

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



"EVALUACION DE PLAGDIC**IDAS EN EL SISTEMA** ESTUARINO LA ATANASIA - **STO. DOMINGO**"

TESIS PRESENTADA
EN OPCION AL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN
SALUD PUBLICA
POR

O B P PRANCISCO MERCADO LUGO

MONTERREY NE

MARZO, 1988

THE PARTY OF THE P ESTUARINO LA ATANASIA - STO, DOMINGO





UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



"EVALUACION DE PLAGUICIDAS EN EL SISTEMA ESTUARINO LA ATANASIA - STO. DOMINGO"

TESIS PRESENTADA
EN OPCION AL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN
SALUD PUBLICA
POR:

Q. B. P. FRANCISCO MERCADO LUGO

TM 26854 .C5 FIC 1989 114



63051

AGRADECIMIENTOS

Al Ing. Ricardo Salgado Gutierrez:

Por su valiosa ayuda, consejos, por su gran labor docente, y su dirección para realizar esta tesis.

Al M.C. Víctor Fierros Celaya:

Por su cooperación y su asesoramiento para realizar el presente trabajo.

Al Prof. Decano Roberto E. Marcor Mora:

Director de la Dirección de Fomento a la Investigación del Instituto Tecnológico de Sonora; por el apoyo y facilidades brindadas para realizar esta investigación.

Al Ing. Anastacio Vasquez V.:

Jefe de la División de Estudios de Posgrados de la FIC-UANL; su buena disposición durante la realización de la maestría.

A mis compañeros de las maestrías en Ingenieria Ambiental v Sælud Pública; por su gran compañerismo y amistad.

Al personal de la DIFOIN-ITSON; por su gran colaboración en las distintas actividades de este estudio.

DEDICATORIA

A MI FAMILIA:

Rosa Evangelina. Marco Harim Marina Zul

Con inmenso amor y cariño, por su sacrificio y apoyo a lo largo de mi carrera académica.

A MIS PADRES :

Con respeto y gratitud por su ejemplo constante de superación.

A MIS HERMANOS .

A MIS FAMILIARES Y AMIGOS .

INDICE

| CAPIT | ULO | Pag |
|----------|---|--------------------|
| | RESUMEN | 1 |
| I | INTRODUCCION | 2 |
| II | ANTECEDENTES | 4 |
| | 1 Historia de los plaguicidas | 5 7 8 8 9 12 13 14 |
| III | OBJETIVO | 21 |
| IV | DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO | 22 |
| V | DESCRIPCION DEL CROMATOGRAFO DE GAS - LIQUIDO | 23 |
| VI | PARTE EXPERIMENTAL | 24 |
| | 1 Material y equipo | 24 |
| | a) Reactivos y adsorbentes b) Plaguicida estandar c) Disolventes d) Equipo y material para la cromatografía gases | 24 24 |
| | e) Equipo auxiliar | |

| 2. | Indicaciones Generales | 25 |
|------|---|-------------|
| | a) Activación de los adsorbentes | 25 |
| | b) Preparación de las soluciones estandar de plaguicida | 26 |
| | c) Purificación de los disolventes | 26 |
| | d) Limpieza del material | 27 |
| | e) Activación y desactivación del florisil | 27 |
| 3. | Metodología | 27 |
| | a) Muestreo | 27 |
| | b) Conservación de las muestras | 28 |
| | c) Métodos de extracción de plaguicidas | 28 |
| | d) Purificación de los extractos | -29 |
| | e) Análisis por cromatografía gas - líquido | 30 |
| VII | RESULTADOS Y DISCUSION | 33 |
| VIII | CONCLUSIONES | 36 |
| IX | RECOMENDACIONES | 38 |
| X | LITERATURA CONSULTADA | 39 |
| | INDICE DE TABLAS | i |
| | INDICE DE FIGURAS | ìi |
| | SIMBOLOGIA | 1 1i |

INDICE DE TABLAS

| No. de Tab. | TITULO | Pág. |
|-------------|--|----------------|
| 1 | Cultivos agrícolas de los Valles del Yaqui y Mayo | 54 |
| 2 | Cantidad de ingrediente activo en kilogramos por - cada tipo de insecticida en el Sur de Sonora de - 1982 a 1985 | 53 |
| 3 | Volumen en litros o kilogramos de producto comer - cial de insecticidas utilizados en los cultivos - del Sur de Sonora durante el período de 1982-1985 | 54 |
| 4 | Concentración de plaguicidas en muestras de agua , sedimento y fauna marina en las bahías del Sur de-Sonora. | - - 55 |
| 5 | Nomenclatura y estructuras de plaguicidas | 56 |
| 6 | Composición de las mezclas de estandares | 58 |
| 7 | Condiciones de operación para la cromatografía gas líquido | - - 59 |
| 8 | Resultados del análisis cualitativo de residuos de plaguicidas en agua en el sistema estuarino "La A-tanasia - Sto. Domingo" | 60 |
| 9 | Resultados de análisis cualitativo de residuos de- plaguicidas en sedimento el sistema estuarino " La Atanasia - Sto. Domingo " | 62 |
| 10 | Criterios de calidad de agua | 65 |
| 11 | Resultados de análisis cuantitativo de residuos de- plaguicidas en agua en el sistema estuarino "La At <u>a</u> nasia - Sto. Domingo" | 66 |
| 12 | Resultados de análisis cuantitativo de residuos de- plaguicidas en sedimento en el sistema estuarino "La Atanasia - Sto. Domingo" | 67 |
| 13 | Relación que guarda cada uno de los plaguicidas en- contrados en agua con los plaguicidas encontrados - en sedimentos en el sistema estuarino "La Atanasia- Sto. Domingo" | 68 |

INDICE DE TABLAS

| No. de Tab. | TITULO | Pág. |
|-------------|--|------|
| 14 | Muestras con concentraciones superiores a los li- mites permisibles | 69 |
| 15 | Niveles de concentración de plaguicidas en mues - tras de agua en el sistema estuarino "La Atana sia - Sto. Domingo y Bahía de Sonora" | 70 |
| 16 | Toxicidad de plaguicidas en peces de agua fresca- en condiciones estáticas (concentración en mg/kg) | 71 |

INDICE DE FIGURAS

| No. de Fig. | TITULO | Pág. |
|-------------|--|------|
| 1 | Movimiento de los plaguicidas en el medio ambiente | 46 |
| 2 | Diagráma esquemático de un sistema cromatográfico - de gases | 47 |
| 3 | Localización de estaciones de muestreo en el estero "La Atanasia - Sto. Domingo" | 48 |
| 4 | Análisis cualitativo : Identidad de los picos (A) | 49 |
| 5 | Análisis cualitativo : Identidad de los picos (B) | 50 |
| 6 | Cuantificación de plaguicidas por triplicado | 51 |

SIMBOLOGIA

```
A-BHC (Alfa-BHC)

LIN (Lindano)

D-BHC (Delta-BHC)

PMT (Paratión metilico)

HEP (Heptacloro)

ALD (Aldrin)

EHC (Epóxido de heptacloro)

DDE (p,p'-DDE)

DIE (Dieldrin)

END (Endrin)

DDT (p, p'-DDT)
```

Nomenclatura, estructura, nombre común y cientifíco en la tabla 5.

RESUMEN

La concentración de plaguicidas organclorados y organofosforados fue - determinanda en agua y sedimento del sistema estuarino "La Atanasia Sto. - Do mingo", localizada en el Golfo de California al sur del estado de Sonora, México.

En este estuario descargan los residuos agroquímicos del Distrito de $\underline{\text{De}}$ sarrollo Rural No. 148 del Valle del Yaquí que drena por el colector principal No. 1, de esta forma, se incorporan grandes cantidades de plaguicidas en esta importante zona pesquera.

El muestreo se llevó acabo cada 15 días, durante un ciclo agrícola. Los plaguicidas fueron extraidos de las muestras de sedimento con mezclas de aceto na - hexano, mientras que de las muestras de agua se extrajo con mezclas de - eter etílico - hexano, posteriormente se purificaron haciendolas pasar por co-lumnas de florisil, se identificaron y cuantificaron por cromatografía de gas-líquido.

Se encontraron residuos de plaguicidas organoclorados y organofosfora--dos en el 53% del agua y en un 49% de sedimento, del total de las muestras ana lizadas.

La concentración mas elevada de residuos de plaguicidas tanto en sedimento como en agua correspondió al delta-hexacloro benceno (d-BHC), la cual -fue de 0.5659 Ag/g en sedimento, y de 0.7621 Ag/l para el agua.

La concentración promedio en las muestras de agua analizadas fueron: aldrin $0.0392 \, \text{Ag/1}$; DDT $0.0088 \, \text{Ag/1}$; dieldrin $0.0363 \, \text{Ag/1}$; endrin 0.0426; y lindano $0.1111 \, \text{Ag/1}$ superiores a las maxima concentración de residuos de plaguicidas permisibles para la conservación de la vida acuática y silvestre por la Agencia para la Protección del medio ambiente (EPA) de los Estados Unidos.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los plaguicidas son compuestos químicos puros o mezclados con otras sus tancias, usados con el propósito de erradicar y controlar plagas de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos y su ambiente.

Actualmente, los plaguicidas sintéticos de carácter químico-orgánico - son los más utilizados, ejemplos de éstos son los organoclorados y organofosfo rados. Su uso ha ido en aumento desde finales de la segunda Guerra Mundial. - En ese entonces se les consideró la solución a los problemas agrícolas, ya que al reducir las plagas que atacaban a los diferentes cultivos, ayudaban a incre mentar la producción. Además, resultaron una arma útil para el control de algunos insectos transmisores de enfermedades.

Sin embargo, conforme ha pasado el tiempo se han descubierto los peli--gros que entraña el uso indiscriminado de éstos compuestos.

Los plaguicidas organoclorados poseen una gran persistencia en el medio ambiente, y un alto grado de lipofilidad por lo que se acumulan en los tejidos grasos de muchos organismos a través del proceso llamado "biomagnificación". - Mientras que los plaguicidas organofosforados son compuestos poco estables -- tienen una toxicidad aguda muy alta para el ser humano y los animales superiores.

Se han encontrado pruebas de que estas sustancias son en su mayoría tumorígenas e incluso, carcerígenas para animales de experimentación, así mismo, se les ha relacionado con procesos alérgicos y con alteraciones fisiológicas.

Por lo anterior, y por los riesgos al equilibrio ecológico y para la sa lud del hombre que pueden derivarse de las altas concentraciones de residuos - de plaguicidas organoclorados y organofosforados, se considero de mayor importancia efectuar una evaluación de la concentración causada por dichas sustancias en agua y sedimento en el estuario "La Atanasia -Sto. Domingo "localiza da en el Golfo de California en el sur del estado de Sonora, y que está cons--

tantemente expuesta a contaminación por residuos agroquímicos, ya que a ella - 11egan mediante drenes, los desechos agrícolas acompañados de los residuos de plaguicidas provenientes de la región norte y noroeste del Distrito de Desarro 11o Rural No. 148 del Valle del Yaqui.

Este estudio forma parte del proyecto de investigación "Evaluación del Impacto Ecológico, Pesquero y Social en el Sistema Estuarino La Atanasia - Sto Domingo, Valle del Yaqui," que se realiza en el Departamento de Ecodesarrollo - de la Dirección de Fomento a la Investigación del Instituto Tecnológico de Sonora (DIFOIN - ITSON) en el convenio tripartita con la Secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos (D.G.A.C.H.), la Secretaría de Pesca (Fodepesca) e Instituto Tecnológico de Sonora.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

1.- HISTORIA DE LOS PLAGUICIDAS.

La introducción del uso de plaguicidas se señala a principios del siglo pasado y se pueden distinguir tres periodos en su desarrollo histórico: el pri mero, marca el descubrimiento accidental o experimental de la acción plaguicida de algunos compuestos como azufre, los arseniatos, el sulfato de cobre y otros; el segundo periodo presenta un desarrollo rápido y tiene su punto de partida en 1922, año en que en Holanda se introduce el uso de los aceites in-secticidas, en 1925 se introducen los primeros plaguicidas orgánicos sintéti-cos los dinitroderivados y los tiocianatos en 1932; el tercer periodo se ini--cia con el descubrimiento de las propiedades insecticidas del dicloro difenil tricloroetano (DDT) realizadas por müller en 1939. El DDT había sido sintetizado y descrito químicamente por Zeidler en 1874, pero sus propiedades insecti cidas no eran todavía conocidas. Este producto, por su bajo precio, revolucio nó el control de plagas que hasta entonces se venía ejerciendo. Poco tiempo después (1940 - 1950) se sintetizarón otros plaguicidas organoclorados como el hexaclorociclohexano, el toxafeno, el clordano, el aldrín y el dieldrín. A partir de entonces, el uso de los plaguicidas se ha venido haciendo cada vez mas intenso y se han sintetizado otros tipos de compuestos como los carbamatos y los organofosforados, peritroides y las hormonas, como los mas importantes -(47, 64).

Sin embargo, fue hasta 1950 que se inicio la inquietud por investigar - los posibles riesgos a largo plazo que resultaran del uso de los plaguicidas.— En ese entonces se realizaron muchos trabajos referentes al contenido de pla-guicidas en suelo y aguas, y al peligro que esto significa para cualquier forma de vida.

Los resultados de dichos estudios produjeron inquietud en el sector - científico y, algún tiempo después, en el sector público, y causaron la res--- tricción total o parcial del uso de algunas de estas sustancias en muchos países de Europa y de Norteamerica.

Actualmente hay pruebas de que los plaguicidas persistentes son peligrosos para algunas especies silvestres, y de que pueden amenazar la existencia de otras, en especial de aquellas que estan bajo presión por alteraciones generales de su medio ambiente.

Aun no se tiene evidencia de que estas sustancias causen daño a los seres humanos; no obstante, tampoco hay seguridad de que no haya efectos secundarios peligrosos, sobre todo de tipo crónico o de los llamados sutiles o degenerativos (26, 27).

2.- CLASIFICACION DE LOS PLAGUICIDAS (39).

Para el estudio de los plagucidas se pueden adoptar varios esquemas en la definición, dividiéndolos según su uso en la protección de la salud del hombre, de los alimentos o de las plantas, con los que los agruparíamos en productos para uso humano, veterinario o vegetal.

Una clasificación práctica sería ordenarlos conforme al tipo de organismos que se pretende eliminar, formando los grupos siguientes:

INSECTICIDAS-ACARICIDAS: Contra los insectos y los ácaros.

FUNGICIDAS : Contra los hongos fitopatógenos.

HERBICIDAS : Contra las malas hierbas.

NEMATICIDAS : Contra los nemátodos.

MOLUSQUICIDAS : Contra caracoles y babosas.

ROEDORICIDAS : Contra roedores.

BACTERICIDAS : Contra bacterias.

También puede organizarse a los plaguicidas conforme a su origen en naturales y sintéticos, o bien en cuanto a su naturaleza química en inorgánicos y orgánicos y combinar estas dos formas para tener otro sistema más, el de los compuestos inorgánicos naturales y sintéticos, y el de los orgánicos naturales y sintéticos. Todavía más, los compuestos plaguicidas naturales pueden tener un origen botánico o mineral. Un ejemplo de cada uno, lo tenemos en los derivados del Piretro, como insecticida o la Sabadilla como raticida; ambos son or

gánicos. Representantes de los minerales como carácter herbicida y fungicida - son los derivados del petróleo (orgánicos) y el azufre (inorgánico) que tienen propiedades fungicidas o acaricidas.

Quizás una de las clases más recientes de plaguicidas son los que se - clasifican dentro de los de origen microbiológico, que actúan fundamentalmente como insecticidas. Son ejemplos el virus de la poliedrosis y las bacterias <u>Bacillus thuringiensis</u> activos contra larvas de palomillas.

Si el enfoque para elaborar una clasificación se hace en base a la ac-ción bioquímica, podríamos agruparlos, en general, como sigue:

Plaguicidas que intervienen en la respiración (arsénico, tiocianatos - etc).

Plaguicidas que alteran la membrana celular.

