



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONTAMINACION MARINA

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

GLORIA CABALLERO CORDERO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

ENERO 1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I CONTAMINACION POR PLAGUICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE MARINO	5
CAPITULO II CONTAMINACION POR HIDROCARBUROS EN EL MEDIO AMBIENTE MARINO	46
CAPITULO III CONTAMINACION POR METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE MARINO	86
APENDICE	
PLAGUICIDAS AUTORIZADOS PARA SU USO Y COMERCIALIZACION EN MEXICO	131
AGUAS DE RETORNO AGRICOLA	145
AGUAS PARA USO INDUSTRIAL	148
CRITERIOS ECOLOGICOS PARA LA CALIDAD DEL AGUA	152
MODELUS DE LA CALIDAD DEL AGUA	156

INTRODUCCION

La distribución de los elementos entre los seres vivos en el agua de mar y la superficie de la tierra es aproximadamente la misma; una explicación a ésto es que los seres vivos tomaron como sus constituyentes mayoritarios a aquellos elementos que se encontraban más biodisponibles a ellos (benéficos), mientras que prescindieron de aquellos compuestos que se encontraban en concentraciones traza (perjudiciales) o más aún de algunos compuestos que más tarde fueron sintetizados por el hombre. Igualmente se sabe que para gozar de buena salud es necesario ingerir una cierta cantidad de compuestos orgánicos, como proteínas y algunos compuestos inorgánicos como hierro y calcio, sin embargo el desarrollo científico e industrial pone al alcance de cualquier organismo, una gran cantidad de compuestos sintéticos totalmente desconocidos por la naturaleza que provocan condiciones fisiológicas y patológicas en los seres vivos. Actualmente existen una gran cantidad de compuestos contaminantes en el medio ambiente; el presente trabajo está básicamente enfocado a tres grupos de compuestos: los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los plagicidas y los metales pesados, compuestos que en México aún no son controlados ya sea por la falta de tecnología y técnicas de análisis para dichos compuestos o por la falta de recursos económicos.

La descarga de estas sustancias potencialmente tóxicas en cuerpos de aguas naturales y los efectos resultantes sobre los usos deseables del agua son temas de permanente interés pues han sido responsables de innumerables situaciones de impacto sobre el ecosistema acuático y la salud pública en general (Thomann, 1982). los casos más conocidos son: La presencia de metil mercurio en la Bahía de Minamata Japón (Barglud, 1971); Los derrames de crudo en las costas del Golfo de México, en Alaska, y el reciente derrame en el Golfo Pérsico en febrero de 1991. Una vez descargadas en el ambiente acuático estas sustancias están sujetas a procesos físicos, químicos biológicos y microbiológicos que definirán su concentración y destino en el medio ambiente acuático.

Estos procesos incluyen desde el transporte de los contaminantes hacia los medios acuáticos (ríos, y atmósfera), hasta los fenómenos que tienen lugar cuando el contaminante se encuentra ya en el ecosistema marino, como adsorción, volatilización, difusión, hidrólisis, fotólisis, biodegradación y bioacumulación. El comportamiento de los contaminantes en cada uno de los procesos descritos, deben tomar en cuenta las siguientes preguntas: ¿De dónde viene el contaminante? ¿Bajo qué forma química? ¿Cuál es su destino dentro del ecosistema? ¿Cuáles son los mecanismos de interacción con el sistema? ¿Cuáles son los efectos a la flora y la fauna marina? y ¿Qué implicaciones tienen estos efectos para la salud humana? Las respuestas a todas estas preguntas aún no pueden ser contestadas ya sea por la falta de leyes y reglamentos para el vertimiento de desechos o por la falta de recursos económicos para aplicar una tecnología adecuada. Se puede decir que actualmente los efectos de las sustancias nocivas en la salud humana han sido evaluados solo parcialmente. En diciembre de 1982 la Asamblea General de las Naciones Unidas adoptó la resolución de crear una lista negra mundial de productos químicos, cuyo consumo o venta hayan sido desautorizados, sin embargo es decisión de cada país, el de prohibir la fabricación o la importación de un producto tóxico, tal es el caso del DDT que mientras un país prohíbe completamente su empleo, otro país autoriza aún ciertos empleos de menor importancia, mientras que un tercer país considera indispensable este producto, este es un problema particularmente difícil en países en vías de desarrollo, que se encuentran frente a una gran expansión de comercio internacional de productos químicos, y que debido a problemas económicos y de tecnología no realizan una buena evaluación sobre la reglamentación y el control en los riesgos (para la salud y el medio ambiente) que pueden provocar el uso de ciertos productos químicos. El caso de México es un caso único a nivel mundial, pues la contaminación de los suelos por prácticas agrícolas y forestales inadecuadas, la contaminación por accidentes petroleros sumada al deterioro de la calidad del aire agraban la situación de los ecosistemas acuáticos mexicanos, convirtiendo los grandes ríos de México en drenajes industriales y municipales como por ejemplo el Río Lerma, el Río Coatzacoalcos, y el Río Panuco.

Actualmente los desechos derramados en el mar son mezclas complejas, formadas por: materia orgánica, metales pesados, grasas, detergentes y desechos industriales, una complejidad similar de desechos se puede encontrar en sitios particulares geográficos como por ejemplo un estuario industrializado que tendrá una gran variedad de vertederos y cuyas fuentes de contaminación se dividen en dos tipos: fuentes puntuales (aguas negras, desperdicios de fábricas de alimentos) y fuentes dispersas (aporte atmosférico, lluvia, nieve, erosión, combustión de materiales fósiles, emisiones industriales, emisiones de agricultura).

En países poco desarrollados principalmente América Latina y el Caribe, las aguas de desecho son vertidas directamente a los estuarios y las costas, lo que ha traído como una consecuencia el aumento de microorganismos patógenos.

Técnicamente la adición de materia orgánica enriquece el ecosistema como un fertilizante a un jardín, pero cuando la tasa de entrada sobrepasa la tasa de degradación, la materia orgánica se acumula. Se presentará entonces una intensa actividad bacteriana durante el proceso de degradación, en estas condiciones la degradación depende de la actividad bacteriana anaerobia que finalmente producirá sulfuro de hidrógeno y metano, a la vez que perjudicará la fauna y flora por sus bajos niveles de oxígeno.

Inicialmente las industrias que requieren grandes volúmenes de agua como plantas nucleares, la petroquímica y fertilizantes se establecieron en las costas, para conservar las aguas dulces para beber, de ríos y lagos sin embargo esto no soluciona ningún problema de contaminación pues se ha encontrado que éstas son una de las principales fuentes de contaminación. En México por ejemplo la ciudad de Campeche presenta problemas de contaminación causadas por las industrias empacadoras de productos marinos, instalaciones de PEMEX, termoeléctrica y muelles de la región y la región de Baja California Norte presenta contaminación por insecticidas agrícolas de tal forma que las zonas más contaminadas de México son las siguientes:

CUENCAS PRIORITARIAS

Lerma Santiago
Pánuco
San Juan
Balsas
Blanco
Culiacán
Colorado
Fuerte
Nazas
Jamapa
La Antigua
Sonora
Guayalejo
Yaquí
Salado
Conchos
Armería
Coahuayana
Tijuana
Bravo

ZONAS CRITICAS

Coatzacoalcos, Veracruz
Mazatlán, Sinaloa
Quaymas, Sonora
Ensenada, Baja California
San Luis Potosí, S.L.P.
Villahermosa, Tabasco
Acapulco, Guerrero

OJOS PRIORITARIOS

Industria Química
Industria Azucarera
Celulosa y papel
Petroquímica
Industria Textil
Bebidas
Siderurgica
Alimenticia

PUERTOS INDUSTRIALES

Altamira, Tamaulipas
Lázaro Cárdenas, Michoacán

Consulta para el Programa Nacional de Conservación Ecológica y de
Protección al Ambiente (SEDUE, 1989).

CAPITULO 1

CONTAMINACION POR PLAGUICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE MARINO

1.0. Introducción

El uso de plaguicidas como una solución al aumento de producción de alimentos y el uso en programas de salud pública plantea nuevos problemas, ya que los animales y las plantas a los cuales va dirigido crean resistencia al compuesto químico, por lo que son necesarias dosis cada vez mayores que envenenan la tierra por acumulación de estas sustancias y que posteriormente pueden entrar al medio ambiente marino a través de lixiviados, ríos o bien por transporte atmosférico. Después de entrar al mar los plaguicidas pueden sufrir entre otras procesos: fotoxidación, biodegradación, deposición en sedimentos o bien bioconcentración, entrando a la cadena alimenticia para llegar por último al organismo humano. Es indiscutible que el aumento actual de población mundial, demanda una mayor producción de alimentos que obligan a incrementar el uso de plaguicidas, razón por la cual es indispensable conocer las interacciones de éstos con los organismos biológicos y de esta forma aplicar sólo aquellos que sean menos tóxicos y menos persistentes en el medio ambiente. Un ejemplo de plaguicidas persistentes son los compuestos organoclorados, de los cuales el DDT es un insecticida que afecta: el crecimiento, la reproducción y la mortandad en una gran

cantidad de especies biológicas, en concentraciones que existen comúnmente en los medios ambientales marinos cercanos a las costas (SCEP, 1973).

1.1 Clasificación de los plaguicidas

Los plaguicidas pueden ser definidos como una sustancia o mezcla de sustancias que intentan: prevenir, destruir o repeler cualquier organismo que sea nocivo para los cultivos. Generalmente los plaguicidas reciben el nombre de la plaga que intentan controlar:

<u>Nombre del Plaguicida</u>	<u>Plaga</u>
Insecticidas	Insectos
Herbicidas	malezas
Fungicidas	Hongos
Nematicidas	Nemátodos
Acaricidas	Acaros
Molusquicidas	Moluscos
Roenticidas	Roedores

Por su tipo de acción los insecticidas se clasifican como:

De contacto; El que mata principalmente al ser absorbido por los tejidos externos de la plaga.

Sistémico; El que (al aplicarse en plantas o animales) se absorbe y traslada por su sistema vascular a puntos remotos del lugar en que se aplica

De Ingestión; El que se difunde en estado gaseoso penetrando por todas las vías de absorción

Repelente; El que impide que la plaga se acerque, evitando así su ataque

Defoliante; El que causa la caída del follaje de las plantas

Por su composición química los plaguicidas se clasifican como:

Inorgánicos; Se derivan de la extracción de los minerales como: cobre, cinc, y aluminio

Orgánicos; La mayoría son de origen sintético o fabricados a partir de compuestos químicos algunos son extraídos de ciertas plantas por lo que son designados como botánicos

Por su persistencia los plaguicidas se clasifican como:
Ligeramente Persistente; Menos de cuatro semanas
Poco Persistente; Cuatro a veintiséis semanas
Medianamente Persistente; Más de cincuenta y dos semanas

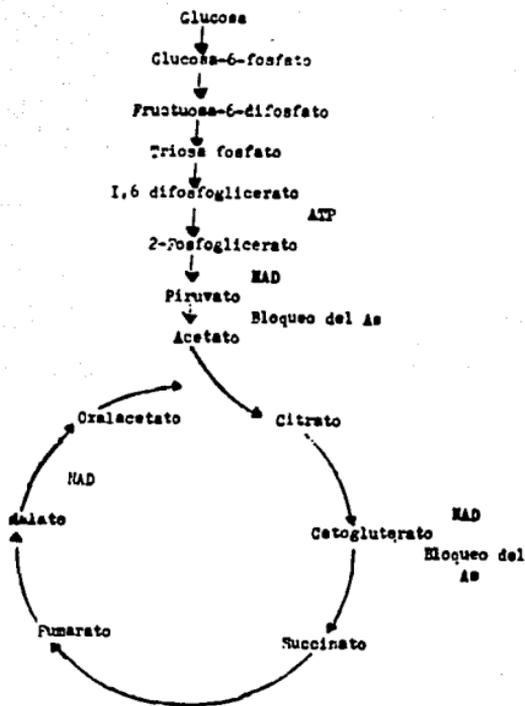
La persistencia de un plaguicida es la duración de éste a partir del tiempo de su aplicación y está relacionada con la fotodescomposición, la descomposición química, o la degradación por acción microbiana

2.0 Los Plaguicidas y sus Propiedades

Hasta antes de la Segunda Guerra Mundial los insecticidas fueron compuestos inorgánicos (como compuestos con arsénico y cianuro) inhibidores de la oxidación de carbohidratos que producen el ATP necesario para la actividad muscular.

En 1929 fue introducido el ditiocianoetileter como el primer insecticida sintético, en 1927 se introdujo la rotenona como otro insecticida que causa parálisis flácida, al impedir que el ADN pase hidrógeno a la flavoproteína en el sistema de transporte de electrones, causando la inhibición de la cetogluterato deshidrogenasa, la cual requiere ADN como aceptor de hidrógeno. En 1936 fue introducido el segundo insecticida sintético el DNO (3,5-dinitro-o-cresol); éste causa un desacoplamiento en la deshidrogenación de la flavoproteína del proceso de producción de ATP Figura 1.

Después de los primeros insecticidas sintéticos surgieron otros con grandes diferencias: físicas químicas y biológicas de los cuales se presentan a continuación los más comerciales (Tabla 1).



