

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
Y DE TELECOMUNICACIÓN

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA
Y QUÍMICA INORGÁNICA



**EVALUACIÓN AMBIENTAL DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS
EN SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE CHANTUTO (CHIAPAS, MÉXICO)
Y DE LA BAHÍA DE SANTANDER (CANTABRIA, ESPAÑA)**

MEMORIA DE TESIS PRESENTADA POR
REYNA MARISOL LINARES MAZARIEGOS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DIRECTORES DE TESIS

DR. JOSÉ ÁNGEL IRABIEN GULÍAS

DR. EUGENIO DANIEL GORRI CIRELLA

SEPTIEMBRE 2007

3. CONCLUSIONES

3.1 Programa de seguimiento.

- Se ha desarrollado un programa de seguimiento de pesticidas organoclorados en la Laguna de Chantuto, Chiapas, México y en la Bahía de Santander, Cantabria, España, basado en la caracterización de sedimentos recientes en el período anual correspondiente entre el otoño de 2005 y el verano de 2006.
- Para el seguimiento de la Bahía de Santander se han seleccionado cuatro puntos de muestreo correspondientes a las rías Boo, Solía, Cubas y San Salvador. Y para el seguimiento de la Reserva “La Encrucijada” se han seleccionado 14 puntos de muestreo correspondientes a los ríos Madre Vieja (2), Ulapa (1) y Laguna de Chantuto (11).

3.2 Caracterización fisicoquímica de los sedimentos

Las características fisicoquímicas de los sedimentos muestreados (2005-2006) se muestran en la Tabla 3.1 para la Reserva La Encrucijada y en las Tablas 3.2 y 3.3 para la Bahía de Santander.

Tabla 3.1. Características de los sedimentos muestreados en la Reserva “La Encrucijada”

| Sitios | N | Limos-Arcillas (%) | | LOI (%) | | COT (%) | |
|--------------------------|-------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------|
| | | Intervalo de valores medios | Media anual | Intervalo de valores medios | Media anual | Intervalo de valores medios | Media anual |
| Ríos Madre Vieja y Ulapa | 12(3) | 11,8-35,6 | Variable | 2,6-7,9 | Variable | 0,1-1,9 | 0,45±0,46 Variable |
| Laguna de Chantuto | 37(3) | 5,8-42,3 | Variable | 7,7-39,3 | Variable | 1,8-18,2 | 6,0±3,2 Variable |

Tabla 3.2. Características de los sedimentos muestreados en la Bahía de Santander

| Sitios | N | Humedad (%) | | Limos-Arcillas (%) | |
|---------------------------|--------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| | | Intervalo de valores medios | Media anual | Intervalo de valores medios | Media anual |
| Boo | 4 (3) | 28,7 - 35,5 | 31,7 ± 2,9 | 14,6 - 31,6 | 19,8 ± 2,4 |
| Solía | 4 (3) | 33,1 - 53,1 | 46,7 ± 9,6 | 13,0 - 26,5 | 19,0 ± 2,1 |
| Cubas | 3 (3) | 26,1 - 50,6 | 33,4 ± 13,5 | 2,3 - 10,8 | 6,4 ± 0,9 |
| San Salvador | 4 (3) | 28,6 - 54,2 | 43,4 ± 11,1 | 12,1 - 43,2 | 29,0 ± 2,6 |
| BAHIA DE SANTANDER | 15 (3) | 26,1 - 54,2 | Variable | 2,3 - 43,2 | Variable |

Tabla 3.3 Características de los sedimentos muestreados en la Bahía de Santander

| Sitios | N | LOI (%) | | COT (%) | |
|---------------------------|--------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| | | Intervalo de valores medios | Media anual | Intervalo de valores medios | Media anual |
| Boo | 4 (3) | 4,0 - 5,8 | 4,9 ± 0,7 | 0,5 - 1,1 | 0,7 ± 0,2 |
| Solía | 4 (3) | 6,5 - 15,1 | 10,1 ± 3,9 | 1,0 - 2,4 | 1,4 ± 0,6 |
| Cubas | 3 (3) | 2,0 - 5,9 | 3,8 ± 1,9 | 0,8 - 1,4 | 1,1 ± 0,3 |
| San Salvador | 4 (3) | 10,4 - 18,9 | 13,4 ± 3,7 | 1,4 - 2,9 | 2,2 ± 0,6 |
| BAHIA DE SANTANDER | 15 (3) | 2,0 - 18,9 | Variable | 0,5 - 2,9 | Variable |

3.3 Relación LOI-COT

- La relación LOI-COT de los sedimentos de los ríos Madre Vieja y Ulapa presenta un coeficiente de correlación de $R=0,53$; se puede deducir que no existe una relación estadísticamente significativa entre estos parámetros.
- Los valores para los puntos muestreados en la Laguna de Chantuto mostraron que existe una correlación significativa ($R=0,83$) entre ambos parámetros.
- Para la Bahía de Santander esta relación mostró una relación estadísticamente significativa con $R=0,73$. Y despreciando la influencia estacional considerando una media anual, la relación es $R=0,94$; esta alta correlación entre ambos parámetros permite considerar una pérdida de peso asociada al material inorgánico prácticamente nula ($b=-0,3$) y una relación importante de volátiles asociados al material orgánico ($a=6,3$).