Plaguicidas que interfieren con la fotosíntesis (paraquat, diquat etc.)
Plaguicidas tóxicos nerviosos (organoclorados, organofosforados etc.)
Plaguicidas inhibidores de reacciones bioquímicas.

Clasificación toxicológica implica una ordenación de los plaguicidas de acuerdo a su nivel de toxicidad para el hombre, de gran importancia para el usuario y que se incluye en las etiquetas de los envases de plaguicidas. Se dividen a los compuestos en grupos toxicológicos de acuerdo a la dosis media letal o DL50 por vía bucal (oral), dérmica y por inhalación, expresada en mg del tóxico por Kg de peso corporal:

- GRUPO I Plaguicidas altamente tóxicos para el hombre, con DL50 oral aguda igual o menos de 50 mg/kg.
- GRUPO II Plaguicidas muy tóxicos con DL50 oral aguda de más de 50 hasta 500 mg/Kg.
- GRUPO III Plaguicidas medianamente tóxicos, con DL50 oral aguda de más de 500 hasta 5000 mg/Kg.
- GRUPO IV Plaguicidas poco tóxicos con DL50 oral aguda de más de 5000 mg/kg.

3.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS.

Los plaguicidas organoclorados generalmente son de compuestos orgánicos de estructura muy diferente, en la cual, poseen Cloro, Hidrógeno y Carbono. Al gunos de esos compuestos contienen además otros elementos tales como Oxígeno y Azufre. Todos ellos son insolubles en agua, pero suelen disolverse facilmente en solventes orgánicos. La mayoría son persistente en el ambiente y tienden a acumularse tanto en medios biológicos como en no biológicos. Su persistencia en el medio ambiente es directamente proporcional al aumento de la concentración de estos. Los plaguicidas organoclorados han sido prohibidos o restringidos debido a su persistencia y alto potencial para ocasionar daño al hombre y al medio ambiente. Por esta razón el aldrín y dieldrín son prohibidos en los E.E.U.U. y algunos otros plaguicidas han sido restringido en su uso (20, 41).

Los plaguicidas organoclorados son a menudo considerados como de baja - toxicidad aguda, pero de alta potencial de toxicidad crónica. El mecanismo por el cual los organoclorados ejercen sus efectos tóxicos no esta bien entendido todavía; son químicamente estables a los ácidos, temperatura y luz ultravioleta (66).

4.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS.

Los plaguicidas organofosforados se caracterizan por su estructura similar (todos pueden considerarse como derivados del ácido fosfórico), y su mode de acción. En general tienen una toxicidad muy alta para los mamíferos pero muy corta persistencia en el medio ambiente (37).

Estos plaguicidas son mas tóxicos para humanos que los organoclorados, pero son degradados más rápidamente que los organoclorados. Este antecedente de persistencia lo hace solamente efectivo en el área inmediata a su aplica—ción, evitando la contaminación de otras áreas (35).

Los organofosforados, como grupo no son demasiado tóxicos a la vida piscícola, y no han ocasionado mucho interés al respecto, excepto cuando ha ocurrido gran mortalidad de la población. Además, tienden a hidrolizarse bastante rápido a valores de pH neutro, perdiendo así sus propiedades tóxicas (56).

5. MOVIMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE.

El problema de la contaminación por plaguicidas se complica con el movimiento de estos en los diferentes ecosistemas, ya que estos compuestos no permanecen estáticos en su lugar de introducción sino, por el contrario, tienen una estrecha y dinámica relación con el medio ambiente, los resultados de la cual son diversos. Así, actuan sobre los sistemas biológicos (acción toxicológica y, a su vez, son afectados por estos sistemas (metabolismo), y por factores físicos como tipo de terreno, humedad, luz solar, pH, ect.

En la figura No. 1 está el esquema de movimiento de los plaguicidas en el medio ambiente. Se puede observar, también, la repercusión global que tie nen la aplicación de los plaguicidas en un ecosistema en particular y, además, explicar el hecho de que se encuentran este tipo de sustancias en lugares don de nunca se han aplicado, debido a que recorren grandes distancias al ser — arrastradas por las corrientes de aire o agua; además, son capaces de pasar de un organismo a otro en la cadena alimenticia, acumulandose en los tejidos grasos (26, 27).

6. PERSISTENCIA AMBIENTAL DE LOS PLAGUICIDAS.

Una de las características más sobresalientes de un plaguicida, es su - persistencia en el medio ambiente después de que ha cumplido con su objetivo.— La persistencia de un plaguicida está definida como el tiempo requerido para - que pierda cuando menos el 95 % de su actividad bajo condiciones ambientales - normales y tasa de aplicación normal; la perdida de la actividad esta completa cuando el plaguicida ha sido:descompuesto, degradado o inactivado por un proce so químico o biológico. Los químicos no persistentes permanecen en el ambiente de la 2 semanas; los moderadamente persistentes de la 18 meses y los persistentes permanecen en el ambiente más de 2 años (35).

7.- IMPACTO ECOLOGICO DE LOS PLAGUICIDAS EN LOS ECOSISTEMAS MARINOS.

El uso de los plaguicidas puede alcanzar actualmente cifras del orden - de las 26000 toneladas por año, así también debe anotarse que el 80 % del va--

lor total de los plaguicidas usados en México se aplican en el área de producción algodonera (Sonora, Sinaloa, Coahuila, Durango). El lavado por escurrimiento y desague de tierra de cultivo arrastra todos estos agroquímicos hacia los cuerpos de agua; y además descargas de agua residual industrial; y descarga de agua residual proveniente de la limpieza del equipo empleado para la aplicación de plaguicidas. Siendo los más afectados los lagos interiores, esteros, bahías, y lagunas litorales, de largo tiempo de recambio y las aguas costeras en menor grado (17, 29, 36, 57).

Así el mar es el sitio final de los plaguicidas y el contínuo trasporte de este tipo de contaminantes acelera la acumulación de plaguicidas y sus meta bolitos en el sedimento, tejidos de peces y otras especies comestibles (10).

Algunas cifras estimadas a primera vista, que parecen alarmantes por el monto de plaguicidas que se vierten en el mar, por ejemplo: en la Bahía de San Francisco, el río de San Joaquín aporta 1900 Kg. de plaguicidas al año y el Missisipi vacía 10,000 Kg. al Golfo de México (10).

A) PLAGUICIDAS, EN AGUAS Y SEDIMENTOS ESTUARINOS Y OCEANICOS.

El centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora (CICTUS) en junio de 1974 a julio de 1975 realizó observacio--nes períodicas de los niveles de contaminación por plaguicidas en agua, sedi--mento y fauna marina en la Bahía de Yavaros, localizada en la costa sur de Sonora, en donde se encontró, aldrín, heptacloro, dieldrín, epóxido de heptacloro
2,2-bis-(p-clorofenil)-2-(o-clorofenil)-1, 1, 1-tricloroetano (o,p'-DDT) y 1,
1' (dicloroetiliden)-bis (4-clorobenceno) (p,p'-DDD o TDE) (2,23); (tabla 4).

En el año de 1975 el CICTUS realizó un estudio de plaguicidas organoclorados en sedimentos de la Bahía del Tóbari, encontrandose una concentración - promedio de aldrín de 0.0325 ppm (mg/l); dieldrín de 0.16 ppm; endrín de 0.0510 ppm; o,p'-DDT de 0.1118 ppm; y p,p'-DDD de 0.08 ppm (23); (tabla 4).

Posteriormente en 1984 el CICTUS realizó otro estudio por plaguicidas - en agua en dos Bahías del sur de Sonora la de Lobos y Yavaros, encontrandose - en ambas lindano, aldrín, heptacloro, dieldrín, endrín, paratión, DDT y sus métabolitos (1); (tabla 4).

Diversos autores relacionan la concentración de diclorodifenil triclo-roetano (DDT) y difinilos policlorinados (PCBs) en sedimentos con las concen-traciones de estos mismos compuestos en organismos del ambiente marino, además
observaron que la concentración de plaguicidas, en peces que se alimentan de fitoplactón depositado en el sedimento decrece cuando la concentración de plaguicidas disminuye (65).

En un estudio se comparó la relación de residuos de plaguicidas orgna-clorados en aguas del canal de Hawali con los residuos en sedimentos de los mismos canales y se encontró una relación de 1:9000 (19).

Se encontró que la razón de concentración en sedimento (en peso seco) - con la concentración en agua fue calculada para hexacloro benceno o hexacloro-ciclohexano (HCH) en 1300 en el Rio Merwede Boven y 1200 en el lago de Ketel-neer. La relación para lindano fue en 1200 para el lago Ketelneer (68).

DDT y HCH fueron detectados en la superficie del agua de los océanos Pa cífico Norte e Indieo en concentraciones de 0.01 a 1.0 ng/1 y 1.0 a 10 ng/1 - respectivamente (61).

Muestras de agua, sedimento, y peces de la cuenca de Atachafalaya en - Lousiana fueron analizadas para 9 plaguicidas organofosforados y 18 organoclo-rados. No detectandose plaguicidas organofosforados. Sólo PCBs fueron encon-trados en agua, sedimentos y peces. Aldrín, dieldrín, y DDT fueron detectados en sedimentos (33).

El DDT y dieldrín fueron detectados en todas las muestras de sedimento en concentraciones que varían de 0.3 - 2.77 /4g/Kg y 0.16 - 0.60 /4g/Kg respectivamente. Los valores mas altos de DDT fueron detectados en el sistema lagunar de Machona y Carmen del Golfo de México con una concentración de 2.27 /4g/Kg - (55).

En otro estudio se midieron las concentraciones de organoclorados suspendidos y disultos en el agua dulce y estuarina del Río Verde de Dinamarca. -Un número de estos compuestos fue detectada en el río pero sólo hexaclorociclo hexano en el estuarios. La cantidad de cada isomero en solución fue mayor que en suspensión en todas las muestras y no hubo evidencia de que se establecieraun cambio de estos compuestos entre la solución y suspención durante el megcla
do en el estuario (24).

Ernst investigó los efectos de plaguicidas en el ambiente marino y observo que en los estuarios existe mayores concentraciones que en mar abierto. Y concluye que las concentraciones de un número de plaguicidas en mar abierto es improbable para poner en peligro la vida marina, pero que el margen de segu ridad es menor en estuarios (28).

La persistencia de los plagucidas organoclorados en los sedimentos es variable, ya que cada tipo de sedimento en un complicado sistema con características determinadas por su origen, el rango de su tamaño de partículas, el contenido de materia organica y materia coloidal, asi como el tipo de fauna y flora que esten presentes en el sedimento. Se ha encontrado que la adsorción de DDT en los sedimentos aumenta en funcioón de la cantidad de humus en la materia organica contenida en el sedimento (67).

En la literatura se reportan estudios realizados sobre el contenido de hidrocarburos organoclorados en sedimentos de areas agrícolas o sedimentos cer canos a estas areas (21,60); sin embargo hay muy poca información sobre la con centración de estos compuestos en sedimentos de lagunas, rios y estuarios, dado que el problema de muestreo de sedimentos en cuerpos de agua presenta serias dificultades, ya que estos compuestos se encuentran depositados en la ca pa superficial de los sedimentos (55).

Estudios de monitoreo efectuados en el medio acuático, han permitido - llegar a las siguientes conclusiones: a) los plaguicidas mas persistentes como DDT y dieldrín se detectan frecuentemente en aguas oceanicas: b) otros pesticidas solo se detectan en las áreas inmediatas al lugar de empleo; c) los plaguicidas estan casi siempre presentes en el material en suspención; d) estos compuestos se almacenan en los sedimentos del fondo, los cuales al ser removidos contribuyen a la continua contaminación de los estuarios (55).

B) PLAGUICIDAS EN ORGANISMOS MARINOS.

Algunos plaguicidas son tóxicos para los peces y otras formas de vida acuática a solo una pequeña facción de miligramos por litro. También tienden a concentrarse en plantas acuáticas y por valores de varios miles de veces.

Tal es el caso de estos residuos toxicos que pueden estar en lugares poco profundos o en la superficie del agua de donde son tomados por el planctón que contiene plaguicidas en una cantidad insuficiente para envenenarlos, pero si suficiente para almacenarse y concentrarse en sus tejidos. Este pez fitófago es devorado a su vez por peces carnivoros en una dosis que no es inmediatamente peligrosa, pero cuya lenta acumulación da por resultado una alta concentración en los tejidos grasos. A su tiempo estos peces emigran y son ingeridos por aves en cantidades suficientes para que la dosis del plaguicida o sus metabolitos puedan afectar su reproducción y posteriormente observar disminución de poblaciones de estas aves (56).

Se han hecho experimentos con peces y los resultados no han sido muy - buenos; inducen a cambios funcionales en los sistemas de reproducción, afectan la tasa de mortalidad en los juveniles, son tóxicos para algunas especies y se acumulan en sus tejidos en concentraciones peligrosas para el consumo humano.

Estudios realizados en calamar y langostas de mar, concluyeron que los plaguicidas organoclorados causan un desequilibrio en el balance de los iones, sodio y potasio en las membranas de las células nerviosas (25).

En una serie de estudios efectuados para evaluar la concentración de plaguicidas en los alimentos y en el medio ambiente de México, se determinaron
los residuos de plaguicidas organclorados en peces comestibles de agua dulce,
observandose que estos niveles de residuos son más altos, de todos los demás
alimentos analizados que se venden en el pais (16).

Residuos de DDT, diclorodifenil dicloroetileno (DDE) y PCBs fueron detectados en varias especies de peces, camarones y cangrejos en las aguas del -Golfo de México y Mar Caribe. Se observo que estan ampliamente distribuidos y que las muestras tomadas de áreas costeras tuvieron concentraciones mas elevadas que en las muestras tomadas en mar abierto (31).

En 69 cetaceos pequeños fueron analizados 70 plaguicidas organoclorados estos organismos son considerados como un reflejo de la contaminación en los e cosistema marinos, ya que possen un periodo de vida larga. El muestreo se hizo en noviembre de 1968 a julio de 1976 en el Océano Pacífico y al sur del — Océano Atlántico, en las costas de Hawaii, California, Japón y Uruguay. Las — altas concentraciones de DDT y PCBs reportadas en este estudio dió (130 ppm y 110 pmm) han sido asociadas con defectos en el utero y nacimiento prematuro de cachorros (62).

Peces y mariscos del Golfo de California, que recibe afluente de las zo nas algodoneras han sido examinados, encontrandose en los organismos concentra ciones de DDT del siguiente orden: anchoveta 3.09 ppm; corvina 8.2 ppm; almeja 14.8 ppm; y calamar 2.8 ppm (17).

8.- CULTIVOS AGRICOLAS DEL SUR DE SONORA.

La región del sur de Sonora, conformada por los Valles del Yaqui y Mayo tienen una gran participación socioeconomica que representa un 35-45 % de la producción nacional, por la gran cantidad de cultivo basicos que son sembrados anualmente en forma intensiva. Contando con una área cultivable de 400 mil phectareas de riego, donde se siembran cultivos de importancia ecónomica, tales como; trigo, cártamo, soya, maíz, ajonjolí, sorgo, garbanza, algodón, alfalfa, cebada y hortalizas entre otros (12,13). Por lo tanto, los insecticidas son insumos de gran importancia ecónomica, por las grandes cantidades utilizadas en esta región, sobre todo en cultivos como el algodonero, soya y hortalizas. En la tabla 1 se dan los cultivos que se producen en estos valles junto con la fecha de siembra, de cosecha y de riego (1, 2).

Se realizó un análisis del uso de insecticida en la región agrícola del sur de Sonora durante los años de 1982 a 1985, el cual se presenta en la tabla 2, las cantidades de ingrediente activo por tipo de insecticida, observandose que el total de ingrediente activo por tipo de insecticida, observandose que el total de ingrediente activo para cada año, ha ido aumentando progresivamen-

te. También se presenta en la tabla 3, el volumen en litros o kilogramos de - producto comercial de insecticidas utilizados en los cultivos del sur de Sono-ra durante el período de 1982 - 1985, en la cual se indica aquellos que han si do suspendidos, cancelados y de uso restringido, por la Agencia para la protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos, ya sea por sus efectos oncogé-nicos, mutagénicos, reproducción, etc. sobre el medio ambiente o por sus pro-piedades toxicológicas (7, 30).