NADH-----Ubiquinona--- Citocromo b --- Citocromo c ---- Oxígeno--- Agua
Bloqueo de Rotenona Inhibición del HCN

Figura 1. Pasos en la oxidación de carbohidratos en los cuales los insecticidas (antes de 1939) inhiben la síntesis de ATP.

Tabla 1. Propiedades físicas y DL₅₀ para algunos plaguicidas.

PESTICIDA	ESTADO FÍSICO	PUNTO C	FUSION (°C)	PUNTO DE EBULLICION (°C)	PRESION DE VAPOR mm. de Hg (°C)	SOLUBILIDAD en agua ppm(°C)	LD50 Ag/kg
Aclacoro	s	39.5	-1.5	-	0.02(100)	148(25)	1800
Aldicarb	s	-	100	-	0.05(20)	6000	1
Aldrin	s	10	-104.5	-	7.5x10-5(20)	0.027(25)	27
Azintra	s	-	4-65	-	8.4x10-7(20)	125(20)	1110
Azintrafos	-	-	-	-	-	-	750
Azintraze	s	1	3-175	-	3.0x10-7(20)	32(27)	3050
Azintrazeatolico	s	-	3-74	-	3.6x10-4(20)	39	18.4
Carbaryl	s	-	142	-	<0.005(26)	40(30)	850
Carbofuran	s	1	0-152	-	2x10-5(33)	700(25)	8-14
Carbofention	l	-	-	62	3x10-7(20)	43	50
Clordano	l	-	-	-	1x10-5(25)	insoluble	457-550
Clorfenfosfos	l	-	-19	167-170	4.0x10-6(20)	145(23)	10-35
Clorpirifos	s	-	8-40	-	1x10-5(25)	88	5000-7500
DDT	s	-	-	-	1.9x10-7(20)	insoluble	113
Diazinon	l	-	-	83-84	1.4x10-4	43(22)	300-850
Diclorofos	l	-	-	35	1.2x10-2	1x10+4	80
Diclorofos	l	-	-	400	1x10-4(20)	-	16.5-22
Dieldrin	s	1	5-176	-	3.1x10-6(20)	0.5(25)	46
Dinosebato	s	-	1-52	-	8.5x10-6(25)	2.5x10+4	500-600
Ditofolatos	l	-	-	62	1.8x10+4(20)	25(22)	3.5
Dursin	s	-	51	-	-	5(25)	270
Dursin	s	1	8-159	-	3.1x10-6(50)	42(25)	3400
Endosulfan	s	1	-100	-	1x10-5(25)	insoluble	80-110
Etofen	l	-	-	-	1.5x10-6(25)	-	208
Fenitrotaion	l	-	-	140-145	6x10-6(20)	insoluble	250-500
Fenitrotaion	l	-	-	87	3x10 5(20)	56(22)	190-305
Fenitrotaion	l	-	-	130	2.1x10-4	insoluble	8-17.5
Fenitrotaion	l	-	-	-	0.06(40)	insoluble	-
Lindano	s	1	5-160	-	4x10-5(30)	145(22)	2800
Malatión	s	-	2.85	156-157	4x10-5(30)	145(22)	2800
Malatión	s	-	35-40	-	1x105(20)	340(25)	25-50
Metidatión	s	-	75-79	-	5x10-5(25)	5x10+4(25)	17-24
Metidatión	s	-	95-102	-	-	-	3-12
Metidatión	s	-	102-102	-	2.3x10-4(25)	2.8x10+4(25)	5.4
Metidatión	s	-	35-56	-	0.97x10-5(20)	60(25)	14
Permetrin	s	-	30.5	-	3x10-5(30)	27x10+2(28)	14
Profenfos	l	-	-	110	-	-	400
Toxafeno	l	-	-	-	0.2-0.4(25)	3(22)	90

2.1 Insecticidas (Figura 2)

Las tres clases más importantes de insecticidas son los compuestos organoclorados, organofosforados y carbamatos
2.1.1. Organoclorados)

El insecticida organoclorado más conocido es el DDT(1) diclorodifeniltricloroetano. Fue descubierto como un insecticida residual notable en 1936; tiene una afinidad por las cubiertas lipóidales de las membranas de los axones nerviosos, causando descargas repetitivas en los nervios, las cuales lanzan al insecto con temblores y eventualmente la muerte.

El hexaclorobenceno fue descubierto como un insecticida simple en 1942, de sus isómeros el más tóxico es el conocido como lindano(2), el lindano causa signos de envenenamiento semejantes a los del DDT y su biotransformación, incluye la formación de clorofenoles.

Ciclodienos ; todos los grupos precedentes del ciclodieno incluyendo el endosulfano son neurotóxicos, actuando en el nervio del ganglio de los insectos, probablemente por la formación de complejos transferentes de cargas dentro de las membranas presinápticas de éstos. El clordano(3) es una mezcla de terpenoides descubierta en 1945. el principio más activo del clordano fue nombrado heptacloro(4) solamente disponible con otros dos derivados ciclodienos, aldrin(5) y dieldrin(6).

2.1.2. Organofosforados

Estos insecticidas contienen uno o más átomos de fósforo en su molécula y son de vida corta en los sistemas biológicos.

Existen diversos compuestos organofosforados, principalmente en las formas moleculares conocidas como fosfotioatos (paratión<7>, metil paratión<8>) fosforoditioatos (malatión<9>, azinfos metílico<10>) y fosfatos (mevinfos<11>, dicrotofós<12>), el paratión y el malatión son los primeros compuestos que aparecieron desde 1945 y que comercialmente son ampliamente utilizados aún en la actualidad. Tanto en insectos como en mamíferos, los insecticidas organofosforados actúan por inhibición de la enzima colinesterasa (ChE) la cual normalmente rompe al neurotransmisor acetilcolina (ACh) a la sinápsis causando el bloqueo del arco reflejo así que a la hiperactividad inicial y a las subsecuentes convulsiones le sigue la parálisis tetánica.

2.1.3. Carbamatos

Los insecticidas de carbamatos aparecieron en 1953 con la introducción del carbaril(13), los síntomas de envenenamiento son parecidos a los de los organofosforados (Murphy, 1985), pues hay una carbamilación en lugar de una fosforilación, en consecuencia la enzima ChE se recupera más rápidamente de los carbamatos que de los compuestos organofosforados. Otros ampliamente utilizados son metiocarb(14) Aldicarb(15) y los relativamente nuevos insecticidas sistémicos heterocíclicos derivados del N-metilcarbamato como el carbofuran (16).

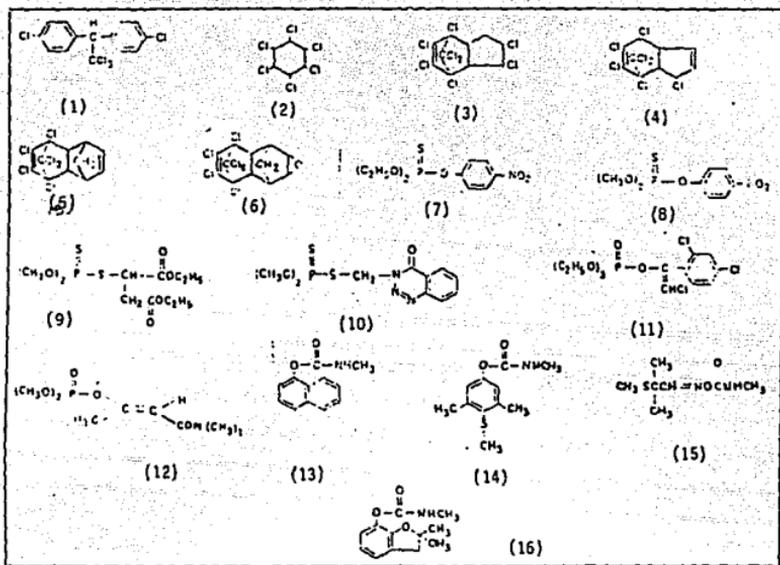


Figura 2: Insecticidas más comunes.
Organoclorados: (1) DDT, (2) Lindano, (3) clordano,
 (4) Heptacloro, (5) Aldrin, (6) Dieldrin
Organofosforados: (7) Paratión, (8) Metilparatión,
 (9) Malatión, (10) Azinfos metílico, (11) mevinfos,
 (12) Dicrotofos,
Carbamatos: (13) Carbaril, (14) Metiocarb,
 (15) Aldicarb, (16) Carbofuran.

2.2.0 Herbicidas (figura 3)

Son compuestos aplicados directamente al suelo o a la mala hierba, los más ampliamente utilizados son los que se

incorporan minimizando su volatilización y que se muestran a continuación

2.2.1. Organofosforados

Algunos compuestos organofosforados presentan actividad de herbicidas, los compuestos más utilizados comercialmente son; DMPA(17), amitrofos(18) y metacrefos(19).

2.2.2. Fenóxidos

Los herbicidas fenóxidos se descubrieron en 1944. Actúan en las hormonas del crecimiento causando una anarquía general en el crecimiento de las plantas, los ácidos fenoxiclорinados han sido la clave para los herbicidas. Por la expansión muy rápida del químico, en los últimos 30 años han controlado la hierba mala, los más ampliamente utilizados en forma comercial son; 2,4D-CMPA(20) para el control selectivo de la mala hierba y el 2,4,5-T(21) para el control de árboles perennes.

2.2.3. Carbamatos

Los herbicidas de carbamatos son cada vez más importantes por su baja toxicidad a los mamíferos y su relativa corta vida en el suelo. Estos derivan de la estructura básica del ácido carbámico, los comercialmente más importantes son; cloroprofam(22) y profam(23).

2.2.4. Ureas

Los herbicidas de la urea se descubrieron durante la Segunda Guerra Mundial y se volvieron comerciales a partir de 1951

su modo básico de acción es la inhibición del fotosistema II en el cloroplasto, en el cual los electrones son removidos del agua liberando hidrógeno y oxígeno, el resultado es que el ATP no es sintetizado y el NADH no aparece. La mayoría de estos insecticidas son relativamente no selectivos y son directamente aplicados al suelo, el más usado comercialmente es el diurón(24), otros compuestos de este tipo son el monurón(25) y el linurón(26)

2.2.5. S-triazinas

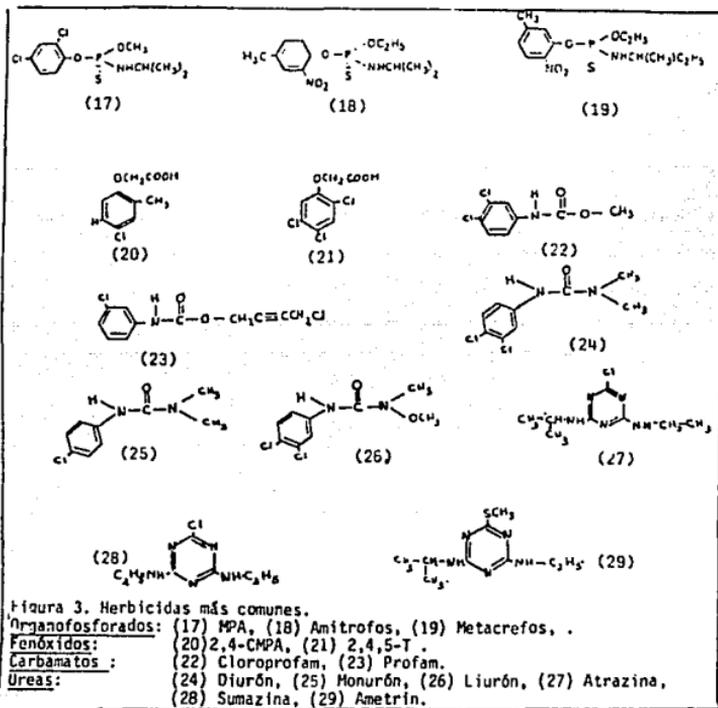
Los herbicidas de triazina fueron descubiertos en 1945, el primero fue la sumazina, las triazinas están particularmente adaptadas para remover la mala hierba del maíz, al igual que las ureas estos compuestos han tenido últimamente una gran importancia. La atrazina(27) es el herbicida con mayor uso en la agricultura otros son la sumazina (28) y ametrin (29).

3.0. Entrada de los Plaguicidas al Medio Ambiente Marino

3.1. Aporte atmosférico

Las evidencias muestran que hasta ahora no existe parte del mundo, libre de residuos de "Plaguicidas" y de otros hidrocarburos clorados, en los ecosistemas marinos, que han inducido a proponer estudios en diversas partes del mundo, incluyendo las zonas más aisladas. Recientes estudios han confirmado que la atmósfera es el principal camino de

transferencia de contaminantes al medio ambiente marino, por ejemplo el DDT fue transportado a grandes distancias en la atmósfera hasta el Norte del Atlántico y el Golfo de México.



Así grandes cantidades de contaminantes están siendo transportadas al Norte del Hemisferio; en 1979 se realizaron estudios de contaminación por plaguicidas, se encontró entre

otros compuestos HCB (hexaclorobenceno) y el HCH (hexaclorocicloexano).

Por otra parte Rice *et al.* (1977) reportó la presencia de HCB en la atmósfera de las Bermudas, pero no estima la concentración. El HCH fue también encontrado en muestras de agua de lluvia en Canadá, Gran Bretaña y Hawaii; se piensa que el HCB y el HCH forman una mezcla que está siendo distribuida hacia el Norte del Hemisferio. Igualmente los análisis en muestras de aire revelan que se encuentran presentes pequeñas cantidades de dieldrin, cis y trans clordano y P.P'-DDE.