3.4 Caracterización de los pesticidas organoclorados

Los resultados de los análisis de pesticidas organoclorados en los sedimentos de agua dulce de los ríos Madre Vieja y Ulapa se muestran en la Tabla 3.4. Los sedimentos marinos de la Laguna de Chantuto y de la Bahía de Santander se muestran en las Tablas 3.5 y 3.6 respectivamente.

A) Sedimentos de agua dulce

Tabla 3.4. Resultados en los Ríos Madre Vieja y Ulapa; N=12 (3)

| NO DETECTADOS | DETECTADOS (ng/g en base seca en partículas finas) | | | | |
|-----------------------|---|-------------|-----------------------------|-------------|------------|
| | Ubicuos | | No Ubicuos | | |
| | Intervalo de valores medios | Media anual | Intervalo de valores medios | Media anual | Frecuencia |
| Gamma-HCH | Aldrin | | alfa-HCH | | |
| Dieldrin | 1,05-3,88 | 2,37±0,99 | ND-3,32 | 1,26 ± 1,21 | 66,6 % |
| Endrin | Endrin ketona | | beta-HCH | | |
| Heptacloro | 0,03-0,65 | 0,19±0,18 | ND-2,91 | 1,25 ± 1,09 | 66,6 % |
| Sulfato de endosulfán | | | delta-HCH | | |
| Beta-Endosulfán | | | ND-0,52 | 0,17 ± 0,25 | 33,3 % |
| Endrin aldehido | | | 4,4'-DDD | | |
| Epóxido de heptacloro | | | ND- 13,70 | 3,53 ± 5,39 | 33,3 % |
| | | | 4,4'-DDE | | |
| | | | ND-2,20 | 0,90 ± 0,97 | 66,6 % |
| | | | 4,4'-DDT | | |
| | | | ND-1,99 | 0,66 ± 0,97 | 33,3 % |
| | | | Hexaclorobenceno | | |
| | | | ND-0,62 | 0,20 ± 0,29 | 33,3 % |
| | | | alfa-Endosulfán | | |
| | | | ND-0,24 | 0,05 ± 0,09 | 33,3 % |
| | | | Metoxicloro | | |
| | | | ND-2,02 | 1,95 ± 0,96 | 66,6 % |

B) Sedimentos Marinos

Tabla 3.5. Resultados de Laguna de Chantuto; N=37 (3)

| DETECTADOS (ng/g en base seca en partículas finas) | | | | | |
|---|-----------|-----------------------|-----------------------------|-------------|------------|
| Ubicuos | | No Ubicuos | | | |
| | | Pesticidas | Intervalo de valores medios | Media anual | Frecuencia |
| Aldrin | | Alfa-HCH | N.D - 7,12 | 3,32 ± 4,13 | 83,8 % |
| 1,10-11,25 | 3,34±2,63 | Beta-HCH | N.D. - 13,73 | 3,03 ± 2,86 | 83,8 % |
| | | Delta-HCH | N.D - 39,91 | 4,32 ± 7,53 | 73,0 % |
| | | Gamma-HCH | N.D - 8,73 | 1,03 ± 2,50 | 37,8 % |
| | | 4,4'-DDD | N.D. - 10,7 | 2,20 ± 3,86 | 54,0 % |
| | | 4,4'-DDE | N.D. - 7,87 | 2,71 ± 2,21 | 97,3 % |
| | | 4,4'-DDT | N.D - 12,79 | 3,46 ± 4,04 | 78,4 % |
| | | Dieldrin | N.D. - 0,92 | 0,19 ± 0,28 | 48,6 % |
| | | Endrin | N.D. - 5,80 | 1,01 ± 1,50 | 73,0 % |
| | | End. Ketona | N.D - 4,27 | 0,63 ± 0,97 | 70,2 % |
| | | Heptacloro | N.D - 1,85 | 0,27 ± 0,59 | 21,6 % |
| | | Hexaclorobenceno | N.D - 19,99 | 2,05 ± 3,71 | 70,2 % |
| | | Alfa-Endosulfán | N.D- 0,38 | 0,09 ± 0,12 | 54,0 % |
| | | Sulfato de endosulfán | N.D - 8,53 | 1,59 ± 1,81 | 73,0 % |
| | | Beta-Endosulfán | N.D. - 1,88 | 0,28 ± 0,59 | 32,4 % |
| | | Endrin aldehido | N.D. - 0,03 | 0,01 ± 0,02 | 21,6 % |
| | | Epóxido de heptacloro | N.D. - 3,91 | 0,39 ± 0,80 | 64,9 % |
| | | Metoxicloro | N.D. - 5,90 | 1,02 ± 2,07 | 18,9 % |