Los Valles de Yaqui y Mayo cuentan con un sistema de canales y drenes - que dan los riegos necesarios, dependiendo del cultivo y mediante drenes pro-porcionan un drenaje eficiente llevando los residuos de plaguicidas, hacia las zonas costeras, quedando incluida las Bahías de Lobos, Yavaros, Tóbari y elestero "La Atanasia - Sto. Domingo," causando problemas de contaminación al medio marino y por consiguiente modificando el equilibrio del ecosistema existente (1,2,3).

La preocupación por la persistencia de los plaguicidas organoclorados - en el medio ambiente, después de que han cumplido la función para la cual se - emplearon, así como por su tendencia a la dispersión y la biocumulación, ha - ocasionado que actualmente en el sur del estado de Sonora se utilice para fi-nes agrícolas y de salud pública, compuestos de menor persistencia como los organofosforados, carbamatos y piretroides y por lo tanto potencialmente menos - nocivos para el equilibrio ecológico.

9.- TOXICOLOGIA DE LOS PLAGUICIDAS EN HUMANOS.

Toxicología de los plaguicidas en el hombre; los plaguicidas pueden penetrar al cuerpo humano por tres diferentes vías, una es a través de la piel por contacto directo, otra por medio del tracto respiratorio al inhalarlo y por último por absorción en el tracto digestivo al ingerirlos (18,63).

La introducción de tales compuestos al organismo por cualquiera de estas vías, pueden provocar una intoxicación. Las intoxicaciones pueden ser agu das o crónicas (18). Se le llama toxicidad aguda aquellas en las cuales la absorción de una dosis o varias en un corto lapso pueden causar envenenamiento, acción de estos plaguicidas inhibe la enzima acetil colinesterasa, provoca aceleración en el - ritmo cardiaco, hasta causar la muerte.

Toxicidad crónica es aquella en las cuales las sustancias se van acumulando durante una exposición prolongada como en el caso de los plaguicidas organoclorados, que son compuestos muy estables y difíciles de eliminar del cuer po humano. Estos se biocumulan principalmente en el tejido adiposo, aunque se desconoce exactamente cual es su mecanismo de acción, se supone que actuán a nivel del sistema nervioso central (18, 43) y desencadenan una variedad de sín tomas, entre los cuales se puede mencionar las alteraciones neuromusculares y de la conducta. También pueden causar alteraciones degenerativas en el hígado y los riñones, así como edemas cerebrales y de la columna vertebral.

Toxicidad crónica: hasta ahora, los resultados de las pruebas de ali-mentación controlada con plaguicidas organoclorados y de exposición ocupacio-nal a ellos no han revelado un nivel crítico en el cual causan síntomas de envenenamiento o cambios patológicos excepto los cambios en los electroencefalogramos que se deben al dieldrín (44).

La principal fuente de información acerca de la toxicidad crónica de - los plaguicidas organclorados para el hombre son las investigaciones que se - han efectuado en seres humanos expuestos ocupacionalmente a estos plaguicidas, tales como los de las fábricas de plaguicidas y los fumigadores de cultivos.

Como se sabe, la mortalidad esta asociado con los valores de toxicidad aguda, los cuales son más altos en el caso de los plaguicidas organfosforados con respecto a los clorados (43).

Así se tiene el conocimiento que la mortalidad reportada debido a organofosforados ha sido cuatro veces mayor que las causadas por organoclorados - (43).

En las intoxicaciones por insecticidas organoclorados (ej. DDT, BHC, -lindano, endrín, aldrín, dieldrín, clordano, heptacloro), los síntomas v sig--

¥

nos clínicos principales son: dolor de cabeza, desorientación, parestesias, mareos, excitación, contraciones musculares involutarias, convulsiones epileptiformes, coma y muerte (63).

El diagnóstico de confirmación se hace mediante la identificación por - cromatografía de gases del insecticida y de sus metabolitos en la sangre ex---traída al inicio de la intoxicación (hasta el tercer día) (63).

DDT

Las concentraciones de DDT en la sangre de la población en general de - distintos países, fluctúa entre 0.01 y 0.07 mg/l y se han observado concentraciones en la leche materna que varían entre 0.01 y 0.10 mg/l.

En la exposición ocupacional prolongada, no se ha comprobado que el DDT induzca el cancer en el ser humano (15).

La intoxicación aguda en los seres humanos, debido a la ingestion de - DDT generalmente no provoca síntomas graves, unicamente debilidad y mareos, - aunque algunas personas pueden ser mas susceptibles (44).

Un estudio que se llevó a cabo en 35 trabajadores de una fábrica de DDT a los cuales se les determino su condición física y los nivels de concentra—ción de residuos de DDT en el tejido adiposo. Estos trabajadores tenían, en promedio. 15 años de exposición al DDT, en dosis diarias de 18, 7 y 5 mg/hom—bre, en comparación con las dosis promedio de exposición calculada para la población en general que es de 0.04 mg/hombre/día. La concentración de DDT en los trabajadores fue de 38 a 647 ppm mientras en al población en general se en contraron de 4 a 8 ppm.

DIELDRIN

El dieldrín; este compuesto es de los más estudiados en la toxicología de los plaguicidas. El dieldrín no es eliminado en la orina: además, se pien sa que dieldrín no es eliminado como tal por ninguna ruta y que el metabolismo puede preceder a la elimnación. El metabolismo del dieldrín en el hombre es mu

cho más lento que en los animales de ensayo pero el modelo de biotransforma--ción es mayor y la ruta de eliminación es común en hombres y animales (38).

La dosis letal media del aldrin y dieldrin en el hombre es de 10 mg/kg (44).

ENDRIN

El endrín ha sido menos estudiado, toxicologicamente que el dieldrín. - La razon es que el endrín no es un plaguicida persistente, se ha observado que el insecticida endrín, es metabolizado más rápidamente que su isómero dieldrín en el hombre; esto es explicado por el efecto de isómero del átomo epoxy sobre C-12 en la hidroxilación. Esta hidroxilación es syn-c-12 es inhibida, y por - lo tanto el metabolismo del dieldrín es lento (63).

HEXACLOROBENCENO (HCB).

De los isómeros del hexaclorociclohexano, el alfa y gamma son estimulantes del Sistema Nervioso Central (convulsionantes) mientras el beta y delta - son depresores (28).

En el hombre, el síndrome incluye vesicación y epidermólisis en las par tes expuestas del cuerpo, especialmente en el rostro y las manos (15).

Se describio un trastorno en lactantes en turquía, cuyas madres sufrían porfiria inducida por el HCB o habían ingerido pan contaminado con ese producto y, en consecuencia, la leche materna estaba también contaminada. Por lo me nos el 95 % de los lactantes murieron en el lapso de un año (15).

GAMMA-HCH (LINDANO).

Se informó de algunos casos de intoxicación causada posiblemente por - lindano y se concluyó que éste puede provocar discrasias sanguíneas muy serias principalmente anemia aplásica, además de reacciones alérgicas y daños a la médula ósea.

Después del empleo prolongado o inapropiado de hexida (1 % lindano) para tratar la sarna en el hombre, se ha observado irritación del sistema nervio so central así como otros efectos tóxicos secundarios (náuseas, vómitos, espas mos, respiración superficial acompañada de cíanosis y discrasias sanguínea).—
Trabajadores expuestos al HCH en la fabricación de este producto, presentaron síntomas que incluían cefalalgia, vértigo e irritación de la piel, los ojos y las mucosas de las vías respiratorias (15).

La estimación de la ingestión diaria admisible para el hombre es de 0-0 .01 mg/kg peso corporal (14).

ETIL PARATION Y METIL PARATION.

El etil paratión (1 y 2 mg) fue dado a dos mujeres voluntarias diaria-mente por 5 días, similarmente el metil paratión (2 y 4 mg) fue dado a otros voluntarios. Así el intervalo de dosis fue de 0.014-0.06 mg/kg. no tuvieron síntomas de intoxicación pero se observo una depresión de la colinesterasa san
guínea (63).

10.- ESTUDIO EPIDEMIOLOGICO EN EL SUR DE SONORA.

Las leucemias constituyen un grupo de transtornos con fisiopatologías, manifestaciones clínicas y pronósticos diferentes; su caracteristica común es la acumulación irregular o proliferación desordenada e incontrolada de los leucocitos en la médula ósea (50).

La leucemia es la neoplasia más frecuente en niños: de acuerdo a la experiencia de algunos centros hospitalarios del país, corresponde al 26 % de los casos y aún no se ha precisado su etiología.

Hasta la fecha no se ha comprobado plenamente que los plaguicidas organoclorados pueden producir cancer.

En un estudio realizado en el sur de Sonora en 1984, se describe que --las leucemias y linfomas estan en el cuarto lugar de tumores malignos (54).

Una revisión que se 11evó a cabo de 1983 a 1985, de los Valles: Guaymas Yaqui y Mayo que representan el sur de Sonora, se revisarón registros de mortalidad de los tres valles, en el cual se analizarón las causas de 44 casos que se revisarón 20 tenían contacto con plaguicidas, dando el 45 %; de los cuales 13 niños provenían del Valle del Yaqui; 4 del Valle del Mayo; y 3 del Valle de Guaymas, desconociéndose el tiempo que se mantuvieron en contacto hasta la aparición de la sintomatología; sin embargo no podemos precisar una relación directa de la contaminación por plaguicidas y la leucemia; pero si evidenciamos en el presente trabajo que de 44 casos analizados 20 tenían o habían tenido — contacto con plaguicidas. De estos 13 correspondieron al Valle del Yaqui, el más extenso, pues de 19.35 % que tenía en 1983, ascendio a 28 % en 1985 (51).

11.- CRITERIOS DE CALIDAD DE AGUA.

El concepto de calidad de agua se origino como respuesta a la contamina ción creciente, a que está expuesta el agua utilizada por una sociedad indus—trializada como la actual. Este concepto originalmente se aplicó para proteger al agua utilizada para el consumo humano (Public Health Service Drinkin - Water Standars, 1962), y es hasta años recientes, cuando se ha hecho extensivo a la zonas costeras para uso recreativo, y conservación de flora y fauna (Water Quality Standars, Conmonnweath of Massachusetts, 1967; Conmittee Water Quality Criteria, Washington, 1968). Se origina en México la promulgación del - Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas que fue - publicada el 29 de marzo de 1973.

Para determinar la calidad del agua de un estuario o zona costera en - función de sustancias tóxicas (plaguicidas), se segurá el siguiente criterio, para asignar de acuerdo con la tabla 10 las concentraciones máximas permisibles de las descargas.

Se deberá determinar mediante bioensavos el límite medio de tolerancia de 96 horas (TLm96). De preferencia se harán bioensavos con flujo continuo, - utilizandose la etapa de vida más sensible de las especies de importancia ecónomica o ecológica (5).

La información de los efectos de los plaguicidas sobre la vida acuática esta limitada a pocas especies y las concentraciones letales obtenidas son como se dijo anteriormente en base a pruebas o bioensayos cortos. Estas pruebas demuestran que los efectos tóxicos ocurren en concentraciones muy bajas, como se puede observar en la tabla 16, que presenta la toxicidad de diferentes plaquicidas en dos especies de peces, con base en resultados de bioensayos LC-50 a 24 y 96 horas (26).

Con base a experiencia como ésta, y algunas sobre los efectos de una ex posición crónica utilizando diferentes especies con un mismo compuesto se pueden formular las siguientes recomendaciones:

Para los plaguicidas organoclorados, las concentraciones recomendables estan basadas en pruebas con peces de condición física semejante (mismo peso), en diferentes nivels de concentración de una selección de este tipo de compues to.

Para asegurar la conservación de la vida acuática y silvestre, las concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados en agua no debe exceder los nivels establecidos por la Agencia Federal par el Control de la - Contaminación del Agua de los Estados Unidos Americanos (FWPCA), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos Americanos (EPA) y - por el Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas - (SARH-Méx.); (Tabla 10).

CAPITULO III

OBJETIVO

Evaluar, identificar y cuantificar plagucidas organoclorados y organo-fosforados en agua y sedimento en el sistema estuarino " La Atanasia - Sto. Do mingo " del Valle del Yaqui, Sonora, México.

CAPITULO IV

DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO

Este estudio se realizó en el sistema estuarino "La Atanasia - Sto. Domingo", ubicada en la costa sur del Estado de Sonora a 45 Km al suroeste de Cd. Obregón, se localiza entre los 110º 16' y 110º 13' de longitud oeste y los 27º 08' y los 27º 10' de latitud norte. Ver plano No. 1.

En dicho sistema estuarino descargan los residuos agrícolas del Distrito de Desarrollo Rural No. 148 del Valle del Yaqui que drena por el colector - principal No. 1 (9).

El sistema estuarino tiene una area aproximada de 576 Ha y esta formado por una pequeña bahía y un sistema de canales sinuosos interconectados entre - sí. Se comunica al mar abierto por medio de dos bocanas de 50 mts. de ancho - aproximadamente (ver plano No. 1). El sistema presenta una profundidad media de 2 mts., posee un tipo de fondo arcilloso arenoso y la vegetación circundante esta compuesta por varias especies de mangle predominando <u>Rizophora mangle</u> (49).

CAPITULO V

DESCRIPCION DEL CROMATOGRAFO DE GAS - LIQUIDO

En la figura 2 se representa el esquema de un sistema para cromatogra-fía de gases. Las partes básicas son: 1) cilindro de gas portador; 2) control del caudal de gas; 3) entrada de la muestra; 4) termostato de la columna; 5) - columna; 6) detector y 7) registro gráfico.

El gas portador inerte (helio o nitrógeno) fluye continuamente desde un cilindro de gas a través de la camara de invección (invector), de la columna y del detector. El caudal del gas portador se controla cuidadosamente para obte ner tiempos de retención reproducibles y disminuir al mínimo la deriva y los ruidos del detector. La muestra se invecta (comunmente con una jeringa gradua da en microlitros) en la camara de invección calentada, donde se vaporiza y arrastra hacia la columna. La columna es un tubo largo de metal o de vidrio relleno muy apretadamente de partículas sólidas (el soporte sólido). Sobre el soporte sólido se ha distribuido de; modo uniforme una película delgada de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria). La muestra se reparte entre el gas portador y la fase estacionaria y se separa en cada uno de sus componentes, los componentes de la muestra que tengan mayor solubilidad en la fase estacionaria se desplazan con mas lentitud y se eluyen mucho después de la columna.

Después de la columna, el gas portador y la muestra pasan a través de - un detector. Este dispositivo mide la concentración de la muestra y genera - una señal eléctrica. Esta señal pasa a un registrador gráfico, el cual configura un cromatograma (registro escrito del análisis). En muchos casos, un procesador de datos integra automáicamente el área del pico y en algunos casos - efectua calculos e imprime resultados cuantitativos y tiempo de retención. Ca da parte instrumental del sistema para cromatografía de gases sera presentada con mayor detalle en el capítulo VI.

CAPITULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

- 1.- MATERIAL Y EQUIPO
- A) REACTIVOS Y ADSORBENTES.

```
Acido clorhidrico, ( J.T. Baker ).

Sulfato de sodio granular ahhidro, ( J.T. Baker ).

Sulfato de sodio anhidro, ( J.T. Baker ).

Silicato de magnesio ( florisil 60-100 mesh ), ( Merck ).
```

B) PLAGUICIDA ESTANDARD.

Los plaguicias estandar empleados en el estudio, fueron:

Aldrín, Dimetoato, Dieldrín, Endrín, O,P-DDT, P,P-DDT, P,P-DDE, DDT-técnico, Alfa-BHC, Beta-BHC, Lindano, Heptacloro, Malatión, Metoxicloro, Paratión Paratión Metílico, Forate, Epóxido de Heptacloro, los estandares los proporciono la Varian y Supelco, Inc.

Los nombres comunes, nombres científicos y estructuras de estos compues tos se muestran en la tabla 5.