3.2. Aporte de los Ríos

Tal vez debido a que la muerte de los peces ha proporcionado la evidencia más dramática de la contaminación por insecticidas, los estudios de su distribución han incluido a los principales ríos.

A pesar de la baja solubilidad de los hidrocarburos clorados en el agua, de su tendencia a pasar a la fase vapor y abandonar las áreas de aplicación y de su persistencia en los suelos, grandes cantidades son transportadas al mar vía los ríos principalmente en aquellos que contienen gran cantidad de sedimentos. Así los ríos de Sacramento y San Joaquín los cuales drenan en el Valle Central de California, una de las áreas con más plaguicidas en el mundo, anualmente transportan, aproximadamente 1,900 Kg de hidrocarburos clorados hacia la Bahía de San Francisco. El Mississippi

contribuye con aproximadamente 10,000 Kg al Golfo de México; el Río Colorado transporta contaminantes hasta las costas de Baja California y Sonora (García y Larroque, 1974).

De igual forma las costas del Pacífico mexicano presentan problemas de contaminación por plaguicidas, siendo Sinaloa uno de los estados más activos de la agricultura mexicana y con mayor problemática en este renglón.

4.0. Distribución de los Plaguicidas en el Medio Ambiente Marino

Los plaguicidas son insolubles en agua, pero son solubles en grasas o son adsorbidos a través de partículas inorgánicas, las cuales pueden ser acarreadas y depositadas en la superficie marina, para después ser sumergidas y depositadas en sedimentos o bien permanecer como partícula suspendida sujeta a fenómenos como : degradación fotooxidación (Tabla 14) o comunmente ingeridos o filtrados por la flora y fauna marina.

4.1. Bioacumulación en Invertebrados

Existen diversos posibles mecanismos para la acumulación de los residuos en los organismos acuáticos. Los organismos invertebrados que se alimentan por filtración, toman los residuos de plaguicidas con su alimento o bien pueden tomar los residuos del agua mediante un proceso de simple difusión, proceso que esta relacionado con el área superficial del animal, alternativamente el proceso respiratorio puede ser considerado un proceso de asimilación

debido a que muchos invertebrados acuáticos se atienen al paso de grandes cantidades de agua sobre los tejidos respiratorios tal como agallas. Tales órganos están bien abastecidos con vasos sanguíneos y los insecticidas organoclorados pueden ser llevados a la sangre por esta ruta.

Aún dentro de las especies puede existir una variación considerable de la concentración de compuestos organoclorados que se puede asimilar. Los mejillones (*Mytilus spp*) varían grandemente en los residuos de DDT que ellos contienen.

Los diversos factores que contribuyen sin duda a esta variación son; la edad, el nivel de marea en el cual viven, el sexo, la etapa de su ciclo anual de desarrollo, así como la concentración de los compuestos de plaguicidas a los cuales el animal está expuesto; tal es el caso de las almejas del genero *Chione californiensis* que es también un organismo filtroalimentador ampliamente distribuido en la zona del Golfo de California, donde se tiene la certeza de que se incorporan cantidades considerables de insecticidas en gran parte transportados a través del Río Colorado, en donde estudios realizados por Orlando E. (1975) reportaron un promedio total de DDT (OPDDE, PPDDE, PPDDD, OPDDT, PPDDT y PPDDT) de 145.05 ppb en el puerto de San Felipe Baja California Norte y un promedio total de DDT (OPDDE, PPDDE, PPDDD, OPDDD OPDDT y PPDDT) de 67.05 ppb. En el extremo sur de la isla Gore, en lo que es la desembocadura

del Río Colorado, (Figura 4). Las costas del Pacífico mexicano igualmente reciben descargas de residuos de plaguicidas

Martín y Gutiérrez, (1987) señalan que los ostiones adultos *Crassostrea corteziensis* acumulan plaguicidas en concentraciones bajas (Tabla 2) las muestras fueron tomadas del estuario Urias y Sirenita en Mazatlán Sinaloa, donde se recibe una gran cantidad de aguas residuales de origen agrícola (Figura 5)

Tabla 2 Concentración en ppb (peso seco) de compuestos de DDT en tejidos de ostiones (~~Crassostrea~~ *Corteziensis*) del Estero de Urias Sinaloa, México

Número de Estación	n	p,p'DDE	p,p'DDD
Mazatlán E-3	56	22	< 2.5
Mazatlán E-4	54	18	< 1.4

DOT Y SUS METABOLITOS EN CHONE CALIFORNENSIS

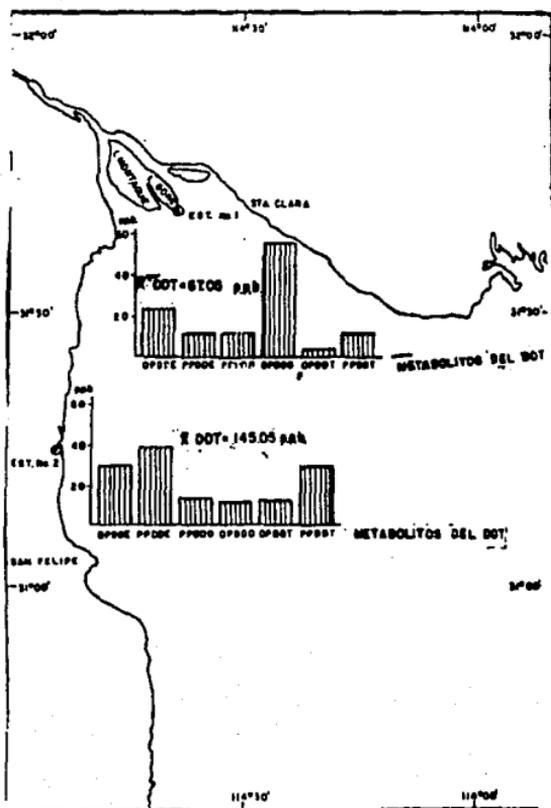


Figura 4. Relación entre las concentraciones de los dos sitios muestreados (Orlando E. 1975)

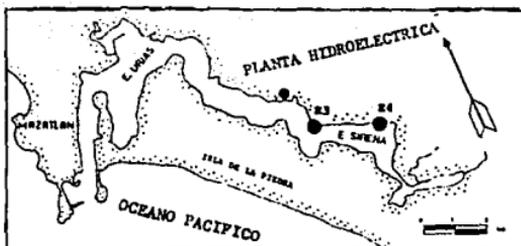


Figura 5. Mapa de localización del muestreo en el Estero Uriás, Mazatlán, México

Otro estudio en el mismo lugar lo realizaron Galindo *et al.*, 1987. Reportaron plaguicidas en los tejidos de *Penaeus sp*, colectados en el Estero Uriás Mazatlán, las concentraciones de éstos se encuentran en el intervalo de 0.5 - 154 ppb para HCH y 6 - 17 ppb para el p,p'DDE.

Estudios anteriores en zonas aledañas comprendidas entre las proximidades de la frontera con los Estados Unidos de Norteamérica, hasta la Bahía de Todos Santos, Baja California Norte, muestran que en 1971 el *Mytilus californianus* contenía concentraciones del orden de 0.034 ppm de DDT, en punta Banda, Baja California Norte.

Mientras tanto Eugenio y Acosta (1971) reportaron concentraciones de DDT a lo largo de la frontera con los Estados Unidos de Norteamérica hasta la Bahía de todos Santos Baja California Norte, se observó que la máxima concentración de DDT (1.00 ppm.) se presenta en la isla de Todos Santos. La Figura 6 muestra los valores obtenidos de

los metabólitos del DDT en las diferentes zonas del muestreo correspondiendo los valores más altos al p,p'DDD (0.369 ppm.) y p,p''DDE (0.345 ppm.) respectivamente.

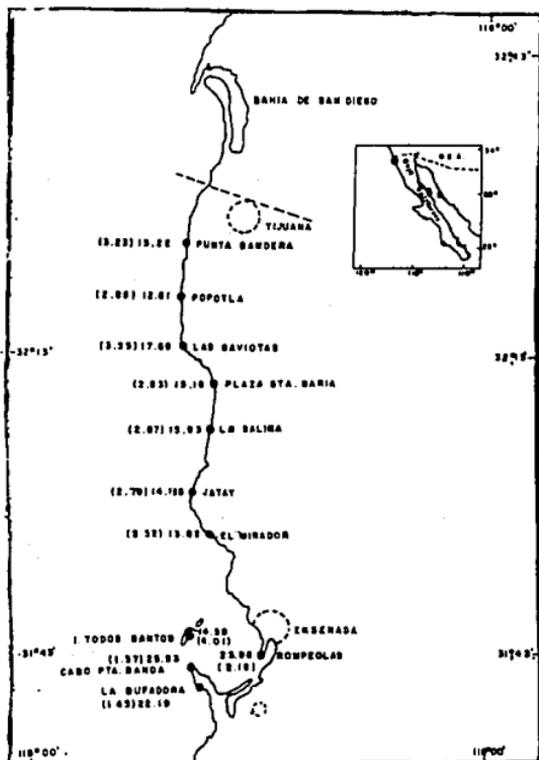


Figura 6. Concentraciones de DDT (en ppm de materia seca) en *Metilylus californianus* en 1974.

Los ostiones han demostrado ser organismos centinelas ya que reflejan la contaminación de un ecosistema (Farrington et al., 1980, 1982, 1983).

Otro estudio más recientemente efectuado por la NOAA (Administración Nacional Oceánica y Atmosférica) en 1988 muestran las siguientes concentraciones de plaguicidas en ostiones tomados de las costas del Golfo de México Tabla 3. Los resultados en este estudio muestran que los ostiones acumulan más plaguicidas que los sedimentos, éstos retienen el DDT de 10 a 20 veces más que los sedimentos, los plaguicidas acumulados por los ostiones son dieldrin, clordano y otros compuestos relacionados con el DDT siendo la concentración típica (1-10 ppb).

4.2. Acumulación en Sedimentos

Los sedimentos reflejan la contaminación de un ecosistema cuando dicha contaminación tiene un largo periodo (Wakehan y Carpenter 1976; Van Vleet y Quinn, 1978; Wade y Quinn, 1979). La NOAA reportó en 1988 concentraciones promedio de DDT en los sedimentos de (6.19 ppb.) (Tabla 3). Reportaron además que la concentración de DDT es significativamente diferente en ostiones comparado con la de los sedimentos, la concentración de DDD es casi la misma y la proporción de DDE es alta en los ostiones, esta diferencia puede ser relacionada con el metabolismo del DDT en los ostiones. (Figura 7)

(Rosales et al., 1985) reportó las siguientes concentraciones de residuos organoclorados de los sedimentos de las lagunas Yavaros en Sonora y el lago Huizache Caimanero en Sinaloa (Figura 8).



Figura 8 zona de muestreo de los lagos Yavaros Huizache Caimanero

Los dos lagos son áreas de una considerable importancia económica, localizados en zonas con diferencias en el clima y en la composición del suelo, Liungstone (1978) reportó la importancia de estas diferencias en la acumulación de residuos organoclorados. Sin embargo los niveles de organoclorados encontrados en estas áreas son del mismo orden que en la costa oriente del Mediterráneo los valores encontrados para DDT son de 3 a 21 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

4.3 Plaguicidas en aves marinas

Es evidente que los plaguicidas están ampliamente distribuidos entre las aves marinas, las cuales son los carnívoros, terminales de una red compleja de cadena alimenticia en el mar. Los plaguicidas están presentes en áreas remotas del Golfo de California, y fueron encontrados

en los huevos del pelicano café residente del Golfo de Panamá.