Tabla 3.6. Resultados de la Bahía de Santander; N=15(3).

| NO DETECTADOS | DETECTADOS (ng/g en base seca en partículas finas) | | | | |
|-----------------------|--|-------------|-----------------------------------|----------------|------------|
| | Ubicuos | | No Ubicuos | | |
| | | | Intervalo de valores medios | Media anual | Frecuencia |
| Delta-HCH | Aldrin | | alfa-HCH | | |
| Gamma-HCH | 2,21-8,43 | 3,58 ± 0,95 | N.D. - 7,9 | 2,34 ± 2,93 | 46,6 % |
| Endrin aldehido | beta-HCH | | 4,4'-DDT | | |
| Beta- Endosulfán | 0,82-4,43 | 2,06 ± 1,11 | N.D. - 11,74 | 5,46 ± 3,82 | 80 % |
| Heptacloro | | | 4,4'-DDE | | |
| Epóxido de heptacloro | | | N.D. - 9,98 | 1,41 ± 2,82 | 26,6 % |
| Hexaclorobenceno | | | 4,4'-DDD | | |
| Metoxicloro | | | N.D. - 16,63 | 3,80 ± 7,61 | 26,6 % |
| | | | Dieldrin | | |
| | | | N.D. - 1,27 | 0,22 ± 0,44 | 26,6 % |
| | | | Endrin | | |
| | | | N.D. - 4,98 | 1,01 ± 2,02 | 26,6 % |
| | | | Endrin ketona | | |
| | | | N.D. - 0,23 | 0,03 ± 0,07 | 26,6 % |
| | | | Sulfato de endosulfán | | |
| | | | N.D. - 7,98 | 1,27 ± 2,53 | 26,6 % |
| | | | alfa-Endosulfán | | |
| | | | N.D. - 0,79 | 0,19 ± 0,24 | 46,6 % |

3.5 Presencia de los pesticidas

La valoración de la presencia de pesticidas organoclorados indica:

- El aldrin tiene un carácter ubicuo en las muestras en la Reserva de la Encrucijada (Chiapas, México) y en la Bahía de Santander (Cantabria, España), encontrándose en todas las muestras de sedimentos en el intervalo de concentraciones 1,05-3,88 ng/g en los ríos Madre Vieja y 1,10-11,38 ng/g en la Laguna de Chantuto y 2,21-8,43 ng/g en la Bahía de Santander.
- El endrin ketona, presente en todos los sedimentos de agua dulce muestreados en los ríos Madre Vieja y Ulapa, en el intervalo de 0,03-0,65 ng/g.
- El beta-HCH, presente en todas las muestras de los sedimentos de la Bahía de Santander, en el intervalo de 0,82-4,43 ng/g.

3.6 Relación COT-pesticidas ubicuos

A) Ríos Madre Vieja y Ulapa.

La relación del COT con aldrin ($R=0,12$) y endrin ketona ($R=0,99$) indican que, teniendo en cuenta los valores de COT (0,1-1,9%) asociados a cada punto de muestreo, la cantidad de pesticidas no se relaciona con el contenido de COT.

B) Laguna de Chantuto

La relación del COT con aldrin ($R=0,72$) indica que los valores de COT (1,8-18,2%) asociados a cada punto de muestreo están relacionados con el contenido de COT.

C) Bahía de Santander

La relación de COT (0,5-2,9%) con aldrin (2,21-8,43 ng/g) y endrin ketona (0,82-4,43 ng/g) fue estadísticamente significativa, $R=0,91$ y $R=0,90$ respectivamente, lo que puede significar que las concentraciones de estos pesticidas en los sedimentos de la Bahía de Santander (partículas finas) aumentan en función del contenido de la materia orgánica.

3.7 Estudio de los pesticidas organoclorados en sedimentos en todos los continentes.

- La revisión bibliográfica realizada en este estudio indica que en sedimentos de agua dulce, el número de trabajos publicados sigue el siguiente orden: Asia > Europa > América > Oceanía > Africa.

Esto significa, en principio, que en Asia se tiene una mayor idea de la presencia de los pesticidas organoclorados en sedimentos de agua dulce. Así mismo, pero en menor medida, en Europa y en América. En Oceanía y Africa se puede deducir que la presencia de estos compuestos aún no esta bien documentada.

- En cuanto a estudios en sedimentos marinos, el número de trabajos publicados sigue el siguiente orden: América > Asia > Europa > Oceanía > Africa.