C) DISOLVENTES.

Acetona (Merck) (J.T. Baker).

Eter anhidro, (J.T. Baker).

Eter etilico, (Merck) (J.T. Baker).

Hexano, (Merck) (J.T. Baker).

Agua purificada.

D) EQUIPO Y MATERIAL PARA LA CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO.

Cromatógrafo Varian, modelo 3700, equipado con detectores de captura de electrones de Ni.

Procesadora de Datos Varian CDS III.

Registradores Varian, modelo 9176, de 20 velocidades.

Columnas de vidrio de 2 metros de longitud por 1/8 de pulgada de diámetro interno, (Varian).

Férulas de grafito, (Varian).

Microjeringas, (Halmilton, Co.).

Nitrógeno de alta pureza, (Industrias AGA).

Columnas cromatográficas preparadas al:

- a) 10% OV-101/chromosorb W-Hp 80/100.
- b) 3% OV-225/chromosorb W-Hp 80/100.
- c) 4% OV-101 + 6% OV-210/chromsorb W-Hp 80/100.

E) EQUIPO AUXILIAR.

Refrigerador, (Marca Kelvinator).

Rotavapor-R, (Brinkmann Instruments).

Estufa, (GCA- Corporation, Precision Scientific Group).

Vibrador ultrasónico, (Bransonic-32 Instrument Co.).

Balanza analitica, (Mettler H542).

Material de vidrio, (Merck).

Columnas de vidrio, (Kimas).

2.- INDICACIONES GENERALES.

a) ACTIVACION DE LOS ADSORBENTES.

La activación se efectua calentando el adsorbente entre 100 y 300°C para eliminar el exceso de humedad y dejar los grupos hidroxilos de la superficie del adsorbente libres o formando puentes de hidrógeno, asi como para exponer diversos sitios electropositivos y electronegativos en la superficie.

Mediante la interacción de dichos grupos con cada uno de los componentes de la muestra, se efectúa una separación selectva de estos (34, 59).

B) PREPARACION DE LAS SOLUCIONES ESTANDAR DE PLAGUICIDA.

Se parte de los estandares en concentración de 1×10^{-5} g/ml. Se añade - 1ml de unestandar de concentración 1×10^{-5} g/ml en un matraz volumétrico de - 10 ml y se afora con n-hexano, obteniendose una concentración final de 1×10^{-6} g/ml.

Para la preparación de mezclas deestándares de plaguicidas. Se parte de estandares en concentración de 1×10^{-6} g/ml en un matraz volumétrico de 25 ml y se aforacon n-hexano, obteniendose una concentración final de 4×10^{-8} g/ml. Estas se utilizan como estándares para el análisis porcromatografía gas-líquido.

En estas concentraciones, los cromatogramas de las soluciones estandar deben tener picos definidos y de una altura tal que permita al análisis tanto cualitativo como cuantitativo. Si se cuenta con un procesador electrónico de - datos, esto se facilita en gran medida, también es importante conocer el tiempo de retención de cada uno de los estandares, para la preparación de mezclas de soluciones estandar. En latabla 6 se muesta la composición de dichas mez-clas.

C) PURIFICACION DE LOS DISOLVENTES.

Los disolventes se purifican por doble destilación en material de vi--- drio.

El agua destilada se purifico por extracción sucesiva con disolventes orgánicos, de pureza " nanogrado", de polaridad creciente.

Después de purificados, los disolventes deben pasar la prueba de $conce\underline{n}$ tración.

Se considera que el disolvente pasa la prueba, si el cromatograma de - concentrado no presenta picos que interfieran con el análisis de plaguicidas - por cromatografía gas-líquido. En este caso se le considera de "grado plaguicida" o "nanogrado" (11, 22, 40).

D) LIMPIEZA DEL MATERIAL.

Todo el material de vidrio se sumerge completamente en una solución a-cuosa de extran. Aumentando la temperatura del baño, se acelera considerablemente el proceso de limpieza, especialmente si se hierve brevemente. La duración del proceso de limpieza depende del grado de suciedad y ocila entre 2 y 24 horas.

Inmediatamente después de sacar del baño, enjuagar con agua corriente y despues con agua destilada. Se seca al aire o en la estufa y se cubre con papel aluminio.

Antes de ser utilizado se lava dos veces con acetona y hexano "grado - plaguicida" y, al final del análisis, se enjuaga siempre con acetona.

E) ACTIVACION Y DESACTIVACION DEL FLORISIL.

El silicato de magnesio (florisil) 60-100 mesh; después de adquirido, - ponerlo en el horno a 180-200°C y conservarlo en la estufa a 130°C.

Silicato de magnesio activado: tomar el florisil previamente preparado.

Florisil desactivado: introducir en un frasco 100g de florisil activado y después de que se haya enfiado, verter 5 ml de agua destilada; homogenizar.

No se puede utilizar hasta el día siguiente, y como mas tarde al cabo - de tres días después de la preparación. Volver a secar a 130ºC el producto no utilizado (53).

3.- METODOLOGIA

A) MUESTREO.

El muestreo se llevó a cabo cada 15 días, en el periodo de marzo de -1986 a abril de 1987, 78 muestras de sedimentos, 40 muestras simple de agua --

(puntos de muestreo 1 y 5) y 13 muestras compuestas de agua (puntos de muestreo 2, 3 y 4) fueron colectadas de 5 sitios de muestreo. Las muestras de sedimento fueron colectadas por medio de una draga Petersen. El peso seco fue determinado por calentamiento de sub-muestras de sedimento a 105ºC por 4 Hrs.

Las localizaciones de los sitios de muestreo se indican con números en el plano No. 1.

B) CONSERVACION DE LAS MUESTRAS.

Para el transporte de las muestra de agua y sedimento se usaron bote---llas de vidrio de color ambar con tapa cubierta de teflon.

estas se lavaron previamente con agua corriente y con una solución acuosa de extran y se enjuagaron con agua destilada, acetona y hexano.

Las muestras fueron transportadas a laboratorio de DIFOIN-ITSON a bajas temperaturas.

Hasta el momento de su extración, las muestras se conservaron en refrigeración a 0 ± 2 °C. Después de la extracción, y en el transcurso del análisis, los extractos se mantuvieron en el congelador a - 5 C.

C) METODOS DE EXTRACION DE PLAGUICIDAS.

METODO EPA (AGENCIA PARA LA PROTECCION DEL MEDIO AMBIENTE) PARA EX--TRACCION DE PLAGUICIDAS EN AGUAS.

Tomar medio litro de muestra y poner en un embudo de separación de 1 lt. Adicionar 30ml de mezcla éter etilico en hexano al 6% agitar vigorosamente durante 2 min. Dejar reposar las fase y recuperar la fase eterea (superior) en un vaso de precipitado de 250 ml. A la fase acuosa (inferior) se pasa otra - vez al embudo de 1 lt. y se extrae con otra porción de 30 ml. de mezcla eter/hexano al 6% se agita vigurosamente 2 min. se dejaseparar y este extracto eteros e combina con el extracto anterior y la fase acuosa se vuelve a extraer - con éter/hexano al 6%.

A la fase acuosa se le hace las mismas extracciones usando mezcla de éter etílico en hexano al 15 % (3 veces) y se repite la operación con mezcla de éter/hexano al 50% (3 veces) dependiendo de los plaguicidas que se este aná lisando.

Se recibe todos los filtrados (fase eterea) en el vaso de precipitado y se le agrega unos gramos de Na₂SO4 anhídro, después el filtrado se recibe en - un matraz bola de boca esmerilada, se evapora en el rotavapor y el concentrado (5 ml. aforado) se inyecta l mcl. al cromatógrafo de gases. Si es necesario - el extracto se purifica por cromatografía en columna.

METODO PROPUESTO PARA LA EXTRACCION DE PLAGUICIDA EN SEDIMENTO (42).

- Colocar 50 grs. de muestra húmeda en un vaso de precipitado de 250
 m1.
- 2.- Añadir 200 ml. de acetona y colocar el vaso de precipitado en un vibrador ultrasónico u otro aparato adecuado para agitación durante 30 min.
- 3.- Filtrar, añadir en volúmen igual de agua destilada al filtrado y extraer con hexano usando la mitad del volúmen de agua añadida.
- 4.- Al filtrado se le agrega unos gramos de sulfato de sodio anhídro, y se pasa a un matraz bola de boca esmerilada.
- 5.- Después se concentra el filtrado en el rotavapor aproximadamente 10 ml.
- 6.- El extracto se purifica por cromatografía en columna.
- 7.- El concentrado se afora a 5 ml., se toma un microlitro y se invecta al cromatógrafo de gases.

D) PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS

se purifica el extracto bruto haciéndolo pasar por florisil según el - procedimiento siguiente:

En una columna cromatográfica de 2 cm. de diametro interior provista de una llave de teflon y una capa de fibra de vidrio en el fondo, introducir suce sivamente sulfato de sodio anhidro hasta una altura de 2.5 cm., 10 grs. de flo risil desactivado y después de nuevo sulfato de sodio anhidro en una capa de -

2.5 cm. Lavar la columna con 50 ml. de n-hexano y 20 ml. de cada una de las -mezclas eluyentes de éter/hexano al 6%, 15% y 50% respectivamente y descartar los lavados. Verter a continuación el extracto concentrado a 10 ml. El—uir a un caudal de 2 a 3 ml/min., utilizando volúmenes de 50 ml. de n-hexano, 50 ml. de cada una de las mezclas eluyentes de eter/hexano al 6%, 15% y 50% -respectivamente y al final agregar 50 ml. de n-hexano. Recibir el eluato en -unmatraz de boca esmerillada de 500 ml. y concentrar en un rotavapor a 35°C haciendo vacio, hasta un volúmen aproximado de 5 ml. Transferir cuantitativamente este concentrado a un matraz de aforación de 5 ml. y aforar con hexano. Se toma 1 mcl. y se inyecta al cromatógrafo de gases (53).

E) ANALISIS POR CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO.

Se efectuaron dos tipos de análisis cualitativo y cuantitativo. En la tabla 7 se muestran las fases estacionarias empleadas y sus cond<u>i</u>

i) ANALISIS CUAŁITATIVOS O PRELIMINAR.

La identificación preliminar se hizo por comparación de los tiempos de retención de los picos en el cromatograma de cada extracto con los tiempos de retención de los picos en cada mezcla estandar. Auxiliandonos en un procesador de datos Varian CDS 111 para obtener las areas bajo los picos y los tiempos de retención de cada uno de ellos. En las figuras 4, 5 y 6 se muestran algunos cromatogramas característicos.

ii) ANALISIS CUANTITATIVO.

ciones de operación.

Una vez que se tiene el analisis preliminar se procede a cuantificar ca da uno de los plaguicidas. La cuantificación se efectua en una columna de diferente polaridad a la empleada para el análisis preliminar. Así, simultaneamen te, se confirma la identidad por método de multicolumna (32, 58).

La cuantificación se hace relacionando las áreas de los picos de las - muestras con las áreas de los picos de las soluciones estandar, con la siguien te formula.

 $\mu_g/m1 = PPM = hm/he \times Ve/Vim \times Ce \times Va/Vpm \times Am/Ae$

en la cual:

hm = altura o área del pico de la muestra, cm. o u.a.

he = altura o área del pico del estandard, cm. o u.a.

Ve = volúmen inyectado del estandard, mcl.

Vim = volúmen inyectado de la muestra, mc..

Ce = concentración del estandard inyectado (g/ml)

Va = volúmen de aforo del extracto de la muestra, ml.

Vpm = volúmen o peso inicial de la muestra, g o ml.

Am = atenuación del amplificador en la muestra.

Ae = atenuación del amplificador en el estandard.

 10^9 = constante para transformar g/ml a Mg/1.

 10^6 = constante para transformar g/g a μ g/g.

u.a. = unidades arbitrarias.

iii) PRUEBAS DE CONFIRMACION

Puede ocurrir que en los cromatogramas aparezcan picos de una o más com puestos naturales que hayan sido coextraidos de las muestras simultáneamente - con los plaguicidas, y que estos compuestos puedan interferir o superponerse - con el pico de algún plaguicida, es decir, que presenten tiempos de retención similares o iguales.

También puede suceder que uno o más plaguicidas tengan el mismo tiempo de retención en una columna en particular.

Para asegurar que la identidad asignada en el análisis preliminar es la correcta, se deben usar por lo menos dos columnas con fases de polaridad diferente en ambas columnas, pero estos tiempos deben coincidir, en cada caso con los de los estandares respectivos.

Como ya se indicó en este trabajo la confirmación por multicolumna se - efectuó simultáneamente con la cuantificación de las muestras y se hizo en for ma rutinaria para todos los plaguicidas y en todos los extractos.

La presencia de un plaguicida determinado se descarto si la confirma---ción por multicolumna fue negativa (52, 58).

Además del análisis cualitativo y cuantitativo ya descritos, se efectuaron tres análisis más con cada serie estos fueron:

- e) ANALISIS EN BLANCO
- ee) ANALISIS DE RECUPERACION
- eee) ANALISIS POR DUPLICADO

e) ANALISIS EN BLANCO.

Con él se demuestra que los residuos encontrados se obtuvieron a partir de las muestras y que no se tratan de impurezas que provengan de solventes, - reactivos o material del ambiente.

ee) ANALISIS DE RECUPERACION.

Con objeto de conocer la eficiencia de los métodos de extración, purificación y cuantificación que se habían seleccionado, previamente al estudio se efectuaron análisis de recuperación de residuos con muestras a las que se les agregaron lindano y paratión metilico a una concentración de 1×10^{-6} g/ml.

La recuperación promedio de las muestras de agua fue de 86.4 y para las muestras de sedimento fue de 85.2%.

eee) ANALISIS POR DUPLICADO.

En cada serie de cinco muestras se eligió una al azar y se analizó por duplicado para confirmar la reproducibilidad de los resultados.

CAPITULO VII

RESULTADOS Y DISCUSION

Tomando en consideración los resultados que se han descrito y sabiendo que algunos plaguicidas, especialmente los organoclorados, son extremadamente estables, ya que pueden resistir la degradación biológica y química en el ambiente acuático persisstiendo en el largos periodos de tiempo (57, 68). Así, los organismos acuáticos pueden acumular estos residuos tóxicos por absorción del agua o consumiendo organismos contaminados. Ocasionando efectos tóxicos ya que son muy suceptibles a bajas concentraciones de plaguicidas, manifestandose en unos casos, como una marca disminución del crecimiento y/o reprodución y, - en otros, como tasas de mortalidad muy elevadas (44, 46).

De los resultados de este estudio se discute lo siguiente :

Como se puede observar en la tabla 8 y 9, en la cual se muestran los re sultados del análisis cualitativo de residuos de plaguicidas organoclorados, - organofosforados, en ella se se indican con una cruz los plaguicidas que se en contraron en cada muesta. En las muestras de agua una cruz rodeada por un :-- circulo y un cuadro, indica aquellos cuyo niveles de concentración excedieron a los recomendados por la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) y por la Agencia Federal para el Control de la Contaminación del Agua (FWPCA) de los Estados Unidos respectivamente, para aguas estuarinas o lagos, los plaguicidas organoclorados, organofosforados y metabolitos que se encontraron con mayor frecuencia en muestras de agua y sedimentos fueron respectivamente, en - el orden que se indica (4, 6); (Tabla 10).

AGUA:

Delta-BHC> p,p' -DDE> lindano > paratión metilico > epóxido de heptacloro > heptacloro > DDT > dieldrín > aldrín > endrín.

SEDIMENTO:

P,P' -DDE > delta-BHC > lindano > paratión metilico > alfa-BHC > dieldrin > -

epóxido de heptacloro > endrín > DDT > aldrín > heptacloro.

De los cinco plaguicidas organofosforados que se investigaron solo se - encontró el paratión metílico, siendo precisamente el insecticida que más se - emplea en los cultivos del sur de Sonora, ver tabla 3.

De tal manera, que para la iniciación de un programa de sondeo resulta inoperante investigar organofosforados pues su rápida dergradación los hace importante solo cuando se aplica directamente sobre los estuarios.