Las gaviotas Glaucas de la Isla de Bear en el Mar de Berents 250 millas al norte de Escandinavia, donde el agua circundante llega del Atlántico del Norte Occidental, presentaron un promedio de 17 ppm de DDE en sus hígados. Los pingüinos de Cabo Crozier en la Antártida, contenían de 23 a 152 ppb de t-DDT en la grasa del cuerpo. En 1974; los residuos en los hígados de las aves que se alimentan de pescado en el Atlántico Sur, fueron del orden de 100 ppb las tablas 4 y 5 muestran el contenido de insecticidas organoclorados en algunas aves.

tabla 4. Contenido de insecticidas en dos tipos de aves en 14 días de observación (valores en mg/kg)

<u>Insecticidas Organofosforados</u>	<u>Pato silvestre</u>	<u>Faisán</u>
Forato	0.6	7.1
Fosfamidón	3.0	-
Diazinón	3.5	4.3
Tepp	3.6	4.2
Mevinfos	4.6	1.4
Metil paratión	10.0	8.2
Naled	52.0	-
Azinfos metílico	136.0	75.0
Fenitrotión	1190.0	56.0
Stirofos	> 2000	2000.0
<u>Insecticidas de Carbamatos</u>		
Carbofuran	0.4	4.2
Metomil	16.0	15.0
Aminocarto	22.0	42.0
<u>Insecticidas Organoclorados</u>		
Endrin	5.6	1.8
Endosulfan	33.0	-
Aldrin	-	17.0
Toxafeno	70	40

Tabla 5 Residuos de insecticidas organoclorados en aves de
EUA 1969 - 1974

Pájaro (Starlings)	1967-1968	1969	1970	1972	1974
DDE	1.64	-	0.84	0.79	0.62
Dieldrin	0.14	-	0.12	0.10	0.06
Pato silvestre					
DDE	-	1.03	-	0.44	-
Dieldrin	-	0.05	-	0.02	-
Pato negro silvestre					
DDE	-	1.32	-	0.35	-
Dieldrin	-	0.14	-	0.02	-

Los residuos en las aves de los mares cercanos a tierra fueron más altos que en los océanos. En 1965, en las islas frente a las costas del Mar del Norte cerca de los límites de Inglaterra y Escocia, las aves que se alimentan de peces habían acumulado los siguientes residuos (en ppm):

	Hígado		Huevos	
	DDE	Dieldrin	DDE	Dieldrin
Cormorán (<i>phalacrocorax carbo</i>)	4.14	0.19	3.8	1.22
Golondrina de mar	-	-	0.75	0.17
Gaviota	0.62	0.26	0.63	0.43

El cuervo marino fue abundante en las costas del Mar del Norte, donde un programa de monitoreo fue inaugurado en 1964; en 1971 fue evidente que los residuos de DDE en sus huevos había alcanzado un máximo en 1968. En el Mar Báltico, en 1968, residuos de t-DDT fueron encontrados en las siguientes magnitudes (en ppm de peso fresco):

	Mejillón <i>Mytilus edulis</i>	Arenque	Alcas (huevos)	Foca Gris
t-DDT	0.02	0.68	40	36

4.4 Efectos de Insecticidas sobre peces de Agua de Mar

Para los peces marinos y de estuarios (Tabla 6) el aldrin es el organoclorado más tóxico, seguido por el DDT. la corvina del Atlántico fue la especie más resistente. El lenguado de invierno expuesto algún tiempo a 2 ppb de DDT desova huevos que frecuentemente muestran defectos de gastrulación en los embriones, o deformidades vertebrales severas en la larva criada (la cual fue incubada) estas deformidades no fueron observadas después de la exposición con dieldrin, aún a 2 ppm. En la trucha marina, los residuos del DDT en las hembras inhibieron el desove en el estuario de la Laguna Madre de Texas, donde en 1960 el escurrimiento de las tierras agrícolas habían originado una acumulación de aproximadamente 8 ppm de t-DDT en sus ovarios

El metil paratión se caracteriza por una toxicidad muy baja para los peces marinos , mientras que el malatión muestra un DL₅₀ menor de 1ppm casi para todas las especies. Cuando un ave marina del Atlántico fue expuesta a 1 ppb de DDT en agua salada por dos semanas, concentró DDT 12,000 veces, y a concentración de 0.1 ppb acumuló 40,000 veces. La trucha café expuesta a 2.3 ppb y proporcionándole alimento

Tabla 6 Toxicidad de organoclorados y organofosforados en peces de estuarios; 96 hr. DL₅₀ (ppb)

	<Peces de estuario>					
	Silverside azul	Cabeza azul	Salmonete	Eel	Mummichog	Puffer
Endrin	0.05	0.1	0.3	0.6	1	3.1
p,p'DDT	0.04	7.0	1.5	4.0	5	89
Heptacloro	3.0	0.8	194	10	50	188
Dieldrin	5.0	6.0	23	0.9	10	34
Lindano	9.0	14	66	56	60	33
Aldrin	13.0	12	100	5	8	36
Metoxicloro	33.0	13	63	12	46	130
Diuración	6	35	39	6	20	75
Malatión	123	27	550	32	240	3250
Mono-crotofos	320	74	300	65	300	800
Diclorvos	1250	1440	225	1800	2680	2280
Metil paratión	5700	12300	5200	16900	58000	75800

Menidia menidia, Silverside del Atlántico; *Thassoma bifasciatum* Bluehead; *Fundulus majalis* Striped Killfish; *Ancilla rostrata* Eel americano; *Fundulus heteroclitus* mummichog; *Sphaeroides maculatus* Puffer

libre de DDT por 3 semanas concentró este insecticida 3,000 veces en su carne. Tal asimilación puede ocurrir muy rápido. La exposición del salmón del Atlántico a 1 ppm. de DDT en el hígado y el pez mosquito *Gambusia affinis* llegó a presentar 15 ppm de paratión después de solamente 4 horas de exposición a 20 ppb en una laguna tratada con 0.1 libras/acre.

5.0 Efecto de los insecticidas en invertebrados acuáticos

Los insecticidas organoclorados tienen afinidad por los tejidos de los organismos acuáticos donde son acumulados. Tales acumulaciones frecuentemente se incrementan a través

de los diferentes niveles tróficos en los organismos acuáticos y ha sido demostrado experimentalmente por diferentes trabajos (Bridger *et al.* 1963; Kallman *et al.* 1962; Edwards, 1975). Las cantidades reportadas no parecen diferir significativamente entre los organismos que viven en: el agua dulce, agua de mar, lagos, ríos o estuarios. En el laboratorio de Biología del Golfo de Bruza, se demostró que uno de cada diez plaguicidas sintéticos interfiere significativamente con el crecimiento del ostión, después de 24 horas de exposición a niveles tóxicos de 0.1 ug/l trabajos más sofisticados revelaron que los ostiones pueden concentrar DDT y acumularlo tanto como 70,000 veces más que el nivel del medio ambiente (Butler, 1966).

Los efectos de los insecticidas organoclorados sobre la población de invertebrados acuáticos puede constituir ya sea daños directos o indirectos a otros animales. Los organismos más susceptibles son los crustáceos pequeños los cuales son muertos por cantidades del orden de 10×10^3 ppm, los invertebrados que continuamente están expuestos a los residuos organoclorados en el agua pueden presentar una fuerte resistencia que los hace menos susceptibles; los invertebrados que no mueren pueden presentar una variedad de efectos indirectos de los plaguicidas tal como la pérdida de la coordinación y otros síntomas de conducta además de pérdida de fertilidad, o retardación en el crecimiento.

No obstante los residuos en sus cuerpos pueden acumularse en los tejidos de los peces y en otros animales que se alimentan de éstos.

6.0. Efectos sobre la salud humana.

6.1 Insecticidas Organoclorados

6.1.1. Dieldrin

Este compuesto (Figura 9) es de los más estudiados en la toxicología de los plaguicidas. Su biotransformación ha sido estudiada en ratas, conejos, monos y chimpancés. Varios de éstos han sido estudiados in vitro. La principal ruta del metabolismo involucra una hidroxilación catalizada por la mono-oxigenasa hepática para producir sin-12 hidroxidieldrin (Figura 9; 1.2) el cual es excretado en la bilis como un glucoronido conjugado (ratas). Después de una desconjugación por bacterias intestinales y una circulación enterohepática, éste es excretado en la orina de ratas hembra y formado probablemente como una alternativa del 12 hidroxí-dieldrin es la estructura conocida como dieldrin pentaclorocetona (Figura 9; 1.4) El metabolismo del dieldrin en el hombre es mucho más lento que en los animales de ensayo pero el modelo de biotransformación es mayor y la ruta de eliminación es común en hombres y animales (Hustson, 1981)

6.1.2. Endrin

El endrin (Figura 10) ha sido menos estudiado toxicológicamente que el dieldrin, la razón es que el endrin no es un plaguicida persistente

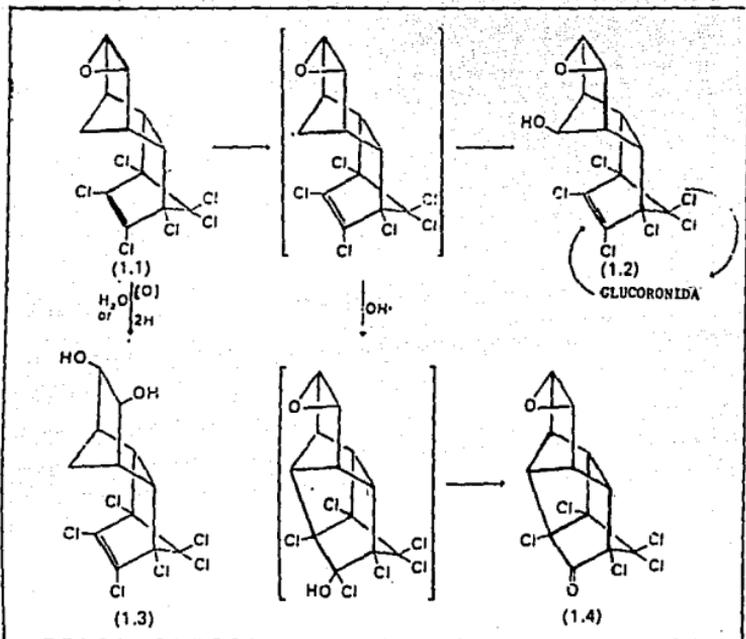


Figura 9 Biotransformación del Dieldrin en mamíferos.

el principal metabolito biliar del endrin en la rata es el anti-12 hidroxidrin glucoronida (Figura 10; 2.2). biliar del endrin en la rata es el anti-12 hidroxidrin glucoronida (Figura 10; 2.2). Este es pasado a la circulación enterohepática y es eliminado como aglicona en las heces junto con otros dos metabolitos menores, 1-Hidroxidrin (Figura 10; 2.5) y el 4,5 transdihidroisodrinol (Figura 10; 2.6). El principal

metabolito del endrín en la orina de las ratas machos es el 12 cetoendrín (Figura 10; 2.4). Este metabolito es formado por la acción de la microsomal mono-oxigenasa sobre el sin-12 cetoendrín (Figura 10;2.3). Se ha observado que el insecticida endrín, es metabolizado más rápidamente que su isómero dieldrín en el hombre; esto es explicado por el efecto del isómero del átomo epoxi sobre el C-12 en la hidroxilación. Esta hidroxilación en sin-C12 es inhibida, y por lo tanto el metabolismo del dieldrín es lento.

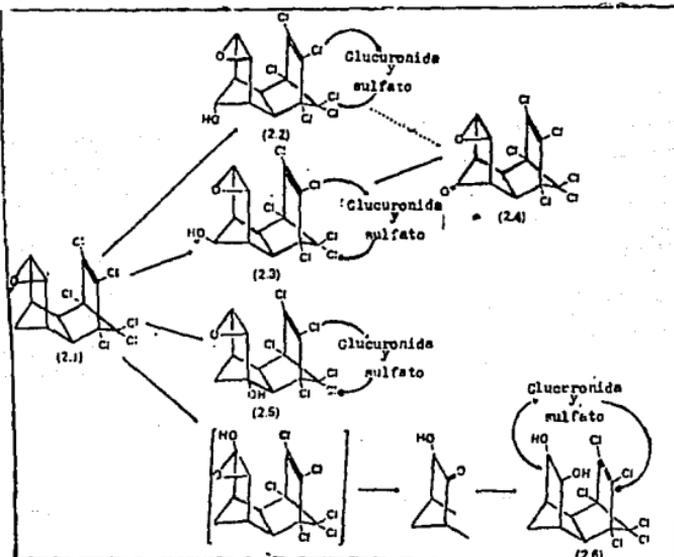


Figura 10. Biotransformación del Endrín en mamíferos

6.1.3. DDT

La ruta del metabolismo de estos compuestos no es bien conocida actualmente, pero se demostró que dependen del almacenamiento del DDT y DDE en el tejido adiposo. La acumulación del DDT en el tejido adiposo es muy lento, y éste tiene una vida media de dos años. El esquema de la Figura 11, es probablemente correcto, pero incompleto (los fenoles han sido demostrados como metabolitos en ratas y borregos). El op'DDT, el pp'DDE y el pp'DDD (Figura 11; 5.1, 5.2, y 5.4) en la sangre y en el tejido adiposo fueron medidos se ha observado que el DDT fue realmente absorbido por el intestino humano. Algo de esto es convertido lentamente a DDE y entonces es llevado a DDA (Figura 11;5.3) el cual es eliminado en la orina.

Existe una diferencia marcada entre especies en la tasa de pérdida de DDT del tejido adiposo. Estas son consideradas en la Figura 12 para: las ratas, el perro, y el hombre.

6.1.4. Insecticidas Organofosforados

6.1.4.1 Etil y metil paratión

Algunos de los estudios de los metabolitos de los insecticidas organofosforados en los humanos, tienden a confirmar el rápido metabolismo en los animales.