En América, se tiene una mayor idea de de la presencia de los pesticidas organoclorados en sedimentos, abarcando zonas del norte, del centro y del sur del continente; en comparación, en Europa y Asia se tiene una menor idea de la presencia de estos compuestos. En Oceanía y en Africa se han publicado escasos estudios de la presencia ambiental de estos compuestos.

3.8 Evaluación desde el punto de vista de riesgo ambiental.

Para realizar la evaluación, desde el punto de vista de riesgo ambiental, las concentraciones detectadas de pesticidas se normalizaron considerando un contenido de 1% COT. Es importante mencionar que los valores de COT de los ríos Madre Vieja y Ulapa ($0,45 \pm 0,46$ %), Laguna de Chantuto ($6,0 \pm 3,2$ %) y Bahía de Santander ($1,2 \pm 0,8$ %) fueron variables en las cuatro temporadas de muestreo.

A) Sedimentos de agua dulce (ríos Madre Vieja y Ulapa)

- Las concentraciones máximas encontradas de alfa-HCH, beta-HCH, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE y 4,4'-DDT podrían representar un efecto en el medio ambiente.
- Los valores detectados de aldrin pueden provocar efectos en el medio ambiente.
- La presencia de delta-HCH, hexaclorobenceno, alfa-endosulfán y metoxicloro en bajas concentraciones no supone un efecto en el medio ambiente.
- La concentración de endrin ketona no puede compararse por que las guías no contemplan valores de calidad para este compuesto.

B) Sedimentos marinos

Laguna de Chantuto:

- La concentración máxima detectada de delta-HCH puede suponer un riesgo importante en el medio ambiente.
- La concentración máxima detectada de 4,4'-DDE supone un efecto medio en el medio ambiente.
- Las concentraciones de 4,4'-DDD y 4,4'-DDT puede suponer un probable efecto en el medio ambiente.
- La presencia de aldrin supone un bajo efecto en el medio ambiente en esta zona.
- Las concentraciones detectadas de alfa-HCH, beta-HCH, gamma-HCH dieldrin, endrin, hexaclorobenceno, alfa endosulfán, sulfato endosulfán y metoxicloro no tienen ningún efecto en el medio ambiente, según las guías de calidad de los sedimentos.

Bahía de Santander:

- La concentración máxima de endrin (4,15 ng/g) y sulfato de endosulfán (6,56 ng/g) suponen un riesgo importante en el medio ambiente.
- Las concentraciones máximas de aldrin, dieldrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE y 4,4'-DDT pueden suponer un probable efecto en el medio ambiente.
- Los valores máximos de las concentraciones normalizadas de alfa-HCH y beta-HCH detectadas podrían provocar un nivel de medio efecto en el medio ambiente.
- La concentración máxima de alfa-endosulfán (0,69 ng/g) está dentro de los niveles permisibles en el medio ambiente.
- Las concentraciones obtenidas de HCHs y de endrin ketona no se pueden evaluar por que los parámetros de calidad no contemplan valores para estos compuestos.

3.9 Unas conclusiones generales, de este estudio, son:

- En los ríos Madre Vieja y Ulapa, las concentraciones de alfa-HCH, beta-HCH, aldrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE y 4,4'-DDT podrían representar un efecto en el medio ambiente, según los parámetros de calidad de los sedimentos.
- En la Laguna de Chantuto, las concentraciones de delta-HCH pueden suponer un riesgo en el medio ambiente. Las concentraciones detectadas de 4,4'-DDD, 4,4'-DDE y 4,4'-DDT pueden suponer un riesgo para el medio ambiente, las concentraciones de aldrin suponen un bajo efecto.
- En la Bahía de Santander, la concentración máxima de endrin y sulfato de endosulfán suponen un riesgo importante en el medio ambiente. Las concentraciones máximas de aldrin, dieldrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE y 4,4'-DDT pueden suponer un probable efecto en el medio ambiente. Los valores máximos de las concentraciones normalizadas de alfa-HCH y beta-HCH detectadas podrían provocar un nivel de medio efecto en el medio ambiente.

- En la Bahía de Santander hay menor presencia de pesticidas organoclorados, con concentraciones mayores en comparación con los sedimentos de la Laguna de Chantuto.
- Las concentraciones detectadas en la Bahía de Santander pueden significar en la zona de Cantabria (España) el uso de los pesticidas disminuyo antes que en la zona estudiada en Chiapas, México, esto puede corresponderse a que en España en los últimos años existen directivas que regulan la producción, comercialización y uso de estos compuestos.
- Este estudio constituye un punto de partida para evaluar la evolución de estos contaminantes en el tiempo, con el fin de alcanzar un buen estado medioambiental como establecen la Directiva Marco de Agua y la Estrategia de Medio Marino.