Es de notarse, también, que todas las muestras de agua del punto de - muestreo numero 5 (mas abierto), en ningún caso se encontró residuos de plaguicidas y tan sólo en muestras de sedimentos se identificó un plaguicida, -- siendo el delta-BHC.

Además, diferentes cooperativistas tienen en el sistema estuarino "La Atanasia -Sto. Domingo" un cultivo semi-intensivo de ostión (Crassostrea gigas) localizado en el sitio de muestreo número 4, el cual puede contaminarse y asi afectarse su comercialización, ya que el producto posiblemente no reune los requisitos de calidad, siendo este producto un peligro potencial para la salud pública a largo plazo. Por ejemplo, una ostra de 24 g. (Crassostrea virginica) filtra 48 litros de agua de mar por día para extraer su alimento, de modo que puede concentrar hasta 70,000 veces el DDT presente en el medio (46).

El analisis de las tablas 11, 12 y 14 muestran que los plaguicidas o metabolitos que se encontraron mas frecuentemente en concentraciones elevadas tanto para sedimentos como en agua fueron:

P,P' -DDE; delta-BHC; lindano.

Como puede observarse en la tabla 14, en las muestras de agua analiza—das se encontro que los siguientes compuestos sobrepasan el límite establecido por la US-EPA: aldrín en una; DDT en dos; dieldrín en dos; endrín en una y lindano en cuatro. Por la FWPCA: epóxido de heptacloro en una y lindano en una.—Por la SARH ninguna sobrepasa a los limites establecidos.

En la tabla 13 se presenta, la razón de concentración en sedimento (en base peso seco) con la concentración en el agua fue calculada para el lindano en 1200; para el p,p' -DDE en 400; delta-BHC en 700; heptacloro en 6900; paratión metilico en 8600; aldrín en 5900; dieldrín en 4200; DDT en 14300; epoxido de heptacloro en 400; y endrín en 6200.

En Holanda en el lago Ketelmeer se encontró una relación para el lindano de 1,200, similar al que se encontró en este estudio (68).

La concentración promedio de residuos de plaguicidas más elevada tanto, en sedimento como en agua correspondio al delta-BHC isómero del lindano, la - cual fue de $565.9 \, \mu_{\rm S}/\rm Kg$ en sedimento, para agua fue de $0.7621 \, \rm Kg/l$.

Es importante hacer notar que la presencia de algunos de los plaguici—das organoclorados, por ejemplo, lindano, DDT que ha sido prohibidos para em—plearse en la agricultura, (7, 8) se han encontrado en el estuario, lo cual — nos indica que aun se usan regularmente en la región del Valle del Yaqui, pues to que de haberse encontrado sólo en sedimento fuera una consecuencia de la acumulación de años atras, pero se encontro en el agua donde estos compuestos — tienen baja solubilidad.

En la tabla 15 se presenta, para su comparación, los resultados de este estudio, con los valores promedio de residuos de plaguicidas al Estero "La Ata nasia -Sto. Domingo".

De los resultados anteriores se puede afirmar que la fuente principal — de la contaminación por plaguicidas organoclorados y organofosforados en agua y sedimento en el estuario analizado en este estudio, se deriva del uso de estos compuestos en la agricultura. Debido a que arcillas, limos y detritus vegetales absorven las partículas insolubles de plaguicidas, los que, dependiendo del grado de erosión de las tierras, son acarreados por las aguas de drenaje hasta las zonas estuarinas. Una vez ahí sedimentan las partículas en función de las corrientes, densidad del agua y caracteristicas de las partículas donde pueden o no estar en contacto con los organismos. Turbulencias posterio res en lo fondos vuelven a movilizar estos productos hasta que se degradan o — son tomados por los organismos.

CAPITULO VIII

CONCLUSION

Del análisis de resultados de este estudio, se concluye:

- (1). La presencia de los residuos de los plaguicidas organoclorados y organo fosforados más comunes fue en promedio de un 53 % en agua y de un 49 % en sedimentos en el sistema estuarino "La Atanasia -Sto. Domingo" de es tado de Sonora, México, en el periodo de marzo de 1986 a abril de 1987.
- (2). En varias de las muestras de agua los niveles de concentración de los plaguicidas organoclorados encontrados excedieron a los límites recomendados para la conservación de la vida acuática y silvestre por EPA y la FWPCA de Estados Unidos.
- (3). En la mayoría de las muestras de agua estos residuos se encontraron en concentraciones promedios muy similares a las correspondientes a las bahías del sur de Sonora. Tan sólo la concentración promedio del lindano en el estero "La Atanasia -Sto. Domingo" fue de 10 a 90 veces superior a los estudios realizados en las dos bahías.
- (4). La mayor concentración de residuos de plaguicidas se encontran en.sedimentos que van desde 400 a 1400 veces superior a las obtenidas en agua.
- (5). La concentración promedio de Aldrín, DDT, Dieldrín, Endrín y Lindano fue superior a la máxima concentración permisible por US-EPA.
- (6). Entre los residuos de plagucidas organoclorados que se encontraron más frecuentemente en concentraciones altas estan, precisamente, aquellos cuyo uso se ha restringido por ley, o ha sido suspendido o cancelado en otros países, debido a su alto potencial para ocasionar daño al hombre y al medio ambiente, por ejemplo; lindano, dieldrín etc. (7, 36).
- (7). Algunos de los compuestos organoclorados encontrados en agua y sedimen-

to son biocumulados en el tejido graso de los organismos acuáticos a - través del proceso llamado "biomagnificación", conviertiendose de esta manera en un peligro potencial para la salud pública.

(8). Además, los resultados de este trabajo indican que el uso de plaguici-das organoclorados, prohibidos en otros países aun se siguen usando en
el Valle del Yaqui, por lo tanto, es necesario una reglamentación ade-cuada y un sistema de vigilancia eficiente que garanticen al consumidor
que los productos que ingiere no contienen residuos toxicos.

CAPITULO IX

RECOMENDACIONES

A manera de recomendaciones deberan considerarse los siguientes aspec—tos:

- Llevar a cabo estudios en muestras de organismos acuáticos (bioindicadores) para tener una idea de los niveles de concentración de residuos de plaguicidas en los organismos que habitan estas mismas zonas.
- Realizar un monitoreo de la calidad de las aguas costeras para contar con una información constante y actualizada, del grado de contaminación de estas aguas, y en especial a las cercanas a las regiones agrícolas.
- Es importante que se hagan campañas dirigidas a los diferentes secto-res de la población, informandole, reiterandole de los riesgos del uso de plaguicidas y la necesidad de un manejo cuidadoso de estos productos.
- Es indispensable la aplicación irrestricta del reglamento para la prevención y control de las aguas y de la participación conjunta de Instituciones para la Salud, centros de investigación de la región, secretaria de Desarrollo Urbano y Ecologia (SEDUE), Secretaria de Agricultura y Recursos Hidrualicos (SARH), Secretaria de Marina etc.
- Llevar acabo estudios epidemiológicos que permitan estimar los efectos a largo plazo en el humano.
- Ampliar los estudios toxicológicos para generar mayor información, para así cubrir los muchos aspectos que aún no se han investigado, ya que los da tos obtenidos hasta el momento son insuficientes.

CAPITULO X

LITERATURA CONSULTADA

- Anónimo, CICTUS, 1985. "Estudio de los Niveles de Contaminación por Residuos de Plaguicidas en las Bahías del Estado de Sonora," Reporte Técnico. Centro de Investigaciones Científicas y Tecnologicas de la Universidad de Sonora.
- 2. Anónimo, CICTUS, 1975.."Estudio de la Influencia de Pesticidas en las Aguas Estuarinas y Fauna Marina de Bahías de Yavaros, Sonora y Determinación de Indices Letales de Pesticidas en Panaues californiensis," Reporte Técnico, Centro de Investigaciones y Tecnológicas de la Universidad de Sonora.
- 3. Anónimo, DIFOIN ITSON, 1987. "Evaluación de Impacto Ecológico de la Descarga del Colector Principal No. 1 en el Sistema Estuarino" La Atanasia Sto. Domingo" del Valle del Yaqui," (no publicado) Dirección de Fomento a la Investigación de Instituto Tecnológico de Sonora (DIFOIN ITSON).
- 4. Anónimo, EPA, 1972. "Water Quality Criteria, Environmental Agency, EPA R-73-003, 1973 (76-80-182-186) Washington, D.C., (186).
- 5. Anónimo, SARH, 1973. "Reglamento para la Preservación y Control de la Contaminación de Aguas", Diario Oficial de los Estados Unidos Mexicanos, México, D.F., 29 de marzo de 1983.
- 6. Anónimo, FWPCA, 1968. "Report of the Committee on Water Quality Criteria", Federal Water Pollution Control Administration, U.S. Departament of the Interior, Washington, D.C.
- 7. Anónimo, EPA, 1984. "Suspended, Canceled and Restricted Pesticides United States Environmental Proteccion Agency", (US-EPA) Washington D.C. 20460.

- 8. Anónimo, Acces Pesticides, Cooperative Extension Service, U.S. Departament the Agriculture, the University of Arizone. vol 11, No. 7, 9, 12, y 6, mar-1986; may-1986; ago-1986; feb-1987.
- 9. Anónimo, "Carta topográfica G12B43", CETENAL (Comision de Estudios del Territorio Nacional).
- 10. Anónimo, 1971. "Panel on Monitoring Persistent Pesticides in the Marine Environmental of the Committee Oceonography", Chlorinated Hydrocarbons in the Marine Environmental, National Academy of Sciencie, Washington, D.C.
- 11. Anónimo, 1971. "Pesticide Analytical Manual", Ed. por J. Burke, vol.1 cap. 1, U.S.H.E.W., Food and Drug Administration.
- 12. Anónimo, "Diagnóstico y Perspectivas de Desarrollo en la Región Sur de Sonora", Fondo Nacional de Estudios y Proyectos (FONEP) y Fiedeicomiso de Fomento Económico de Nacional Financiera, S.A.
- 13. Anónimo, 1984. "Guía para la Asistencia Técnica Agrícola en el Valle del Yaqui ", Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH), Centro de Investigaciones Agrícolas del Noroeste (CIANO), Cd Obregón, Sonora.
- 14. Anónimo, FAO/OMS, 1978. "Estudio FAO, Producción y Protección Vegetal de Residuos de Plaguicidas en los Alimentos ", Ginebra 6-15 Dic. 1977, FDA, Roma 1978.
- 15. Anónimo, OPS/OMS, 1985. "Guía para la Calidad del Agua Potable" Was---hington, D.C. 20037, E.U.A.(Publicación Científica No. 481), Vol. 1.
- 16. Albert, L., et al., 1980. "Plaguicidas Organoclorados en algunos Peces de Agua Dulce Comestibles", CIEA-IPN, México, D.F.
- 17. Aldeco, O.R. "Agentes de Contaminación de las Aguas ", III Simposio B<u>i</u> nacional Sobre el Medio Ambiente del Golfo de California Recursos Marinos.

- 18. Arias, V.M.C., "Examen Breve de Algunos Métodos Analíticos para la Determinación de Plaguicidas en Alimentos", Rev. Industria Alimentaria.
- 19. Bevenue, A., et al., 1972. "Organochlorine Pesticide Residues in Water, Sediment, Algae and Fish, Hawaii", 1970-1971. Pestic. Monit. J. G. 56-64.
- 20. Calabrese, A.I. and Astolfi, E. A., 1972. "Toxicología, "2a ed., Editorial Kapelusz, S.A. Buenos Aires, Argentina.
- 21. Carey, A. E., et al., 1973. "Pesticides in Soil," Pesticides Monito--ring Journal 6 (4): 369 376.
- 22. Chau, A.S.Y., 1972. "Analysis of Chlorinated Hydrocarbon Pesticide in Water and Wastewater: Methods Use in Water Quality Division Laborato---ries," Secciones 3,4, 7 y 8, Departament of the Environment, Ottowa.
- 23. Del Castillo, A.J.M., 1984. "Pesticidas, su Impacto en las Aguas Costeras y Uso en el Control de Insectos," Trabajo Presentado en la Reunion Estatal de Ecología, Organizado por la SEDUE, Delegación Sonora, CICTUS.
- Duinker, J.C., et al., 1980. "The River Varde: Processes Affecting The Behaviour of Metals and Organochlorine During Estuarine Mixing," Neth. J. Sea Res., 14, 217.
- 25. Dull, J., et al., 1980. "Toxicology," 2a. Ed. Macmillan Publishing Co. Inc. New York.
- 26. Edwards, C.A., 197. "Environmental Pollution by Pesticides," Rothams-ted Experimental Sation, Ed. Plenum Press, London.
- 27. Edwards, C.A., 1975. "Persistence Pesticides in The Environmental", CRC Press, Inc., Clevenland, Ohio, pp. 6 7.
- 28. Ernst, W., 1980. "Efects of Pesticides and Related Organic Compounds in The Sea," Helgolander Meeresunters (Ger.), 33, 301.

- 29. Faust, S.D. and Osman m. Aly, 1964." Water Pollution by Organic Pestici de Sorption and De Sorption in The Aquatic System." JJWPCF 43 (8): 1939 1747.
- 30. Fimbres, M.R. 1986. "Análisis del uso de Insecticidas por Grupos Toxicológicos en la Región Agrícola del Sur de Sonora, México Durante el Periodo 1982 1985." TESIS ITSON, Instituto Tecnológico de Sonora, Cd. Obregón, Sonora.
- 31. Giam, C.C., et al., 1972. "DDT, DDE and Polichlorinated Biphenyles in Biota from Gulf of México and Carribbean sea-1971," Pesticide Monito---ring Journal, Vol. 6 (3).
- 32. Goulden, R., et al., 1963. "Improvement of Indetification in The Gas Liquid Chromatographic Analysis of Agricultural Sample for Residues of Some Chlorinated Pesticides," Analyst, 88, 941-988
- 33. Hern, S.C., et al., 1979. "Pesticides and Polychlorinated Biphenyles in The Atchafalaya Basin Louisiana," PB 80 144835, U.S. Dept. Commerce, NTIS, Springfield, Va.
- 34. Hernandez, R., et al., 1961. "Standarization of Silicic Acid for Chromatography," Anal. Chem., 33, (3), 370 373.
- 35. H. Stephen, et al., 1976. "Environmental Chemistry: Air an Water Pollution," 2a. Ed. Weber State.
- 36. Huang, Ju-Chang, 1971. "Efect of Select Factors on Pesticide in The -- Aquatic System," JWPCF, 43 (8): 1739 1747.
- 37. Hurley, J.T., 1974. "Pesticide Analysis in Water", JAWWA, 66 (1): 27 31.
- 38. Huston, D.H., 1981. "The Metobolism of Insecticides in Man" In: Pro--gress in Pesticides Biochemistry, eds. John Wiley and Sons, Chichester.

- 39. Jara, F., 1985. "Clasificación de los plaguicidas," curso de orienta-ción para el buen uso y manejo de plaguicidas, AMIPFAC, pp. 51 60.
- 40. Junk, G.A., et al., 1974. "Use of Macroreticular Resins in The Analy-sis of Water for Trace Organic COntaminants." J. Chrom., 99 745 762.
- 41. Klimmer, O.R., 1967. "Toxicología, Sintomatología y Terapia," la. ed. Oikos-Tam, S.A., Barcelona España.
- 42. Kuchar, E.J. and Hagstrom, R.A., 1969. "Determination of Terraclor (Pentachloronitrobenzene) and Terrazole (5 Ethoxy 3 Trichloromethyl 1, 2, 3 Thiadiazole) in Soil," Chemicals Division, Central Analytical Dept., Olim Corporation, 275 Winches ter Avenue, New Haven, Connecticut.
- 43. Martínez, M.M.A., 1985. "Los Plaguicidas y el Medio Ambiente," Curso de Orientación para el Buen Uso y Manejo de los Plaguicidas, Asociación Mexicana de la Industria y Fertilizantes, A.C. (AMIPFAC), pp. 349 370.
- 44. Matsumara, F., 1975 "Toxicology of PESTICIDES," Cap. 1, Plenum Press, New York.
- 44. Narro, R.R.G., 1980. "El Uso de Plaguicidas en al Agricultura Mexicana" Ed. CONACyT, pp. 27 39.
- 46. Peres, J.M., et al., 1980. "La Polución de las Aguas Marinas," Ediciones Omega, S.A., Barcelona.
- 47. Perez, C.J.R., 1978. "La Bioconcentración de Plaguicidas y su Impacto Sobre Algunos Sectores de la Producción," Primer COngreso Nacional de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. Guadalajara, Jal. SMISSC Vol. II, pp. 682 702.
- 48. Preston, S.T. and Pankratz, 1981. "A Guide to the Analysis of Pesticides By Gas Chromatography" 3rd. Ed. Publisshed By Polyscience Corporation.