El etil paratión (1 y 2 mg.) fue dado a dos mujeres (voluntarias), diariamente por 5 días, similarmente el metil paratión (2 y 4 mg) fue dado a otros dos voluntarios. Así el intervalo de la dosis fue de 0.014 - 0.06 mg/kg. No tuvieron síntomas de intoxicación pero se observó una

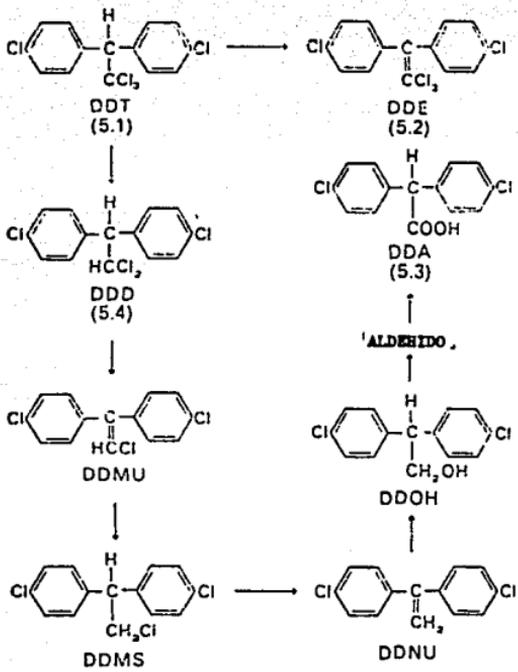
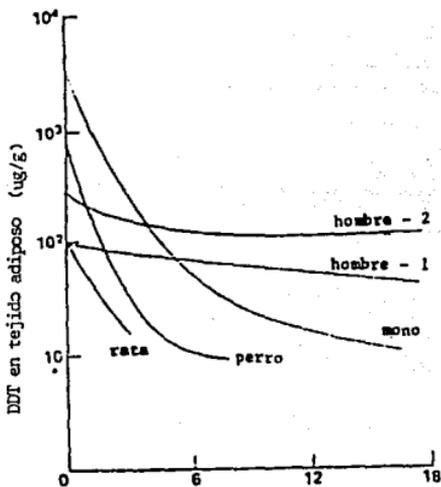


Figura 11. La biotransformación del DDT en mamíferos.

depresión de la colinesterasa sanguínea. En cada caso la eliminación de p-nitrofenol fue esencialmente completa a las 24 horas de parar la ingestión (60% en 4 horas, 86% en 8 horas). La eliminación por la orina de dimetil fosfato (DMP) y dietil fosfato (DEP) fue más prolongada, alcanzó un máximo después de 4- 87 horas de la ingestión; DEP fue detectado después de 72 horas. El dietil tiofosfato (un metabolito menor fue eliminado en 4 horas.



Meses después de la última dosis.

Figura 12. Pérdida de DDT en un hombre grueso mono, perro y rata

7.0. Fundamentos toxicológicos de los plaguicidas

7.1. Introducción

Muchos han sido los beneficios que han dado los plaguicidas, algunos de estos compuestos contribuyen de manera inestimable en las campañas de salud pública, por ejemplo, en el combate a la Malaria, a la enfermedad de Chagas, a la Peste Bubónica y al Tifus exantemático. En los diferentes países son permitidos de 300 a 900 compuestos en varios millares y aún, en decenas de millares de formulaciones. El problema más grave como consecuencia de la gran cantidad de estas sustancias activas, es el uso indiscriminado de estos productos por personas sin conocimiento de los peligros a que se exponen y a los que exponen a toda la población.

7.2. Clasificación Toxicológica

Desde un punto de vista de la toxicidad aguda, los plaguicidas se clasifican de acuerdo con sus dosis letales media DL_{50} de la siguiente forma (Tabla 7)

Tabla 7 Clasificación toxicológica

Clase	DL_{50} (rata) en ml/kg de peso corporal				DL_{50} -aguda por inhalación exposición: 1 hora
	Aguda oral estado físico		aguda-oral estado físico		
	solido	liquido	solido	liquido	
I Extremadamente - peligroso	5 o menos	20 o menos	10 o menos	40 o menos	hasta 0.2
II altamente peligroso	5-50	20-200	10-100	40-400	más de hasta 0.2 2
III Moderadamente peligroso	50 a 500	200 a 2000	100 a 1000	400 a 4000	más de hasta 2 20
IV Ligeramente peligroso	más de 500	más de 2000	más de 1000	más de 4000	más de 20

7.3 Intoxicaciones por Insecticidas.

Actualmente los insecticidas de mayor uso son los organofosforados (paratión, forato ,mevinfos, fenototrión, malatión) y los carbamatos (aldicarb, carbofuran, metomil, propoxur, carbaril) que tienen la propiedad de inhibir la acetilcolinesterasa (enzima presente en el sistema nervioso central y en los glóbulos rojos de la sangre) y también otras colinesterasas formadas en el hígado y presentes en el plasma sanguíneo. En la Tabla 8 se presenta un resumen de las interrelaciones entre los tipos de exposición a los plaguicidas y la aparición de síntomas y signos clínicos agudos y crónicos.

		EXPOSICION	
		UNICA O POR PERIODO CORTO	CONTINUADA POR PERIODO LARGO
SINTOMAS Y SIGNOS CLINICOS	Agudos	Intoxicaciones agudas (paratión, endrín)	Continuada por periodo largo Hemorragia (raticidas con derivados de cumarina) Hipersensibilidad (diversos plaguicidas) Tetarogénesis y muerte fetal 2 4,5-T con dioxina
	Crónicos	Paresia y parálisis irreversibles (algunos insecticidas organofosforados) Acción neurotóxica retardada e irreversible (parálisis) (leptofós) Pancitipenia BHC	Lesión cerebral irreversible funcidas metil y etil mercúricos Tumores malignos (armatía, etilen ticurrea algunos insecticidas organoclorados en ratas y ratones) Atrofia testicular Funcicida calixim Esterilidad masculina.(DBCP)

Tabla 8 Relación entre tipos de exposición a plaguicidas y síntomas clínicos que pueden presentarse.

Con la inhibición de la acetilcolinesterasa hay un aumento progresivo de la acetil-colina que, después de su formación y actuando en el organismo, no puede ser desdoblada en colina y acetato, como ocurre normalmente.

Esto causa entre otros efectos , gran producción de líquido en las vías respiratorias, pupilas puntiformes miosis , vómitos, fasciculación muscular, depresión respiratoria, bradicardia, sicosis tóxica, coma y muerte.

El tratamiento en los casos de intoxicaciones por insecticidas organosforados y por carbamatos se hace por la administración de sulfato de antropina en dosis de 1 a 6 mg cada 5 a 30 minutos por vía intravenosa o intramuscular.

En las intoxicaciones por insecticidas organofosforados es también de interés la administración de medicamentos (Pralidoxima, 2-PAM, Protopan o Contration) que liberan la colinesterasa de su ligadura inactivante con el insecticida. Este tratamiento no se aplica en las intoxicaciones por carbamatos porque, en estos casos, la ligadura carbamoil-enzima es frágil y la reactividad de la colinesterasa ocurre espontáneamente.

En las intoxicaciones por insecticidas organoclorados (DDT, BHC, lindano, endrin, aldrin dieldrin clordano, heptacloro) los síntomas y signos clínicos principales son : dolor de cabeza, desorientación parestesias., mareos , contracciones involuntarias, convulsiones, coma y muerte en su tratamiento; se recomienda el diazepam (valium) por vía

intravenosa lenta, o intramuscular, en dosis de 5 a 10 mg repetidas cada 2 a 4 horas , si es necesario. Los insecticidas organoclorados estimulan las enzimas microsómicas hepáticas o enzimas metabolizantes de drogas, razón por la cual las personas que se encuentran expuestas a estos compuestos metabolizan los medicamentos que deberían permanecer en el organismo por más tiempo.

Los herbicidas en general, presentan baja toxicidad aguda, aunque hay algunos extremadamente tóxicos para el hombre como el paraquat, que produce una fibrosis pulmonar irreversible y los dinitrofenoles y el pentaclorofenol, que estimulan el metabolismo oxidativo en las mitocondrias de las células y producen aumento de temperatura corporal (hiperpirexia) taquicardia y deshidratación directa sobre el cerebro.

Produce además edema cerebral, miosis tóxica y a veces convulsiones. las Tablas 9 y 10 presentan un resumen de algunos problemas toxicológicos relacionados con los fungicidas y los herbicidas respectivamente.

Tabla 9 Aspectos toxicológicos de algunos fungicidas

FUNGICIDA	ASPECTOS TOXICOLOGICOS
Fungicidas metil y etilmercuricos	Lesión irreversible del sistema nervioso central. Pasan la barrera placentaria. Teratogénesis. Lesión renal
Fungicidas alcoxi alquil y aril Tiram o TMTD	Con ingestión de alcohol: vaso-dilatación periférica, prurito e irritación cutánea, isquemia y arritmia cardíaca, muerte
Dimetil-ditio-carbamatos (Ferbam, Ziram	Irritantes y sensibilizantes de la piel; dermatitis ezematoides. En dosis altas, lesión del sistema nervioso central
Etilen-bis-ditio-carbamatos (Maneb, Zineb)	Durante la producción y almacenamiento y, también después de la aplicación hay transformación en EUT (etilentiourea) que es cancerígeno
Trifenil-estánicos	Disminución de la producción de anticuerpos (baja defensa contra infecciones).
Calixim	Atrofia testicular
Captán	Aumento muy acentuado de la toxicidad aguda en dietas con poca proteína
Hexaclorobenceno	Metabolito tóxico eliminado por la leche

Tabla 10 Aspectos toxicológicos de algunos herbicidas

HERBICIDAS	ASPECTOS TOXICOLOGICOS
Paraquat (Gramoxone)	Altamente tóxico. Fibrosis pulmonar irreversible
Diaquat (Reglone)	Catarata en perros
2,4-D	Hiperglicemia (diabetes transitoria), Neuritis Periférica
Dinitrofenoles (DNOC, dimeseb, binapacril, dinobuton, etc.	Color amarillo en la piel Altamente tóxicos. Estimulan el metabolismo oxidativo. Pirexia (temperatura corporal alta). Taquicardia. Edema cerebral.
Pentaclorofenol	Irritante cutáneo. Cuadro toxicológico similar a los dinitrofenoles
Tiocarbamatos (Molinato)	Irritación intensa de las mucosas
Derivados de N-orgánico (urea, uracilo, acetanilida, acetamidas, triazinas, ácido picolínico)	Irritantes para la piel Sensibilizantes cutáneos

LITERATURA CITADA

- ALBAIGES, J., 1980. Analytical Techniques in Environmental Chemistry. Pergamon Press. Oxford.
- ALMEIDA, W. F. MELLO, D. DE RODRIGUEZ-PUGA, F., 1978. Influence of the Nutritional Status on the Toxicity of Food: Additives and Pesticides, en Galli, C. L., Paoletti, R., Vettorazzi, G., Chemical Toxicity of food, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam.
- ALMEIDA, W.F., 1982. Fundamentos Tóxicos de los plaguicidas en: Salud y Ambiente. Memorias de los Talleres de San Cristobal de las Casa, Chiapas, México.
- BRIDGES, W.R., KALLMAN, B.J. y ANDREWS, A.K., 1963. Persistence of DDT and its metabolites in farm pond, Trans. Am Fish. Soc., 92: 421
- Brooks, G. T., 1974. Chlorinated Insecticides. Vol. II. Biological and Environmental Aspects, CRC Press, U.S.A.
- BROWN, A. W.A., 1978. Ecology of Pesticides. John Wiley and Sons. New York.
- BUTLER, P. A., 1966. Pesticides en the marine environment J. Appl. Ecol. 3: 253.
- CLARK, R.B., 1986. Marine Pollution. Claredon Press. Oxford.
- DELVAL, C., FORNIER, S. y VIGNEADULT, Y., 1987. Polychlorinated biphenyl. Residues in some Martine Organisms from Baie des Anglais (Baie-Comeau, Quebec. Saint-Lawrence Estuary) Bull. Environ. Constat. Toxicol. 37: 823.
- E. Atlas., S. GIAM Global Transport of Organic Pollutants: Ambient Concentrations in the Remote Marine Atmosphere SCIENCE 211 163-165 (1981)
- EWARDS, C.A., 1975. persistent Pesticides in the Environment. 2nd. Ed. CRC, Pres, U.S.A.
- FAO, 1975. Manual os Methods in Auatic Environment Research. Rome.
- PERSUSON, D.E., 1967. Trans. 32nd. North Am. Wildl. Natl. Resources. Conf. 103 po.

SEBASTIAN, A. G., 1981 Marine Pollution Diagnosis and Therapy. Springer- Verlag. Berlin.

SHEETS, T. J., 1980 Agricultural Pollutants. In: Introduction to Environmental Toxicology, Guthrie, F. E., and Perry, J. J., eds. Elsevier. New York.

TATTON, J. O'G, y RUZICKA, J. H. A., 1967. Organochlorine pesticides in Anartartica. Nature, 215: 346.

C A P I T U L O I I

CONTAMINACION POR HIDROCARBUROS EN EL MEDIO AMBIENTE

MARINO

1. Introducción.

Los océanos reciben anualmente un promedio de 43 millones de barriles de hidrocarburos, de este total, aproximadamente el 53% se origina por escurrimientos que provienen de: ríos, ciudades, plantas industriales e instalaciones costeras, un 32% lo constituyen los derrames accidentales ocurridos durante el transporte y carga del petróleo crudo en el mar, un 3.7% adicional es acumulado por las colisiones y encallamientos de buques tanque un 1.3% corresponde a los descontrolados de pozos perforados y el 10% restante lo constituyen las emanaciones naturales.

Los efectos de los hidrocarburos del petróleo en el medio ambiente marino pueden ser resumidos como sigue:

a) La introducción de altas concentraciones de fracciones de hidrocarburos pueden ser letales a especies marinas que sirven como alimento. A niveles subletales los peces y mariscos pueden tener concentraciones peligrosas de hidrocarburos del petróleo.

b) Las partículas aceitosas sobre el agua o los depósitos de petróleo sobre las playas, son inapropiadas desde un punto de vista estético.

c) Un decrecimiento en la diversidad y/o productividad de las especies.

d).- Los daños extensos a la vida silvestre causados generalmente por grandes derrames o al estallar las perforaciones en las zonas costeras, pueden en forma significativa hacer decrecer la población de los mamíferos, y las aves marinas, particularmente las aves que se sumergen en el agua para cazar su alimento.

