environmental Health Perspectives,* 104:584-588.

Maruya, K., B.G. Loganathan, K. Kannan, K.S. Mc-Cumber, y R.F. Lee, 1997. Organic and organometallic compounds in estuarine sediments from the Gulf of México (1993-1994). *Estuaries* 20(4):700-709.

Reigart, R.J., y J.R. Roberts, 1999. Insecticidas de cloruros orgánicos sólidos, p.63-66. *In*: Reconocimiento y Manejo de los Envenenamientos por Plaguicidas. EPA. 5/ta. Edición.

Rendón-von Osten, J., L. Alpuche, y M. Memije, 2000. Distribución espacio temporal de plaguicidas organoclorados en sedimenos de la laguna de Términos, Campeche, *Camp.* Resúmenes del VII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Mar. p 24

Rosales, L., y R. Álvarez, 1978. Niveles actuales de hidrocarburos organoclorados en sedimentos de lagunas costeras del Golfo de México. Congreso Nacional de Oceanografía. Abril 1978.

Schmidt-van Dorp, A.D., 1991. Protection of the North Sea Ecosystem Water Science and Technology. *WSTED4,* 24(10):339-340.

Sericano, J.L, E.L. Atlas, T.L. Wade, y J.M. Brooks, 1990. NOAA's Status and trends mussel watch program: Chlorinated pesticides and PCBs in oysters (*Crassostrea virginica*) and sediments from the Gulf of Mexico, 1986-1987. *Marine Environmental Research,* 29(3): 161-203.

StatSoft Inc., 2000. Statistica for Windows, Version 5. 5. Tulsa, OK, USA.

UNEP/IOC/IAEA, 1988. Determination of DDT's and PCBs in selected marine organisms by capillary column gas chromatography. Reference Methods for Marine Pollution Studies No.40. United Nations Environment programme. Nairobi.

van Metre, P.C., E. Callender, y C.C. Fuller, 1997. Historical trends in organochlorine compounds in river basins identified using sediment cores from reservoirs. *Environ. Sci. Technol.,* 31(8):2339-2344.

Vargas, M.I., 1980. Aspectos Ecológicos y Estructura de Comunidades de Peces en áreas de Vegetación Litoral y Sumergida *Rhizophora mangle – Thalassia testudinum* de la Laguna de Términos, Campeche. Tesis Profesional, Fac. de Ciencias Univ. Nal. Autón. México.

Vázquez, F., H. Dorantes, H. Alexander, y A. Frausto, 1988. Estudio hidrológico de las aguas costeras, frente a las bocas de la laguna de Términos, Campeche. en dos épocas climáticas diferentes. Parte I. *An. Inst. Cienc. Del Mar y Limnol.,* 15(2): 183-194.

Wakida A., y G. Núñez, 2003. Análisis de la pesquería del camarón siete barbas *Xiphopenaeus kroyeri* en Campeche, México. Memorias del III Foro de camarón del Golfo de México y Mar Caribe. pp: 31-33.

WHO/IPCS, 1989. DDT And its derivatives - Environmental aspects. Environmental Health Criteria 83. World Health Organization and International Programme on Chemical Safety.

Yáñez-Correa A., 1971. Procesos Costeros y Sedimentos Recientes de la Plataforma Continental al Sur de la Bahía de Campeche. Bol. Soc. Geol. Mexicana Univ. Nal. Autón. México.