- 49. Ochoa, A. G., y Fimbres P.M.T., 1984. "Evaluación de Temperatura Salinidad y Crecimiento del Ostión Japones (Crassostre gigas) en una Laguna Costera del Estado de Sonora, México," Ciencias Marinas, Vol. 10 (3), pp. 7 - 16.
- 50. Ramírez, N.G. 1979. "Diagnóstico Morfológico y Citoquímico de la Leuce mia Aguda," Tesis Profesional, Químico Bacteríologo Parasitólogo, IPN.
- 51. Rendon, B.D.L., 1987. "Incidencia de Leucemia en Pediatria por: Sexo, Edad, Tipo, Medio Socio-Económico, Mortalidad y su relación con Plaguicidas, en los Valles de: Guaymas, Yaqui y Mayo", Tesis de Postgrado, -- Fac. de Medicina de UNAM, H.G. de la Zona No. 1, Cd. Obregón, Sonora. (IMSS).
- 52. Robinson, J. and Richardson, A., 1963. "The Separation of Chlorinated Insecticides and Related Compounds," Chem. Ind., 1460 1462.
- 53. Rodier, M. et. al. "Análisis de las Aguas," Ediciones Omega, S.A., Casa nova, pp. 377 392.
- 54. Rodríguez, P.J., et al., 1985. "Registro Regional de Tumores Malignos para el Sur de Sonora", Rev. Med. IMSS, 23 393.
- 55. Rosales-Hoz, M.T.L. y Alvarez-León R., 1979. "Niveles Actuales de Hidrocarburos Organoclorados en Sedimentos de Lagunas Costeras del Golfo de México," An. Centro Cienc. del Mar y Limnol. Nal. Auton. México, 6 (2): 1 6.
- 56. Sawyer, C.N., and P.L. Mc CARTY, 1978. "Chemisty for Environmental Engineering, Mc. Graw-Hill Boock Co., pp. 158 162.
- 57. Sharom, M.S., et al. "Persistencie of Insecticides in Water," Wate Reserch, 14 (8): 1089 1093.
- 58. Simmons, H.J. and Tatton, J.O.G., 1967. "Improved Gas Chromatographic Systems for Determining Organochlorine Pesticides Residues in Wildlife,

- J. Chrom. 27, 253 255.
- 59. Snyder, L.R., 1968. "Principles of Adsorption Chromatography," Chrom. Science Series, 3. pp. 163 171. Marcel Dekker, Inc., New York.
- 60. Suzuki, M.Y. Yamamoto, 1973. "Multiple Organochlorine Pesticide Residues in Japan," Bull. Env. Contam. & Toxicol. 10 (3): 145 150.
- 61. Tanabe, S., and Tatsukawa, R., 1980. "Chlorinated Hydrocarbons in The North Pacific and Indian Oceans," J. Oceanogr. Soc. JPN 36, 217.
- 62. Tomas, J. O' shea, et al., 1976. "Organochlorine Pollutantes in Small Ceteceans," Pesticides Monitoring Journal, Vol. 14 (2).
- 63. Vasquez, G.F. y Fernandez G., 1987 " Evaluación del Problema de la Contaminación en Zonas Costeras," Fac. de Igeniería, División de Estudios de Postgrado, UNAM, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.
- 64. Vejar, S.A.V., 1986. "Presencia de Plaguicidas en Zonas Costeras del Sir de Sonora," TESIS-ITSON, Instituto Tecnológico de Sonora, Cd. Obregón, Sonora.
- 65. Young, G.D.R., et al., 1979. "Sediments as Source of DDT and PCB's," Mar Pollut Bul. Vol. 8., No. 11.
- 66. Ware, W.G., 1978. "The Pesticide Book," W.F. Freeman and Company. San Francisco, California, USA.
- 67. Weber, J.B., 1972. "Interaction of Organic Pesticides with Particulate Matter in Aquatic and Soil Systems," In: Goulf R.F. (ed) Advances in Chemistry Series 111: 55 120.
- 68. Wegman, R.C.C., and Hofstee, A.W., 1982. "Determination of Organochlorines in River Sediment By Capilary Gas Chromatography," Water Res. Vol. 16, pp. 1265 1272.

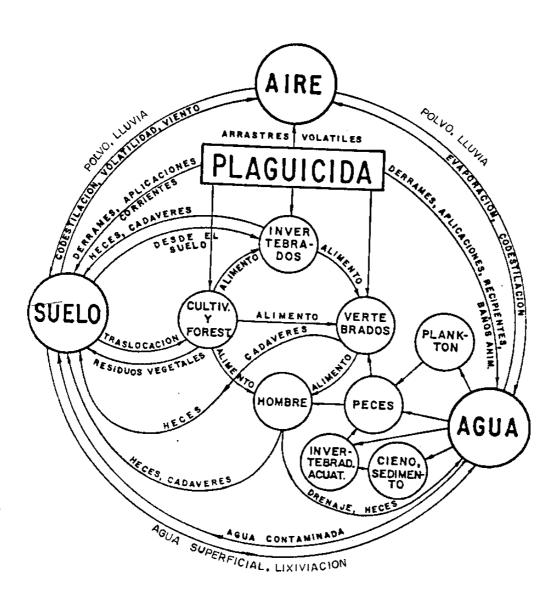
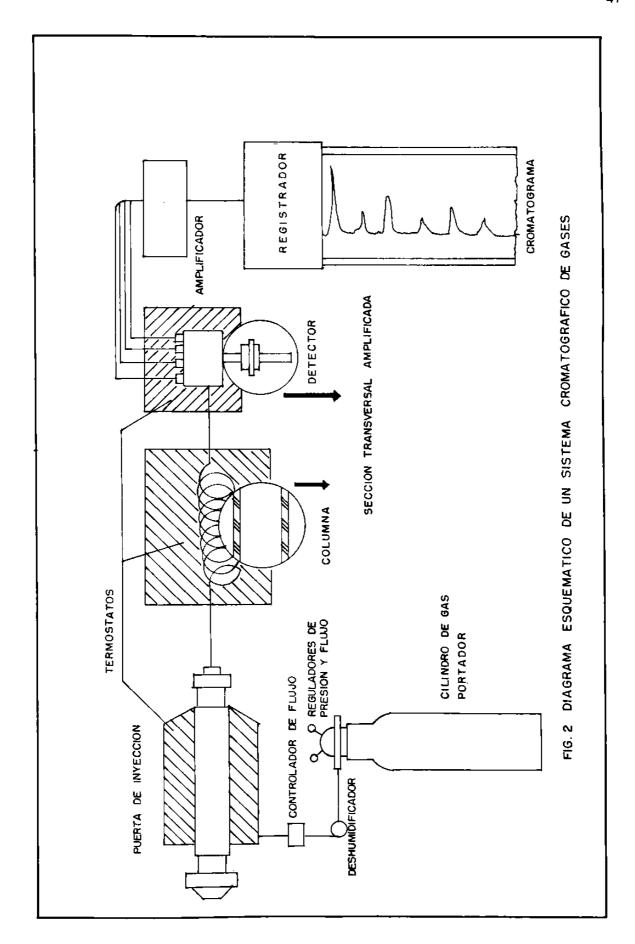


FIG. 1 MOVIMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE



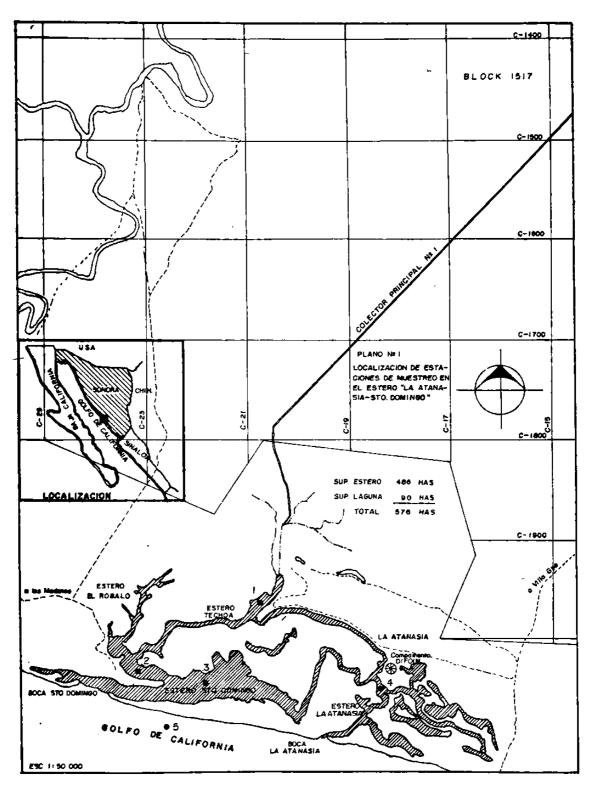
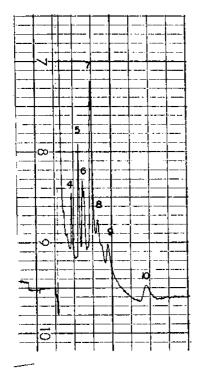


FIG. 3

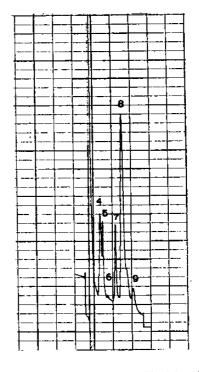
FIG. 4 ANALISIS CUALITATIVO: IDENTIDAD DE LOS PICOS (A)



CROMATOGRAMA DE LA SOLUCION ES-TANDAR B.

| PK | | TIME | AREA |
|---------|------------|--------------|---------------------|
| 1 2P | | 0.51 0.57 | 4127939 12563132 |
| 3P | | 1.09 | 782964 |
| 4P | x - BHC | 1.91 | 1215901 |
| 5P | LINDANO | 2.66 | 1629366 |
| 6P | HEPTACLORO | 3.24 | 1146054 |
| 7P | ALDRIN | 3.99 | 4217610 |
| 8P | | 4.66 | 990686 |
| 9p | DIELDRIN | 5.72 | 2220576 |
| 10F | TOO v | 9.67 | 560752 |
| | | TOTAL | 29454980 |

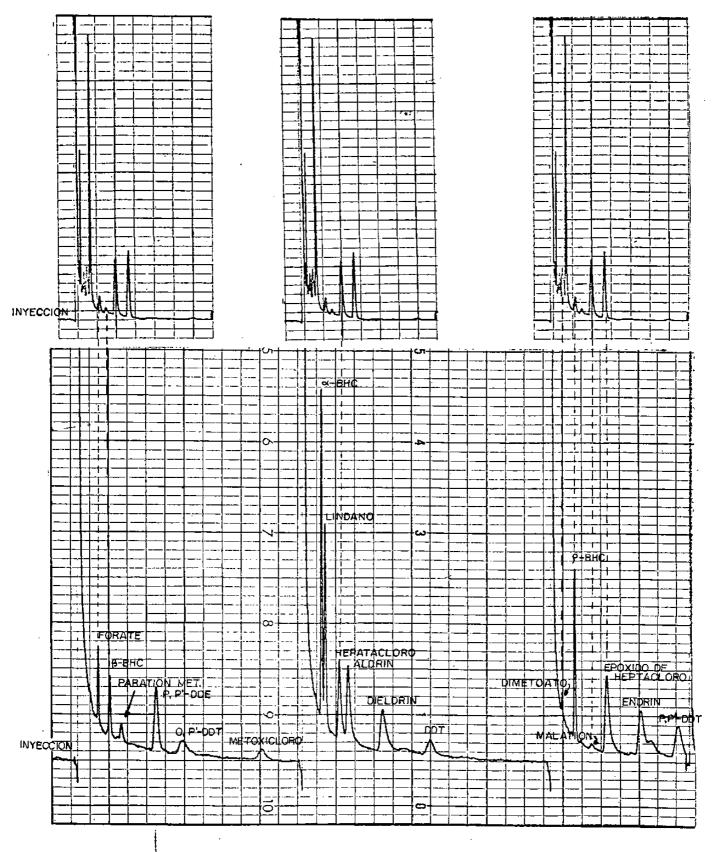
DATOS DEL CROMATOGRAMA DE LA SOLU DATOS DEL CROMATOGRAMA DE LA MUES CION ESTANDAR B. DATOS DEL CROMATOGRAMA DE LA MUES TRA \$3 - 18 AGOSTO 1986. CION ESTANDAR B.



CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA 53 - 18 AGOSTO 1986.

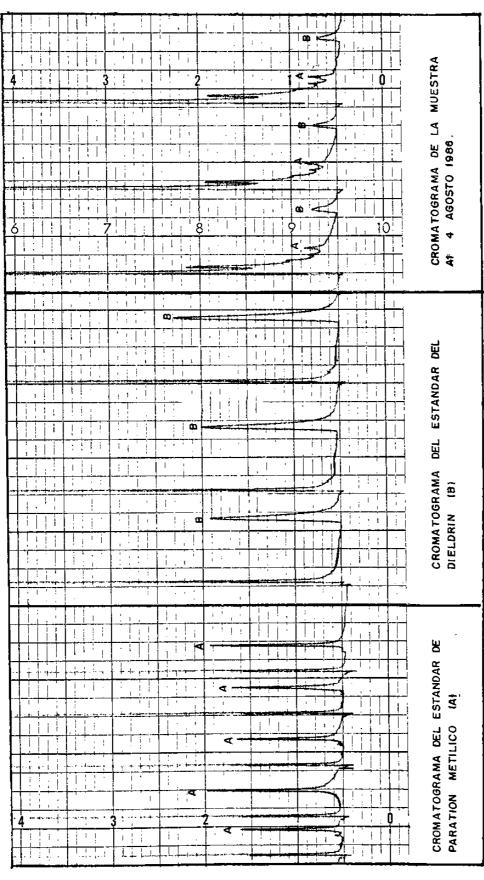
| PK | | TIME | AREA |
|------------|------------|--------|----------|
| 1 | | 0.58 | 12144186 |
| 2P | | 1.10 | 6538 |
| 3P | | 1.46 | 179300 |
| 4P | | 1.62 | 1684974 |
| 5P | a − BHC | 1.90 | 1047778 |
| бΡ | | 2.52 | 28866 |
| 7 P | HEPTACLORO | 3.24 | 1379861 |
| 8P | ALDRIN | 3.98 | 7167560 |
| 9P | | 5.09 | 765858 |
| | , | mama r | 24404921 |
| | | TOTAL | 24404921 |

CONDICIONES DE OPERACION: OV-101 AL 10%/CHROMOSORB W-HP (80/100) Tc=185; Ti=230; Td=250; Vg=0.25 cm/min; FN₂=30 m/min; ATE. 128



CROMATOGRAMA SUPERIOR; MUESTRA S1 26 MAY 86 POR TRIPLICADO, COMPARADA CON LOS CROMATOGRAMAS DE TRES MEZCLAS DIFERENTES DE ESTANDARES.

1020091178



TRIPLICADO

PLAGUICIDAS POR

B

CUANTIFICACION

9

FIG.