Actualmente existe una gran cantidad de literatura acerca de la materia la cual el lector podrá consultar si desea ampliar este tema (Cowell 1976; Gesamp 1976; Nicoll et al. 1977; Perry 1980; Exxon 1983; Clark, 1986).

2.0 Propiedades de los hidrocarburos

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, cada fracción se compone de miles de constituyentes diferentes cubriendo una larga gama de pesos moleculares, desde 16 hasta 20,000 g/mol y cuyas estructuras son muy variables pudiendo tener dobles (C=C) o simples ligaduras (C-C), sus cadenas pueden ser ramificadas o formando ciclos (Figura 13). En un derrame petrolero, las partes más volátiles del petróleo pasaran a la atmósfera mientras que la parte más densa se hundirá y se depositará en los sedimentos o los arrecifes de corales afectando la flora y la fauna marina. El impacto del petróleo, está relacionado con la cantidad de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos acumulados en el medio ambiente marino, sobre estos compuestos se hablara brevemente.

Al rededor de 1900 fueron reportadas grandes tasas de cáncer en la piel de los trabajadores de las refinerías

de los aceites, y las industrias que utilizaban carbón, subsecuentemente de 1915 a 1918 científicos japoneses

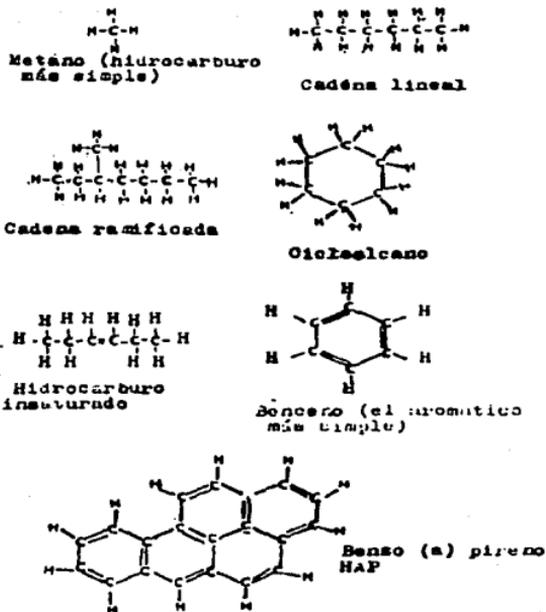


Figura 13. Estructura de algunos hidrocarburos.

demonstraron repetidas veces que pintando las orejas de los conejos y las ratas introducían un cáncer en la piel de los conejos parecido al de los trabajadores, finalmente en 1933 se identificaron los compuestos

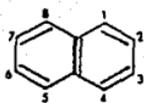
benzo(a)pireno (Cook *et al.*, 1933) y el dibenzo (a,h) antraceno como compuestos altamente cancerígenos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus análogos se forman durante la combustión incompleta de la materia orgánica como; carbón, aceites, madera, gasolina y diesel. Las fuentes más grandes, en las ciudades industriales son el uso de carbón y la madera como combustible de los calentadores; incendios a cielo abierto (incluyendo zonas forestales y de agricultura) y desechos vehiculares, mientras tanto la mayor fuente de entrada de estos hidrocarburos al medio ambiente marino es a través de los derrames petroleros, los cuales contienen cantidades importantes de hidrocarburos aromáticos de carcinogenicidad conocida (Anderson, 1977). La Figura 14 muestra la dosis letal media en ratas para algunos hidrocarburos aromáticos.

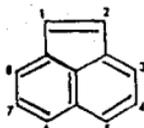
2.1 Presión de vapor

La presión de vapor es una importante propiedad física, que determina la distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el medio ambiente aire-agua-suelo. La Tabla 11 muestra las presiones de vapor a 25 °C de los hidrocarburos más representativos; en esta tabla se observa que a temperatura ambiente del aire de 25 °C el naftaleno existe en fase gas, mientras que los hidrocarburos de cinco y seis anillos, son adsorbidos en la materia particulada que posteriormente puede ser incorporados a las aguas marinas a través de precipitaciones pluviales.

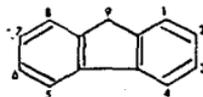
Figura 14. Estructura y dosis letal media en ratas para algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos.
 N.D. = no detectado.



NAFTALENO
 LD₅₀ 1250 mg/kg
 (en ratas)

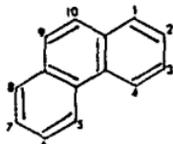


ACENAPHTILENO
 LD₅₀ N.D.

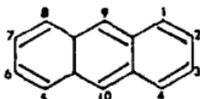


FLUORENO
 LD₅₀ N.D.

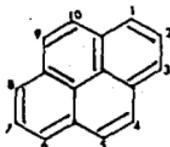
Puede producir
 cáncer



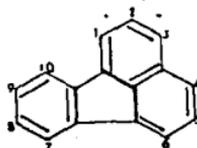
FENANTRENO
 LD₅₀ 700 mg/kg
 Puede producir
 cáncer



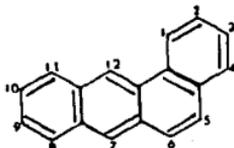
ANTRACENO
 LD₅₀ 2000 mg/kg



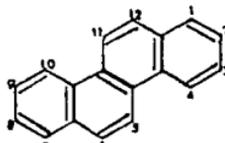
PIRENO
 LD₅₀ 10,000 mg/kg



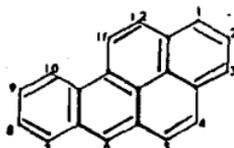
FLUORANTENO
 LD₅₀ 2000 mg/kg
 Puede producir
 cáncer



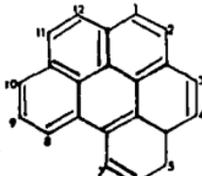
BENZO (a) ANTRACENO
 LD₅₀ 240 mg/kg
 Puede producir cáncer



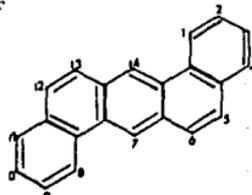
CRISENO
 LD₅₀ 99 mg/kg



BENZO (a) PIRENO
 LD₅₀ 4,035 mg/kg
 Puede producir
 cáncer



BENZO (ghi) PIRENO
 LD₅₀ N.D.



BENZO (e,n) ANTRACENO
 LD₅₀ N.D.
 Puede producir
 cáncer

Tabla 11 Presión de vapor a 25 °C de algunos Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Representativos

Compuesto	Presión de Vapor	
	mmHg	Pascules
Naftaleno	10.4 + 0.2	7.80 x 10 ⁻²
Naftaleno-d8	10.4 + 0.1	7.80 x 10 ⁻²
Acenaftileno	(8.9 + 0.2) x 10 ⁻¹	6.70 x 10 ⁻³
Acenafteno	(2.87 + 0.09) x 10 ⁻¹	2.15 x 10 ⁻³
fluoreno	(8.0 + 0.2) x 10 ⁻²	6.00 x 10 ⁻⁴
Fenantreno	(1.61 + 0.04) x 10 ⁻²	1.20 x 10 ⁻⁴
Fenantreno d10	(1.92 + 0.5) x 10 ⁻²	1.44 x 10 ⁻⁴
Antraceno	(8.0 + 0.2) x 10 ⁻⁴	6.00 x 10 ⁻⁶
Fluoranteno	(1.23 + 0.07) x 10 ⁻³	9.20 x 10 ⁻⁶
Pireno	(6.0 + 0.2) x 10 ⁻⁴	4.50 x 10 ⁻⁶
Benzo(a)antraceno	(2.8 + 0.1) x 10 ⁻⁵	2.10 x 10 ⁻¹
Criseno *	8.5 x 10 ⁻⁷	6.40 x 10 ⁻⁹
Benzo(a)pireno *	7.5 x 10 ⁻⁷	6.40 x 10 ⁻⁹
Bifenilo **	1.19 + 0.03	8.90 x 10 ⁻³

FUENTE Sonnefeld et al. 1983, excepto lo que se indique

* de Yamasaki et al. (1984)

** de Burkhard et al. (1984)

2.1.2. Solubilidad

La Tabla 12 muestra que los hidrocarburos aromáticos Policíclicos generalmente tienen baja solubilidad en agua pura (Mackay y Shiu, 1977). Sin embargo la oxidación de algunas especies (por ejemplo, ácidos, fenoles, y cetonas) pueden aumentar la solubilidad en soluciones acuosas, este dato da una buena explicación de la distribución de los hidrocarburos en las aguas marinas.

3.0 Entrada de Hidrocarburos al Medio Ambiente Marino.

Se pueden distinguir tres modos de aporte principales de hidrocarburos.

3.1. Aporte de los Ríos

Los residuos provenientes de industrias y refinerías de

aceites contaminantes son importantes. un reporte basado en Seine-Normandie (1974) cita una estimación de 10,000 toneladas de aceites usados en motores y 30,000 toneladas de aceites de uso diverso que anualmente llegan al seno de un estuario provenientes de los ríos.

Tabla 12 Solubilidad de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en agua a 25 °C

COMPUESTO	SOLUBILIDAD (µg/L)
Naftaleno	31,700
1-Metilnaftaleno	28,500
2-Metilnaftaleno	25,400
1,3-Dimetilnaftaleno	8,000
1,4-Dimetilnaftaleno	11,400
1,5-Dimetilnaftaleno	3,380
2,3-Dimetilnaftaleno	3,000
2,6-Dimetilnaftaleno	2,000
1-Etilnaftaleno	10,700
1,4,5-Trimetilnaftaleno	2,100
Bifenilo	7,000
Acenfteno	3,930
Fluoreno	1,980
Fenantreno	1,290
Antraceno	73
2-Metilantraceno	39
9-Metilantraceno	261
9,10-Dimetilantraceno	56
Pireno	135
Fluoranteno	260
Benzo(a)fluorfenó	45
Benzo(b)fluoreno	2.0
Criseno	2.0
Trifenileno	43.0
Naftaceno	0.6
Benzo(a)antraceno	14.0
7,12-Dimetilbenzo(a)antraceno	61.0
Pirileno	0.4
Benzo(a)pirano *	0.05
Benzo(c)pirano	3.8
Benzo(ghi)pirileno	0.3
Coroneno	0.1

Fuente de Lee et al., 1981 con excepción de BGA-P dato de Mackay Shiu, 1977

*-Valor a 20 °C (de Locke, 1974)

3.2. Aporte de Estuarios

Los alcantarillados urbanos e industriales descargan sus residuos directamente a los estuarios por medio de dos operaciones:

- (1) Transferencia de hidrocarburos; a pesar de las precauciones tomadas una cierta cantidad de hidrocarburos es continuamente derramada.
- (2) Instalaciones de refinerías, cuyas fuentes derramadas son estimadas en 0.001% de toneladas de hidrocarburos (Nelson- Smith, 1972) que corresponden a 50 toneladas por año.

Salas et al., (1974) mencionan algunos casos de contaminación por petróleo en la franja litoral comprendida desde la frontera con Estados Unidos de América hasta el puerto de Ensenada, Baja California, México donde se registraron 295 derrames de aceite pesado sobre la costa sur de California, E. U. A.

En 1963 se empezó a introducir petróleo a Baja California por el desembarcadero submarino de Petróleos Mexicanos que se encuentra al Norte del Rosarito, del 15 al 16 de abril de 1971 el barco-tanque "Plan de Ayala" derramó 60,000 barriles de aceite pesado cerca del Rosarito Baja California. En 1972 un barco de la Secretaría de Marina se hundió en punta San Miguel Baja California. Probablemente se causen otros derrames debido a fugas menores por accidentes en las tuberías de conducción del petróleo desde el buque-tanque hasta el desembarcadero,

de gran importancia resulta el tránsito marítimo frente a las costas del sur de California, E. U. A. y Baja California México donde se encuentra uno de los tránsitos más grandes del mundo. Barcos de diferentes tipos navegan por esta área (pesqueros, mercantes, de guerra y barcos tanque para transporte de petróleo). En Baja California México está situado el desembarcadero submarino PEMEX, donde se recibe petróleo de México, Estados Unidos, Kuwait y Venezuela.

3.3. Aporte de Mares

Este es el caso de contaminación que esencialmente provienen de accidentes, de los cuales los últimos seis accidentes más graves registrados que pusieron en peligro el medio ambiente marino son :

3.3.1. El buque tanque Arrow en la Bahía de Chedabucto en Noruega Escocia el 4 de febrero de 1970, descargó 10,000 toneladas de petróleo refinado.

3.3.2. Amoco Cadiz, un gran buque-tanque que derramó el 16 de marzo de 1978, petróleo crudo procedente de Arabia y Kuwait en el canal inglés en la costa de Gran Bretaña y que descargó 2'323,000 toneladas de petróleo pesado crudo.

3.3.3.-El pozo IXTOC-1 en México que durante un periodo de 281 días comprendidos entre el 13 de junio de 1979 al 19 de marzo de 1980 estuvo fuera de control fluyendo 3'100,000 barriles de petróleo, de los que se estima quedaron a la deriva 1'023,000 barriles. En un mar

tropical como es el de la Sonda de Campeche y parte del Golfo de México, en donde ocurrió el derrame, con temperaturas del agua del orden de 25 °C, con alto nivel de radiación solar y con alta actividad biológica; el petróleo es un material de rápida transformación cuando está a la deriva. Sujeto a procesos de: degradación, evaporación, oxidación química o fotoquímica, y una gran proporción que es asimilada por microorganismos existentes en el fitoplactón. A así pues el petróleo que quedó expuesto en la superficie del mar se dispersó en forma artificial mediante el uso de sustancias químicas biodegradables y no tóxicas . Otra mayor proporción de aceite se dispersó por las acciones de la propia naturaleza tales como el efecto de los vientos y del oleaje.

	%	Barriles
Hidrocarburos quemados y evaporados	58.1	1'802,000
Hidrocarburos recuperados en la superficie del mar	3.4	105,000
Hidrocarburos recuperados por el sombrero	5.5	170,000
Hidrocarburos que quedaron a la deriva	33.0	1'023,000
Total	100.0	3'100,000

Debido a la necesidad de correlacionar cualquier posible impacto ambiental con el pozo IXTOC-1, se hizo la caracterización del crudo virgen separando los hidrocarburos en cuatro grupos principales.

-----	-----
Hidrocarburos	Concentración (% peso)
-----	-----
Saturados	43.7%
Aromáticos	31.7%
Polares	21.8%
Asfaltenos	2.8%
-----	-----

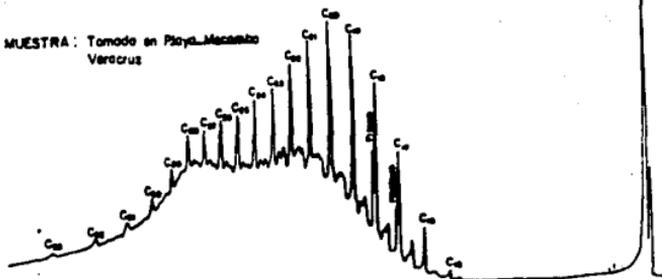
Posteriormente estas reacciones fueron analizadas por cromatografía de gases y espectrometría de masas, las muestras se recolectaron en los meses de agosto y septiembre de 1979 de un material aceitoso que arribó a algunas playas del Golfo de México. Se llegó a la conclusión de que las muestras provenían del crudo del Pozo IXTOC-1 . La Figura 15 muestra el análisis cualitativo cromatográfico en el que puede observarse la comparación entre el crudo del pozo IXTOC-1 y la similitud con la muestra de aceite tomada en una playa del Golfo de México, la playa Mocambo Veracruz y la Figura 16 muestra un esquema del tratamiento de la muestra antes de realizarse el análisis cualitativo por cromatografía de gases-masas.

Durante un período de 3.5 meses se obtuvo una recuperación volumétrica de 330,000 barriles de una emulsión agua-aceite que contenía un promedio de 68% de agua de mar y 32% de petróleo teniendo una recuperación neta de 105,000 barriles. Para controlar las manchas de petróleo derramado se utilizaron dispersantes químicos que se consideraron no perjudiciales como corexit 9527 y 9517, los parámetros químicos más importantes de las

MUESTRA: Isaac Intemperizado 500° F.



MUESTRA: Tomado en Playa Mecambo
Veracruz



INSTRUMENTO: Pye Unicam
Columna: OV-101 25 m x 0.2 mm.
TEMP. COL.: 40°C a 250°C, 4°/min.
FLUJO DE HELIO: 5 ml/min.
RELACION DEL DIVISOR DE FLUJO: 1:53
VOL. DE MUESTRA: 2 µl

Figura 15. Cromatogramas de una muestra patrón de petróleo tomada del pozo IXTAO I, comparada con otra muestra tomada de la playa Mecambo, Veracruz

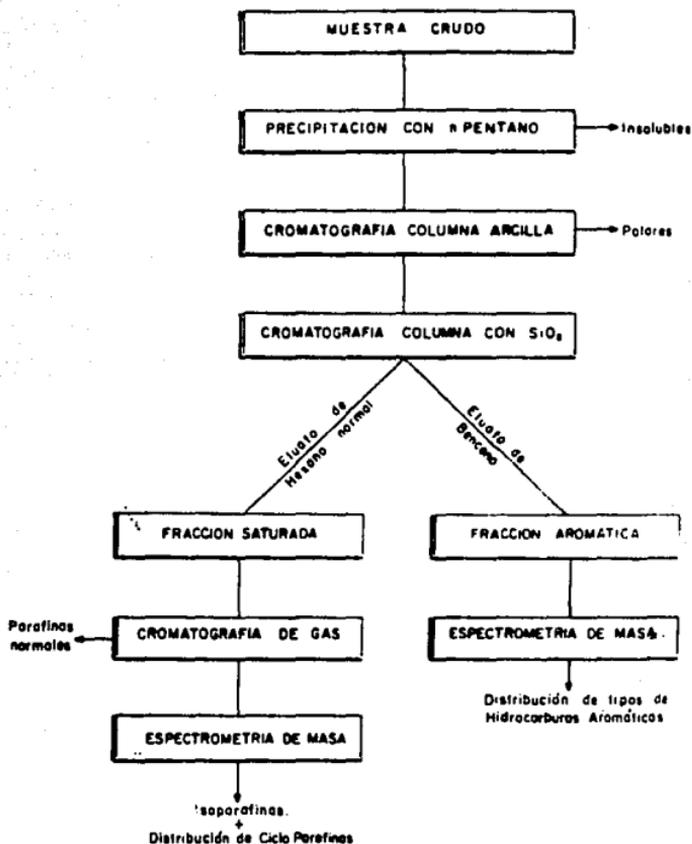


Figura I6. Marcha Analítica del crudo del pozo IXTOC I

bases dispersantes son el SAAM que comprende: sulfatos orgánicos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos orgánicos, fenoles, cloruros, cianatos, dicianatos, y nitratos. En los análisis de sedimentos de la Sonda de Campeche, se encontraron hidrocarburos parafínicos de 14 y 32 átomos de carbono con cierta predominancia de los de número impar.

Esto es común para sedimentos libres de contaminación por petróleo (Clarck y Blumer, 1967; Blumery Sass, 1972; Cronwell, 1973) ya que dichos hidrocarburos se consideran de origen biogénico y sus niveles de concentración son normales hasta 150 ppm.

3.3.4. Exxon Valdés que el 24 de marzo de 1989, causó uno de los daños más grandes, derramando 240,000 barriles de crudo en Alaska. El derrame fue observado principalmente por sus consecuencias severas en la playa Prince William, donde arribaron 35,000 toneladas del crudo convirtiendo las aguas en una crema de chocolate o mezcla de aceite/agua cuya separación no fue exitosa optando por quemar o esparcir el contaminante con dispersantes químicos. En un tiempo muy corto la mortalidad masiva se observó entre, las aves marinas, los mamíferos marinos y los peces, alrededor de unas 1000 especies entre muertas y vivas fueron encontradas cubiertas con una capa aceitosa a una semana del derrame, el número de animales afectados, así como la gran

acumulación de aceites en el fondo del mar fue difícil de estimar (Science, 1989).

3.3.5. Una nueva amenaza de contaminación en el Golfo de México se produjo el sábado 9 de junio de 1990 con la explosión e incendio del buque cisterna noruego Mega Borg, proyectándose como la mayor catástrofe ecológica en el Golfo de México desde el derrame del IXTOC-1 . El Mega Borg transportaba 140 mil toneladas de petróleo ligero (tres veces lo que llevaba el buque Exxon Valdés, que causó en Alaska el mayor desastre ecológico del mundo) y que de derramarse por completo contaminaría hasta las aguas del Golfo de México. La corriente marina de sur a norte hicieron que el crudo navegara a la deriva a sesenta millas de la costa de Texas, donde se ubican la mayoría de las industrias petroquímicas; después de cinco días se estimó un derrame de unas 400 toneladas de crudo, la Agencia de Protección del Ambiente (EPA) autorizó el uso de bacterias para disolver la capa de crudo de 45 Km de largo y 15 Km de ancho que flotaba frente a las costas de Texas. Las bacterias son extraídas del almidón del maíz y transforman las moléculas de petróleo en emulsiones de ácidos grasos .

3.3.6. El derrame de crudo en el Golfo Pérsico ocurrido en febrero de 1991 es la mayor catástrofe natural de la historia. El Golfo Pérsico se encuentra desde hace varios años expuesto al tránsito de buques petroleros y a la explotación y exportación de crudo en la plataforma

continental. Todo ello hace que se acumulen en sus playas cantidades importantes de breas y alquitranes, sumado a ésto se tiene el derrame ocasionado por la guerra en el Golfo Pérsico donde se habla de 450 millones de galones de petróleo derramados. Formando una inmensa capa de petróleo de unos 160 kilómetros por 40 kilómetros de ancho que cubría las aguas del Golfo Pérsico y navegaba hacia el sur siguiendo las costas de Omán y Somalia. El Golfo Pérsico es una cuenca semicerrada con pocos intercambios de agua con el Océano Indico, el agua circula muy lentamente, reduciendo la capacidad de dispersión del petróleo. Especialistas japoneses afirmaron que los vientos del oeste transportarían la marea negra hacia el Indico a mediados de 1992. Una de las formas de contención de la mancha de petróleo era la instalación de varios kilómetros de barreras protectoras flotantes para formar una especie de embudo gigantesco que permiera bombear el crudo para transportarlo a los buques-tanques, sin embargo la fragmentación de petróleo hizo casi imposible su contención.

La capa de petróleo devastó la bahía de Manifah, hogar de los camarones y ricos lechos marítimos antes de dar vuelta a la península y dirigirse al sur de la Bahía Defi, avanzando 5 kilómetros por día y acercándose a Jubail, importante centro industrial saudíarabe, y también lugar de rescate de la fauna silvestre. Efectos naturales como: los rayos solares, las olas y los vientos

ayudarán a que las partes más volátiles del petróleo pasen a la atmósfera, mientras que la parte más densas se depositarán en los fondos marinos, poniendo en peligro los arrecifes de coral y las comunidades que viven en el fondo del mar, principalmente: los pastos y las algas, numerosos peces y crustáceos, algunos de importancia internacional como las tortugas marinas.

4.0. Distribución de los Hidrocarburos en el Medio Ambiente Marino

Cuando una fracción de petróleo es derramada en aguas marinas una parte se disuelve y otra forma una emulsión con el agua, que pierde rápidamente sus compuestos más volátiles, entonces la parte menos volátil forma una película en la superficie del agua que se verá afectada sólo por vientos mayores de 6 a 8 metros por segundo. La película es una emulsión de tipo agua/aceite llamada comúnmente crema de chocolate que contiene de 70 a 80 % de agua y aparece al final de cierto tiempo después de grandes derrames de hidrocarburos. Cuando llega a la ribera la crema de chocolate, se amalgama con la arena o con residuos de toda clase, el agua se evapora dejando una masa compacta y la degradación se reduce, la emulsión es de tipo aceite/agua y puede ser formada por la presencia de agentes emulsionantes naturales o de detergentes derramados, la degradación fotoquímica será mucho más elevada dentro de estas emulsiones. En la

película formada es posible una degradación química de ciertos hidrocarburos: por oxidación acelerada, por fotoxidación o por degradación microbiana.

Basados en las observaciones del comportamiento en el medio ambiente marino, los hidrocarburos aromáticos Policíclicos se dividen en dos grupos:

1.- Moléculas de hidrocarburos aromáticos policíclicos de bajo peso molecular; naftaleno, fenantreno y antraceno que muestran una distribución completa a través del estuario (no relacionada con las partículas suspendidas) y que pueden encontrarse en forma disuelta en el agua

2.- Moléculas de hidrocarburos aromáticos policíclicos de alto peso molecular y sus homólogos fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, en contraste con el grupo 1) existe una alta correlación con las partículas suspendidas, estos compuestos se depositan en sedimentos y organismos acuáticos.

4.1 Hidrocarburos aromáticos disueltos

Por su baja afinidad a las partículas y por su presión de vapor los hidrocarburos del grupo 1) tienen un tiempo de residencia de pocos días en aguas marinas de baja profundidad días; algunos como: el benceno, naftaleno y fenantreno tienen como: principales procesos de remoción la degradación microbiana y la volatilización. El cambio microeterotrófico del naftaleno, (y posiblemente para

otros hidrocarburos del grupo 1) varía entre 1 y 30 días, algunos estudios han demostrado que la concentración individual de los hidrocarburos en la columna de agua varía entre 1-150 ng/l en el estuario Tamar en Londres; otros estuarios o costas cuyos niveles se conocen y han sido reportados son similares al estuario Tamar. El Río Ohio (Bans y Saxena, 1978), El Río Serven (Lewis, 1975), Algunos ríos de Alemania (Borheff y Kunte, 1964, 1965), El Río Thames en Londres (Acheson et al., 1976 y otros ríos asociados con áreas industrializadas, resultaron los más contaminados.

4.2. Evaporación

El mecanismo de evaporación, es el principal proceso natural mediante el cual el petróleo contaminante puede ser eliminado, según el contenido de compuestos volátiles en el petróleo; los componentes del petróleo difieren en sus puntos de ebullición; estos van desde temperaturas ambiente hasta casi los 500 °C. Los compuestos de bajo punto de ebullición son los alcanos saturados ligeros, los cicloalcanos y los hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular, mientras que la fracción pesada contiene principalmente hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular (Carlberg, 1980). El petróleo crudo puede contener cerca de 50% de hidrocarburos de bajo peso molecular de C₄ a C₁₂ (Golber, 1976). Parker et al. (1971) establecieron que del 25% al 30% de hidrocarburos,

1-5-

pueden ser perdidos en dos o tres días. En una evaporación simulada, Kreider (1971) demostró que el contenido de hidrocarburos con menos de catorce carbonos (punto de ebullición 250°C) pueden perderse de la superficie del mar en 10 días. Los hidrocarburos con una volatilidad limitada fueron de C_{15} a C_{25} (punto de ebullición $250 - 400^{\circ}\text{C}$) y estos serán retenidos por largo tiempo dentro una película oleosa. Por encima de C_{25} (punto de ebullición 400°C) no serán removidos (NAS, 1975).