OV-101 10 % / CHROMOSORB W-HP (80/100), Tc= 225; Ti = 230; Td = 290; Vg= 0.25 cm/min FN2=30 m/min; Ate 256. CONDICIONES DE OPERACION:

| | - | | |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| CULTIVOS | FECHA DE SIEMBRA | FECHA DE COSECHA | FECHA DE RIEGOS |
| Trigo | 11 de noviembre a 10 de enero | 15 de abril a 31 de mayo | 11 de noviembre a 10 de marzo |
| Cártamo | 21 de noviembre a 31 de enero | 1 de junio a 30 de junio | 21 de noviembre a 11 de abril |
| Cevada | 1 de noviembre a 31 diciembre | 15 de abril a 15 de mayo | l de noviembre a 18 de abril |
| Linaza | 15 de noviembre a 10 de enero | 1 de junio a 30 de junio | 15 de noviembre a 30 de abril |
| Alfalfa | 1 de octubre a 31 diciembre | 15 de febrero a 10 de julio | l de octubre a 27 de junio |
| Algodón | 20 de enero a 31 de marzo | l de agosto a 30 de septiembre | 20 de enero a 31 de julio |
| Sorgo (primavera) | 15 de febrero a 31 de marzo | l de junio a 15 de julio | l de febrero a 31 de mayo |
| Ajonjoli (primavera) 22 |) 22 de marzo a 15 de junio | 1 de septiembre a 15 de octubre | e 22 de marzo a 25 de julio |
| Maíz (primavera) | l de marzo a 31 de marzo | 15 de julio a 15 de agosto | l de marzo a 5 de julio |
| Soya | 15 de abril a 15 de junio | 10 de octubre a 15 de noviembre | l de abril a 30 de septiembre |
| Maíz (verano) | 28 de julio a 30 de septiembre | 15 de enero a 15 de febrero | 28 de julio a 5 de enero |
| Ajonjol1 (verano) | 16 de mayo a 10 de agosto | 1 de octubre a 30 de octubre | 16 de mayo a 30 de septiembre |
| Sorgo (verano) | 25 de mayo a 15 de agosto | 15 de octubre a 15 de noviembre | 25 de mayo a 22 de septiembre |
| Frutales | 5 de octubre a 15 de mayo | l de julio a 30 de septiembre | 5 de octubre a 14 de agosto |
| Varios (invierno) | | | |
| Garbanzo | 15 de noviembre a 15 diciembre | l de abril a 15 de mayo | 20 de noviembre a 31 de marzo 🖔 |
| FUENTE: (CICTUS, 197 | 1975; CICTUS, 1985). | | |

Cantidad de ingrediente activo en kilogramos por cada tipo de insecticida en el sur de Sonora de 1982 a 1985. TABLA 2.

| Isecticida | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 |
|------------------|------------|------------|------------|------------|
| Organoclorados | 18,556.78 | 30,438.80 | 49,517.16 | 18,716.50 |
| Organofosforados | 287,896.22 | 255,248.70 | 237.390.61 | 258,942.00 |
| Carbamatos | 43,254.00 | 73,708.50 | 84,175.46 | 126,936.16 |
| Piretroides | 1,954.20 | 5,253.60 | 9,707.10 | 11,465.39 |
| | | | | - |
| I.A.* TOTAL | 351,661.20 | 364,649.60 | 380,790.33 | 416,060.05 |
| | | | | |

FUENTE: Semillas del Pacífico y Fertilizantes Mexicanos, Cd. Obregón, Sonora. Citado por Fimbres (1986); modificación a la tabla (por su estructura química y composición) por Mercado (1987).

* Ingrediente Activo.

TABLA 3. VOLUMEN EN LITROS O KILOGRAMOS DE PRODUCTOS COMERCIAL DE INSECTICIDAS UTILIZADOS EN LOS CULTIVOS DEL SURDE SONO-RA DURANTE EL PERIODO DE 1982 - 1985

| INSECTICIDA | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 |
|---|---|--|---|--|
| ORGANOCLORADOS | | | | |
| Endrin * Clordano * Heptacloro * Toxafeno * Endosulfan Dicofol * | 35,400 6,696 5,435 - 10,800 | 44,230 930 134 17,164 18,880 | 88,400 1,489 394 2,574 46,840 | 39,657 - 2,334 - 20,100 1,724 |
| ORGANOFOSFORADOS | | | | |
| EPN * Oxidemeton metil Profenofos * Triclorofon * Malation Metamidofos * Paration metilico * Paration etilico * Dimetoato * Forate * Foxim Monocrotofos * Acefate Gusation Clorpirifos * Fultiona Sulprofos * Ometoato Bolstagus Mevidrin | 3,600 - 1,000 2,165 25,200 44,057 134,000 70,000 19,740 - 11,525 28,000 736 16,729 44,900 - 580 19,540 1,120 25,000 | 4,433 - 2,000 - 99,231 163,650 250 18,920 9,148 12,075 3,000 1,520 21,700 35,000 7,880 6,680 2,000 | 8,350 - 500 1,850 - 87,479 166,250 - - 7,925 4,000 770 31,770 34,500 1,786 - 3,581 700 | 11,767 102 2,900 1,095 - 142,392 208,000 6,000 32,911 - 3,850 1,400 4,856 14,226 52,625 11,800 - 27,583 |
| CARBAMATOS | · | · | | |
| Methomyl * Aldicarb * Carbofuran Carbaryl * Permevin | 30,120 12,492 - 48,100 20,600 | 53,895 22,000 3,500 37,000 34,000 | 49,400 42,500 5,040 62,930 33,520 | 76,367 6,270 3,650 40,690 66,260 |
| PIRETROIDES | | | | |
| Fenvalerate * Cyflutrina Permitrina * Cypermetrina * Decamatrina * | 1,300 - - 6,103 5,200 | - - 18,150 13,744 | 1,350 - 7,565 28,192 8,840 | 662 5,404 4,172 38,260 17,572 |

FUENTE:

⁻ Semillas del pacifico y Fertilizantes Mexicanos en Cd. Obregón, Son. Citado por Fimbres (1986); Modificación a la tabla (por su estructura química y composi ción) por Mercado (1987). * Insecticidas suspendidos, cancelados o restringidos por la US - EPA

Tabla 4. Concentración de Plaguicidas en muestras de agua, sedimento y fauna marina en las Bahías del sur de Sonora.

| Plaguicidas | Bahía del Tobari | | Bahía de Yavaros | aros | | Bahía de Yavaros | Bahía de Lobos |
|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | (Abr. a Sep. 1975) | | (Jun. 74 a Jul. 75) | 11. 75) | | (1984) | (1984) |
| | SEDIMENTO | AGUA | SEDIMENTO | CAMARON | LISA | AGUA | AGUA |
| Lindano | | | 1 | ı | 1 | 8.27X10 ⁻⁶ | 1.24X10 ⁻⁶ |
| Aldrin | 3.25X10 ⁻² | $1.0 \text{X} 10^{-2}$ | 2.06×10^{-2} | 1.69×10^{-2} | 2.0×10^{-3} | 5.79X10 ⁻⁶ | 3.34X10 ⁻⁶ |
| DDT v metabolitos | , , | ı | i | ١, | 1 | 1.64×10^{-3} | 3.48X10 ⁻⁴ |
| Heptacloro | | $1.0 \text{X} 10^{-2}$ | 2.17×10^{-2} | 2.48×10^{-3} | 1.47×10^{-3} | 1.22X10 ⁻⁵ | 1.82×10^{-6} |
| Dieldrín | 16.0×10^{-2} | 5.0×10^{-2} | 2.73×10^{-2} | $4.11X10^{-2}$ | 1.50×10^{-2} | 4.91X10 ⁻⁶ | 6.37X10 ⁻⁵ |
| Endrín | | ı | ı | 1 | ı | 5.65X10 ⁻⁵ | 9.08X10 ⁻⁶ |
| Paration | ı | ı | ł | ı | ı | 2.43×10^{-5} | 5.14X10 ⁻⁵ |
| Epóxido de heptacloro | ı | $1.7 \text{X} 10^{-2}$ | 5.89X10 ⁻² | 1.30×10^{-2} | 2.21 x 10^{-3} | l | ı |
| O,P' - DDT | 11.18X10 ⁻² | $2.4X10^{-3}$ | 2.48×10^{-3} | 4.20X10 ⁻³ | | ı | ı |
| P, P' - DDD | | 1.X10 ⁻² | $2.06X10^{-3}$ | i | ı | | |
| | | | | | • | | |

Fuente : (CICTUS, 1975; CICTUS, 1985)

Camarón (Peneaus stylirrostris)

Lisa (Mugil cephallus)

Todas las concentraciones estan expresadas en $mg/1'(\mathrm{pp}\hat{\mathfrak{m}})$

TABLA 5 NOMENCLATURA Y ESTRUCTURA DE PLAGUICIDAS

NOMBRE COMUN

ESTRUCTURA

ORGANOFOSFORADOS

NOMBRE CIENTIFICO

PARATION (PARATION ETILICO)

0.0-DIETILFOSFOTIOATO DE 0-4-NITROFENILO

METILPARATION (PARATION METILICO)

0,0-DIMETILFOSFOROTIOATO DE 0-4-NITROFENILO

MALATION

O, O-DIMETILFOSFORODITIOATO
DE DIETILMERCAPTOSUCCINATO

FORATE .

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5O & \\ \hline & \\ C_2H_5O & \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} S \\ P - S - CH_2 - S - CH_2 - CH_3 \\ \end{array}$$

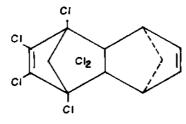
O,O-DIETILFOSFORODITIOATO
DE S-ETILTIOMETILO

DIMETOATO

0.0 - DIMETIL S-N-METIL-CARBAMOILMETIL-FOSFORO-DITIOATO.

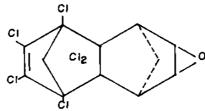
ORGA NOCLORADOS

ALDRIN



I.2.3.4, IO. IO-HEXACLORO-I.4.40,5.8.80-HEXAHIDRO-I.4-endo-exo-5.8-DIMETA-NONAFTALE NO

DIELDRIN (HEOD)



1,2,3,4,10,10-HEXACLORO-exo-6,7-EPOX1-1,4,40,5,6,7,8,80-OCTAHIDRO-1,4-endo.exo-5,8-DIMETANONAFTALENO

ENDRIN

I,2,3,4,0,10-HEXACLORO-6,7-EPOXI-I,4,4a,5,6,7,8a-OCTAHIDRO-I,4-endo, endo-5,8-DI METANONA FTALENO

CI 1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-HEPTACLORO- 30, 4, 7, 7a-**HEPTACLORO** CI+CI TETRAHIDRO-4,7-METANO-IH-INDENO `н CI ĊI ÇI CI. 1,4,5,6,7,8,8-HEPTACLORO-2,3-EPOXI-EPOXIDO DE CI + CI 2,3,30,4,7,70-HEXAHIDRO-4,7-METANO **HEPTACLORO** INDENO. CI 1 x, 2\$, 3\$, 4 x,5\$,6\$-HEXACLORO-CICLOHEXANO ¥--HCH (BCH LINDANO) 1,2,3,4,5,6, -HEXACLOROCICLOHEXANO HCH (BCH MEZCLA) (MEZCLA DE ISOMEROS) CI `cı 2,2-bis-(P-clorofenil)-1,1,1-P.P'-DDT triciorostano (DDT) 2,2-bis-(P-CLOROFENIL)-i,i-P. P'-DDE DICLORO-ETILENO. (DOE) 2,2-bis-(P-METOXIFENIL) -I,I,I **METOXICLORO** TRICLOROETANO. CI-C-CI FUENTE: - (H. STPHEN, STOKER, SPENCER L. SEAGER, 1976); (35)

- [PANKRATZ R., T. PRESTON, 1979]; (48)

TABLA 6. Composición de las mezclas de estandares.

| Mezcla A | Mezcla B | Mezcla C |
|-------------------|-------------|-----------------------|
| Forate | Aldrín | Delta-BHC |
| Beta-BHC | Dieldrín | Dimetoato |
| Paratión metílico | DDT-técnico | Epóxido de heptacloro |
| Paration | Heptacloro | Endrín |
| P, P'-DOE | Alfa-BHC | Malation |
| O,P'-DDT | Lindano | P,P'-DDT |
| Metoxicloro | | |

TABLA 7. Condiciones de operación para la cromatografía gas-líquido.

| Fase estacionaria* | 6% | Ţį | Tc | Td | Fn | Vg |
|--------------------|-------|-----|-------|-----|----|------|
| ov - 101 | 10 | 220 | 220 | 270 | 30 | 0.25 |
| 0V - 225 | 8 | 220 | 220 | 270 | 30 | 0.25 |
| 0V 101 + 0V - 210 | 9 + 7 | 220 | . 220 | 270 | 30 | 0.25 |
| | | | | | | |

 $Ti = Temperatura del inyector, ^C$

Tc = Temperatura de la columna, °C

Td = Temperatura del detector, °C

Fn = Flujo de la fase movil, m/min.

Velocidad de la carta del graficador, 0.25 cm/min.

* Como soporte inerte se uso chromosorb W-HP (80/100)

TABLA 8. Resultados del análisis cualitativo de residuos de plaguicidas en aguas en el sistema estuarino "La Atanasia-Santo Domingo".

| MUESTRA | LIN | D-BHC | PMT | HEP | ALD | EHC | DDE | DIE | END | DDT | PLAG POR | UICIDA MUESTRA |
|----------------------|----------|-------|-----|-----|----------|-----|-----|-----|-----|----------|-------------|-------------------|
| A1-13-MAY-86 | ⊕ | | | | + | | | | | | | 2 |
| A2-13-MAY-86 | | | | | ⊕ | | | | | | | 1 |
| A5-13-MAY-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| Al-27-MAY-86 | | | | | | | + | | | | | 1 |
| A2-27-MAY-26 | | | | | | | + | | | | | 1 |
| A2-10-JUN-86 | | | | | | | | ⊕ | ⊕ | | | 2 |
| A5-10-JUN-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A5-24-JUN-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-08-JUL-86 | | | + | | | | | | | | | 1 |
| A2-08-JUL-86 | | | + | | | | | | | | | 1 |
| A5-08-JUL-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-22-JUL-86 | + | | | | | | | | | | | 1 |
| A2-22-JUL-86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| A5-22-JUL-8 6 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-04-AGO-86 | + | | + | | | | | ⊕ | | | | 3 |
| A2-04=AGO-86 | + | | | | | | | | | | | 1 |
| A5-04-AGO-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A2-19-AGO-86 | | | | + | | | | | | | | 1 |
| A5-19-AGO-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-03-SEP-86 | | | | + | | | | | | | | 1 |
| A2-03-SEP-86 | | | | + | | | | | | | | 1 |
| A5-03-SEP-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-18-SEP-86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| A2-18-SEP-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A5-18-SEP-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A2-01-0CT-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-14-OCT-86 | ⊕ | | | | | | | | | | | 1 |
| A2-14-OCT-86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| A5-14-OCT-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-29-OCT-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A2-29-OCT-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-19-NOV-86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| A2-19-NOV-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| Al-10-NOV-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A2-10-DIC-86 | 3 | | | | | | | | | _ | | 1 3 |
| A1-23-DIC-86 | _ | | + | | | | + | | | 0 | | 3 |
| A2-23-DIC-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A5-23-DIC-86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-09-ENE-86 | | + | | | | | | | | ⊕ | | 2 |
| A2-09-ENE-87 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A5-09-ENE-87 | | | | | | | | | | | | 0 |
| A1-21-ENE-87 | | - | | | | | | | | | | 0 |
| A1-04-FEB-87 | | + | | | | | + | | | | | 2 1 0 1 |
| A2-04-FEB-87 | | | + | | | | | | | | | ō |
| A5-04-FEB-87 | ~ | | | | | | | | | | | 1 |
| Al-18-FEB-87 | ⊕ | | | | | | | | | | | 1 |

Continuación tabla 8.....

| MUESTRA | LIN | D-BHC | PMT | HEP | ALD | EHC | DDE | DIE | END | DDT | PLAGUICIDA POR MUESTRA |
|--------------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------------|
| - | | - | | | | | | | · | | - |
| A1-03-MAR-87 | | + | | | | | + | | | | 2 |
| A2-03-MAR-87 | | | | | | | | | | | 0 |
| Al-18-MAR-87 | | | | | | æ | + | | | | - 2 |
| A2-18-MAR-87 | | | | | | | | | | | 0 |
| Al-01-ABR-87 | | | | | | + | + | | | | 2 |
| A2-01-ABR-87 | | | | | | | | | | | 0 |

TABLA 9. RESULTADOS DEL ANALISIS CUALITATIVO DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN SEDIMENTOS EN EL SISTEMA ESTUARINO "LA ATANASIA - STO. DOMINGO".

| MUESTRA | A-BHC | LIN | D-BHC | PMT | HEP | ALD | ЕНС | DDE | DIE | END | DDT | PLAGUICIDA -POR MUESTRA |
|--------------|-------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------------|
| S1 03 MAR 86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| S2 03 MAR 86 | | | | | | | | + | | | | 1 |
| S3 03 MAR 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S2 31 MAR 86 | | | + | | + | | | | | + | | 3 |
| S3 31 MAR 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S1 15 ABR 86 | + | | | + | | | | | | | | 2 |
| S1 26 MAY 86 | | | + | | | + | | | | | | 2 |
| S2 26 MAY 86 | | | | | | | | | + | | | 1 |
| S3 26 MAY 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S1 09 JUN 86 | | | | + | | | | | | | | 1 |
| S2 09 JUN 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S3 09 JUN 86 | | | | | | | | | | + | | 1 |
| S1 23 JUN 86 | | + | | | | | | + | + | | | 3 |
| S2 23 JUN 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S3 23 JUN 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S1 08 JUL 86 | | | • | | | | | | | | | 0 |
| S2 08 JUL 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S3 08 JUL 86 | | | | + | | | | | | | | 1 |
| S4 08 JUL 86 | | | + | | | | | | | | | 1 |
| S1 22 JUL 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S2 22 JUL 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S1 03 AGO 86 | | | | | | | | + | | | | 1 |
| S2 03 AGO 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S4 03 AGO 86 | | | | | | | | | | | | - 0 |
| S2 18 AGO 86 | + | | | | | | | | | + | | 2 |
| S3 18 AGO 86 | + | | | | | | | | | | • | 1 |
| S1 02 SEP 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S2 02 SEP 86 | + | | | | | | | | | | | 1 |
| S3 02 SEP 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S4 02 SEP 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S5 02 SEP 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S1 17 SEP 86 | | | | | | | | | | | | 0 |

Tabla 9. Continuación....

| MUESTRA | A-BHC | LIN | D-BHC | PMT | HEP | ALD | EHC | DDE | DIE | END | DDT | PLAGUICIDA POR MUESTRA |
|--|-------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------------|
| S2 17 SEP 86 | | + | | | | | | | - " | | | 1 |
| S3 17 SEP 86 | | | | | | | | | | | - | 0 |
| S4 17 SEP 86 | | | | + | | | | | | | | 1 |
| S5 17 SEP 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S2 01 OCT 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S3 01 OCT 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S4 01 OCT 86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| S5 01 OCT 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S1 14 OCT 86 | | | | | | | | + | | | | 1 |
| S2 14 OCT 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S3 14 OCT 86 | | | | | | | | + | | | | 1 |
| S4 14 OCT 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S5 14 OCT 86 | | | + | | | | | | | | | 1 |
| S1 28 OCT 86 | | | | | | | | + | | | | ŧ |
| S2 28 OCT 86 S3 28 OCT 86 S4 28 OCT 86 | | | | | | | | | | | | 0 0 0 |
| S1 18 NOV 84 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S2 18 NOV 86 | | | + | | | | | | | | | 1 |
| S3 18 NOV 86 | | | | | + | | | | | | | 1 |
| S4 18 NOV 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S1 27 NOV 86 | | | + | | | | | | | | | 1 |
| S2 27 NOV 86 | | | | + | | | | | | | | 1 |
| S1 09 DIC 86 | + | + | + | | | | | | | | | 3 |
| S2 09 DIC 86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| S3 09 DIC 86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| S4 09 DIC 86 | | + | | | | | | | | | | 1 |
| S1 23 DIC 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S2 23 DIC 86 | | | | | | | | + | | | | 1 |
| S3 23 DIC 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S4 23 DIC 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S5 23 DIC 86 | | | | | | | | | | | | 0 |
| S1 08 ENE 87 | | , | | | | | | + | | | | 1 |
| S2 08 ENE 87 | | | | | | | | | | | + | 1 |
| S3 08 ENE 87 | | | | | | | | | | | | 0 |

Tabla 9. Continuación....

| MJESTRA | A-BHC | LIN | D-BHC | PMT | HEP | ALD | ЕНС | DDE | DIE | END | DDT | PLAGUICIDA FOR MUESTRA | نمور |
|--------------|-------|-----|-------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|---------------------------|------|
| | • | | | | | • | **** | | | | | | |
| S4 08 ENE 87 | | | | | | | | + | | | | 1 | |
| S5 08 ENE 87 | | | | | | | | | | | - | 0 | |
| S1 21 ENE 87 | | | | | | | | | | | | 0 | |
| S2 21 ENE 87 | | | | | | | | | | | | 0 | |
| S3 21 ENE 87 | | | | | | | | | | | | 0 | |
| S4 21 ENE 87 | | | | | | | + | | | | | 1 | |
| S1 03 FEB 87 | | | | | | | + | + | | | | . 2 | |
| S2 03 FEB 87 | | | | | | | | | | | | 0 | |
| S3 03 FEB 87 | | | | | | | | | | | + | 1 | |
| S4 03 FEB 87 | | | | | | | + | | | | | 1 | |
| S5 03 FEB 87 | | | | | | | | | | | | 0 | |

- + Plaguicida positivo identificados en cada muestra
- Concentraciones superiores a los limites establecidos por la US-EPA, (tabla 10)
- A2 Muestra compuesta de agua que corresponde a los puntos de muestreo 2, 3, y 4 (Plano 1).
- Al y A5 Muestra simple de agua que corresponde a los puntos de muestreo $1\ y\ 5$
- S1, S2, S3, S4 y S5

Muestra de sedimento que corresponden a los puntos de muestreo 1,2,3, 4 y 5 (Plano 1).

TABLA 10. Criterios de calidad de agua.

| | NIVELES PERMISIBLES, 48/1 | BLES Ag/1 | |
|-------------------------------|---------------------------|-----------|--------|
| PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS | FWPCA | SARH | US-EPA |
| Aldrín | 0.04 | 7.0 | 0.010 |
| ВНС | I | 20 | t |
| Clordano | 2.0 | 20 | 0,040 |
| DDT | 9.0 | 0.9 | 0.002 |
| Dieldrín | 0.3 | 3.0 | 0.005 |
| Endosulfan | į | 2.0 | 0.003 |
| Endrín | 0.2 | 2.0 | 0.002 |
| Heptacloro | 0.2 | 2.0 | 0.010 |
| Epóxido de heptacloro | 0.2 | ı | ı |
| Lindano | 0.2 | 2.0 | 0.020 |
| Metoxic1oro | 0.4 | 70 | 0.005 |
| TDE o DDD | ı | 30 | 900.0 |
| Toxafeno | I | 30 | 0.010 |
| | | | |

Agencia Federal para el Control de la Contaminación del Agua, E.U.A. Agencia para la Protección del Medio Ambiente, E.U.A. Secretaria de Agricultura y Recursos Hidraúlicos, Mex. FWPCA.-

EPA .-SARH .-

TABLA 11. Resultados de análisis cuantitativo de residuos de plaguicidas en agua en el sistema estuari-no "La Atanasia-Santo Domingo".

| Plaguicídas | Total de Muestras | Muestras Positivas | Concentración mínima, $\mu \mathrm{g}/1$ | Concentración Máxima, A.g/l | Concentración Promedio, Ag/l |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|--------------------------------|---------------------------------|
| Aldrín | 53 | 2 | 0.0075 | 0.0362 | 0.0392 |
| DDT | 53 | 7 | 0.0032 | 0.0145 | 0.0088 |
| Dieldrín | 53 | 2 | 0.0053 | 0.0673 | 0.0363 |
| Endrín | 53 | 1 | 0.0426 | 0.0426 | 0.0426 |
| Epóxi, hepta. | 53 | ന | 0.0068 | 0.7845 | 0.2842 |
| Heptacloro | 53 | 2 | 0.0026 | 0.0073 | 0.0050 |
| Delta-BHC | 53 | 80 | 0.0002 | 3,4610 | 0.7621 |
| Lindano | 53 | 7 | 0.0003 | 0.5685 | 0.1111 |
| P, P'-DDE | 53 | 7 | 0,0008 | 1.9642 | 0.4341 |
| Paration met. | 53 | 4 | 0.0027 | 0.0623 | 0.0194 |

TABLA 12. Resultados de análisis cuantitativo de residuos de plaguicidas en sedimento en el sistema e<u>s</u> tuarino "La Atanasia-Santo Domingo".

| Plaguicida | Total de Muestras | Muestras Positivas | Concentración Minima, μ g/1 | Concentracion Máxima, $\mu g/1$ | Concentracion Promedio, $\mu g/1$ |
|---------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Aldrín | 78 | 7 | 0.1453 | 0.3242 | 0.2348 |
| Alfa-BHC | 78 | Ŋ | 0.0021 | 0.1362 | 0.0700 |
| DDT | 78 | 7 | 0,0940 | 0.1575 | 0.1260 |
| Dieldrin | 78 | က | 0.0035 | 0.4362 | 0.1547 |
| Endrín | 78 | m | 0.0324 | 0.4735 | 0.2641 |
| Epoxi. hepta. | 78 | က | 0.0966 | 0.1507 | 0.1211 |
| Heptacloro | 78 | 2 | 0.0023 | 0.0672 | 0.0347 |
| Delta-BHC | 78 | œ | 0.0046 | 1.5140 | 0.5659 |
| Lindano | 78 | 7 | 0.0023 | 0.5685 | 0.1333 |
| P,P'-DDE | 78 | 10 | 0.0276 | 0.5964 | 0.1842 |
| Paratión met. | 78 | 5 | 0.0001 | 0.4362 | 0.1683 |

TABLA 13. Relación que guarda cada uno de los plaguicidas encontrados en agua con los plaguicidas e<u>n</u>

| TABLA 13. Kelacion que guarda cada contrados en sedimentos | TABLA 13. Kelacion que guarda caua uno de 10s piaguicidas enconciaiss en usua com 2000 de 10s piaguicidas enconciaiss en usua com 2000 de 10s en contrados en sedimentos en el sistema estuarino "La Atanasia-Santo Domingo" | .1go". |
|---|--|------------------|
| Plaguicidas | Sedimento/agua | Agua : sedimento |
| Lindano | 133.3/0.1111 = 1200 | 1:1200 |
| P,P' -DDE | 184.2/0.4341 = 400 | 1: 400 |
| Delta-BHC | 565.9/0.7621 = 700 | 1: 700 |
| Heptacloro | 34.7/0.0050 = 6900 | 1 : 6900 |
| Paratión metílico | 168.3/0.0194 = 8600 | 1:8600 |
| Aldrín | 234.8/0.0392 = 5900 | 1 : 5900 |
| Dieldrin | 154.7/0.0363 = 4200 | 1: 4200 |
| DOT | 126.0/0.0088 =14300 | 1:14300 |
| Epóxido de heptacloro | 121.1/0.2842 = 400 | 1: 400 |
| Endrin | 264.1/0.0426 = 6200 | 1:6200 |
| | | |

Sedimento en µg/kg Agua en µ.g/1

TABLA 14. Muestras con concentraciones superiores a los límites permisibles.

| Plaguicida | Total de Muestras | Muestras Positivas | Nivele Ag/1 en FWPCA | Niveles permisibles &g/1 en estuarios por: FWPCA US-EPA SARH | ibles s por: SARH | Muestras c superiores FWPCA | Muestras con concentraciones superiores al límite por; FWPCA EPA SARH | ciones or; SARH |
|---------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|--|-------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|
| Aldrín | 53 | 2 | 0.04 | 0.010 | 0,40 | ı | 1 | t |
| DDT | 53 | 2 | 09.0 | 0.002 | 9.00 | ! | 2 | 1 |
| Dieldrín | 53 | 2 | 0.30 | 0.005 | 3.00 | į | 2 | 1 |
| Endrin | 53 | П | 0.20 | 0.002 | 2.00 | i | П | ı |
| Epóxi. hepta. | 53 | 8 | 0.20 | ı | i | 1 | ı | ı |
| Heptacloro | 53 | 2 | 0.20 | 0.010 | 2.00 | ı | ı | 1 |
| Delta-BHC | 53 | ∞ | I | ı | 20.00 | i | l | I |
| Lindano | 53 | 7 | 0.20 | 0.020 | 2.00 | Н | 4 | I |
| P,P' -DDE | 53 | 7 | ı | ı | 1 | ı | ı | i |
| Paration met. | 53 | 4 | ı | 1 | I | 1 | 1 | ı |
| | | | | | | | | |

Niveles de concentración de plaguicidas en muestras de agua en el sistema estuarino "La Atanasia -Santo Somingo" y Bahías de Sonora. TABLA 15.

| Plaguicida | "La Atanasia-Sto. Domingo" | Bahía de Lobos | bahía. de Yavaros |
|------------------------|----------------------------|----------------|-------------------|
| Aldrín | 0.0392 | 0.00334 | 0.00579 |
| DDT y metabolitos | 0.3396 | 0.34800 | 1.64000 |
| Dieldrín | 0.0363 | 0.05370 | 0.00491 |
| Endrín | 0.0426 | 0.00908 | 0.05650 |
| Heptacloro | 0.0050 | 0.00182 | 0.01220 |
| Lindano | 0.1111 | 0.00124 | 0.00827 |
| Delta-BHC | 0.7621 | ı | ı |
| Hepóxido de heptacloro | 0.2842 | ſ | I |
| Paration metflico | 0.0194 | ı | - |
| | | | |

* Todas las concentraciones estan expresadas en \wedge g/1

TABLA 16. Toxicidad de plaguicidas en peces de agua fresca en condiciones estáticas (Concentraciones en mg/Kg)

| Plaguicida | Especies | Concentración letal media (LC 50) | |
|-----------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------|
| | | 24 hrs. | 96 hrs |
| DDT | Agalla azul Garganta de arcoiris | 4.2 | 16.0 2.1 |
| Aldrin | Agalla azul | 16.0 | 5.8 |
| | Garganta de arcoiris | 42.0 | 18.0 |
| Dieldrin | Agalla azul | 24.0 | 14.0 |
| | Garganta de arcoiris | 19.0 | 13.0 |
| BHC (Lindano) | Agalla azul | 100.0 | 51.0 |
| | Garganta de arcoiris | 30.0 | 22.0 |
| Heptacloro | Agalla azul | 83.0 | 13.0 |
| | Garganta de arcoiris | 15.0 | 8.0 |
| Clordano | Agalla azul | 170.0 | 77.0 |
| | Garganta de arcoiris | 20.0 | 10.0 |
| Melatión | Agalla azul | 45.0 - 120.0 | - |
| | Garganta de arcoiris | 140.0 | 55.0 |
| Metil paratión | Agalla azul Garganta de arcoiris | - | 5720.0 2750.0 |
| Diazinon | Agalla azul | 59.0 | 22.0 |
| | Garganta de arcoiris | 380.0 | 90.0 |
| Fosdrin | Agalla azul | 41.0 | 23.0 |
| | Garganta de arcoiris | 34.0 | 12.0 |
| Carbaril | Agalla azul | 3500.0 | - |
| | Garganta de arcoiris | 3950.0 | 1090 . 0 |
| Zectran | Agalla azul | - | 11220.0 |
| | Garganta de arcoiris | - | 10200.0 |
| 2, 4-D (PGBEEE) | Agalla azul | 17000.0 | 7600.0 |
| | Garganta de arcoiris | 1200.0 | 1100.0 |

Fuente: Edwards, C.A., 1973. Environmental pollutionby pesticides Ed. Plenum Press, London.