La transferencia de una sustancia química del agua a la atmósfera (o viceversa) está en función de las propiedades del cuerpo de agua, la turbulencia la profundidad y las propiedades de la sustancia química. La evaporación se puede estimar teóricamente a partir de: la velocidad del viento, el peso molecular, el punto de ebullición de los compuestos en cuestión (Tabla 13), y una constante llamada, constante de Henry.

Quando esta constante es grande la sustancia química se particiona en forma relativamente fácil a la fase gaseosa y menos a la fase líquida, es decir hay una resistencia de la sustancia para transferirse a la fase líquida. Por el contrario, si la constante de Henry es "pequeña" la resistencia es a la fase gaseosa y el sistema está limitado por la fase gaseosa. (Figura 17).

Tabla 13. Propiedades Físicas de las Parafinas

Nombre	C _n	Punto de ebullición (°F)	Punto de fusión (°F)	densidad 60/60° F	densidad °API
Metano	1	-258.7	-296.5	0.30	340.0
Etano	2	-128.5	-297.9	0.356	265.5
Propano	3	-43.7	-305.8	0.508	147.2
n-Butano	4	31.1	-217.1	0.584	110.6
iso-Butano	4	10.9	-225.3	0.563	119.8
n-Octano	8	258.2	-70.2	0.707	68.7
2,2,4-Trimetil pentano	8	210.6	-161.6	0.696	71.8
2,2,3,3-tetra metilbutano	8	223.7	219.0	0.720	65.0
n-Decano	10	345.5	-21.4	0.734	61.2
n-Cetano	16	555.0	64.0	0.775	51.0
n-Eicosano	20	650.0	98.0	0.782	49.4
n-Triacontano	30	850.0	147.0	0.783	49.2

Los procesos de degradación química en el mar son proporcionados, en primer lugar se debe tener presente que se requiere de más energía para iniciar y mantener una reacción química que la que es requerida por los procesos de evaporación. Las reacciones químicas principalmente están confinadas a la partícula superficial del petróleo en donde la energía del sol pocas veces es limitada. Las reacciones que se presentan en el petróleo son de naturaleza oxidativa .

La auto oxidación del petróleo es posible por el oxígeno atmosférico (Hansen, 1977) y ésta no se presenta en la obscuridad a una temperatura menor de 30 °C, se realiza vía radicales libres y es catalizada por iones metálicos

pero inhibida por átomos de azufre; así Parker *et al.* (1971) reportaron que en el petróleo irradiado con una longitud de onda de 300 nm. La fotooxidación fue más rápida. (Hansen (1977) encontró que los compuestos aromáticos reaccionan preferentemente, y son los iniciadores de la fotooxidación.

Como resultado de la oxidación química, diversos compuestos son removidos del petróleo, (Tabla 14), la parte restante de éste será más densa y su viscosidad aumentará formándose partículas sólidas y semisólidas y como resultado la sedimentación se incrementa.

Tabla 14 Constantes de Tasas de Fotólisis Directa cerca de la superficie

	K_{do} día ⁻¹	I_{do} Langley/día	long nm
Hidrocarburos Aromáticos			
Policíclicos (Referencia*)			
Naftaleno	0.23	2100	310
1-Metilnaftaleno	0.76	2100	312
2-Metilnaftaleno	0.31	2100	320
Fenantreno	2.0	2100	323
Antraceno	22.0	2100	360
9-Metilantraceno	130.0	2100	380
9,10-Dimetilantraceno	48.0	2100	400
Pireno	24.0	2100	330
Fluoranteno	0.79	2100	-
Criseno	3.8	2100	320
Naftaleno	490.0	2100	440
Benzo(a)pireno	31.0	2100	380
Benzo(a)antraceno	28.0	2100	340
Plaguicidas Carbámicos			
Carbaril (ref. b)	0.32	2100	313
Profam (ref. c)	0.003	740	-
Cloroprofam (ref.c)	0.006	740	-

Referencia a Zepp y Schlotzhauer (1979)

K_{do} = Tasa directa de fotólisis cerca de la superficie

I_{do} = Cantidad promedio diaria de radiación solar

4.4. Degradación Microbiana

La degradación microbiana es el proceso más importante para la modificación y posible eliminación, de la parte del aceite que permanece cuando la evaporación ha cesado. Los procesos de degradación pueden ser eficientes en las zonas costeras, donde el organismo está constantemente adaptándose. La degradación microbiana del petróleo es un sistema multivariado y el resultado del sistema no es posible predecirlo sobre las bases de condiciones conocidas.

Estudios IN SITU son difíciles de realizar, estudios IN VITRO han demostrado que los hidrocarburos del petróleo son desde simples gases a sólidos complejos, los cuales son utilizados por las bacterias bajo condiciones apropiadas. Los hidrocarburos alifáticos son oxidados más rápidamente y por más especies microbiológicas que los aromáticos, generalmente la resistencia al ataque bacteriano se incrementa de n-alcenos, cicloalcenos y aromáticos. Los derivados que contienen nitrógeno, oxígeno, o azufre se oxidan más rápidamente (Carlberg, 1980)

En general los factores que aumentan la biodegradación son: aumento de temperatura, oxígeno disponible y nutrientes. La falta de sulfatos para desarrollar los mecanismos viables y la presencia de fuentes alternativas de carbono son limitantes (NAS, 1975; Goldberg, 1976)

Otros factores como: la salinidad, la acción del viento y olas, la temperatura y la luz solar, no solamente afectan directamente el crecimiento y el metabolismo de la biota, sino que también cambian el estado físico y la naturaleza química del petróleo.

Más de 90 especies de microorganismos son capaces de degradar el acalte; bacterias, así como hongos, han sido identificados algunas de las especies más activas son: PSEUDOMONAS, MICOBACTERIUM PROACTINOMYCES, MICROCOCUS, SARCINA, PENICILLIUM, ASPERGILLUS y BACILLUS.

En resumen la degradación microbiológica es un proceso primario de remoción, que se encuentra limitado por la presencia de oxígeno en el medio ambiente marino. Numerosos han sido los estudios del petróleo en sedimentos marinos (Atlas, 1981; Floodgate, 1984; NAS, 1975; NRC, 1985) sin embargo los aspectos de la biodegradación de estos compuestos necesita ser más estudiada, especialmente la biodegradación en medio ambiente donde el oxígeno se encuentra en bajas concentraciones, este problema es particularmente relevante en costas que contienen lagunas, pantanos y otras tierras húmedas, donde la concentración de oxígeno es el factor clave en la biodegradación de hidrocarburos en sedimentos (PEMEX, 1988).

Un estudio del efecto del oxígeno IN VITRO en la degradación de hidrocarburos, se realizó con muestras de

sedimentos que fueron tomadas cerca de una refinería que ha tenido emisiones de petróleo desde hace 40 años, los sedimentos contenían microflora, capaz de degradar combustible (65% de degradación) mezcla de C₁₉, C₂₀ (97% de degradación) y fenantreno (67%) bajo condiciones aeróbicas.

Todos los resultados obtenidos sobre la biodegradación de hidrocarburos en sedimentos, muestran que la biodegradación de hidrocarburos es posible cuando la concentración de oxígeno es alta hasta 2 partes por millón, pero no es detectable con los métodos analíticos usados (5% de precisión) si la concentración de oxígeno es más baja de 0.2 partes por millón.

Actualmente la degradación anaerobia del petróleo es todavía una pregunta abierta, la información del mecanismo que involucra el ataque anaerobio en hidrocarburos es muy limitada, se pueden mencionar los estudios de Senes y Azoulay (1961), quienes fueron los primeros en demostrar la deshidrogenación del n-heptano por extractos crudos de *Pseudomonas aeruginosa*. Parekhet et al. (1977) reportaron la identificación y purificación de la alqueno hidrogenasa en *Pseudomonas sp.* Schink (1985a) demostró que los hidrocarburos insaturados pueden ser degradados bajo condiciones anaerobias. Schink (1985b) aisló de sedimentos anaerobios marinos una

bacteria anaerobia capaz de degradar acetileno bajo condiciones anaerobias.

5.0. Hidrocarburos en Sedimentos y Organismos

Muchas son las fuentes de información que se tienen sobre los hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos y organismos marinos (Bieri *et al.*, 1978; Hites *et al.*, 1980 ; John *et al.*, 1979; Wakenam *et al.*, 1980). Los hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular como crisenos, benzoantracenos y benzopirenos se afectan primeramente en los sedimentos y por oxidación fotoquímica. Lee *et al.*, 1978 sugieren que el mar abierto se caracteriza por bajas concentraciones de partículas suspendidas, en consecuencia el grado de sedimentación es bajo y la oxidación es alta, en cambio las altas concentraciones en sedimentos ocurren a máxima turbidez donde: la marea de un estuario, el movimiento de los sólidos suspendidos y la sedimentación son importantes en la distribución de estos hidrocarburos aromáticos policíclicos. Estudios en el laboratorio de la degradación de benzo(a)pireno en muestras acuosas tomadas de un estuario contaminado (estuario Tamar en Londres), muestran un tiempo de residencia del compuesto entre 2000 y 9000 días. Los sedimentos del estuario contienen típicamente entre 50-150 ng/g en peso húmedo de los hidrocarburos aromáticos Policíclicos.

Un estudio sobre la concentración de 17 hidrocarburos aromáticos Policíclicos (Tabla 15), determinados en muestras de sedimentos tomados de 51 sitios del Golfo de México, muestran concentraciones (tabla 3) de 507 ppb en promedio y la concentración más alta de 4,357 ppb. En este estudio se desconoce cuáles son las fuentes de contaminación que originan concentraciones tan altas de estos compuestos, sin embargo es muy probable que la fuente sea la pirólisis de materiales orgánicos por varios procesos incluyendo la combustión incompleta, la carbonización, los incendios forestales etc. En un petróleo la relación antraceno/fenantreno es de 50 mientras tanto la relación encontrada en los sedimentos del Golfo de México fue de 1 a 4.8 lo cual indica que la contaminación por petróleo no es la mayor fuente de entrada de los hidrocarburos aromáticos Policíclicos en las aguas del Golfo de México; de igual forma los hidrocarburos aromáticos presentes en los sedimentos del estuario Seven en Inglaterra son generalmente atribuidos a la combustión de productos fósiles (Thompson y Egliton, 1978). Sin embargo los últimos derrames petroleros (accidentales o provocados) ocurridos en los medios acuáticos proporcionan evidencias claras de la contaminación por petróleo que a su vez dependerá de las características del ecosistema y del crudo derramado

(Clark, 1986). Así pues se tienen estudios que muestran las marcas biológicas de algunos alcanos provenientes de contaminación petrogénica, en muestras de lodo intersticial cerca de Australia (Thompson y Eglinton, 1978; Brassell y Eglinton, 1980), mientras que los hidrocarburos aromáticos Policíclicos en los sedimentos de estuario Serven en Inglaterra son generalmente atribuidos a la combustión de productos fósiles (Thompson y Eglinton, 1978).

Tabla 15 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos determinados en el Golfo de México NOAA, 1988

Naftaleno	2-Metilnaftaleno
1-Metilnaftaleno	2,6-Dimetilnaftaleno
Acenafteno	Fluoreno
Fenantreno	Antraceno
1-Metilfenantreno	Fluoranteno
Pireno	Benzo(a)antraceno
Criseño	Benzo(c)pireno
Benzo(a)pireno	Pirileno
Dibenzo(ah)antraceno	

5.1. Bioacumulación

En general los organismos marinos acumulan hidrocarburos aromáticos Policíclicos de bajo peso molecular con respecto a los encontrados en los sedimentos (Figura 18) esto es debido a que los hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular son relativamente más solubles en agua, se encontró más disponibles a la fauna acuática. Botello (1974), realizó un estudio sobre la degradación de derivados del petróleo en dos tipos de camarones:

Penaeus aztecus y *Penaeus duoraum* encontró que (Figura 19) el *Penaeus duoraum* muestra una biodegradación casi total de los hidrocarburos entre dodecano ($C_{12}H_{26}$) y el eicosano ($C_{20}H_{42}$) y una bioacumulación en los tejidos del docosano ($C_{22}H_{46}$) hasta el hexatriocontano ($C_{36}H_{74}$) a diferencia del *Penaeus duoraum* el *Penaeus aztecus* presenta mayor bioacumulación en sus tejidos encontrándose hidrocarburos que van de tetradecano ($C_{14}H_{30}$) al Eicosano ($C_{20}H_{42}$) con una mayor concentración en el Hexadecano ($C_{16}H_{34}$) y el Octadecano ($C_{18}H_{38}$).

Estas bioacumulaciones son transferidas a niveles tróficos superiores alcanzando su máximo nivel en el hombre al cual llegan a través del consumo de especies marinas, principalmente peces, crustáceos y moluscos (Blumer, 1970; Zobeel 1971).

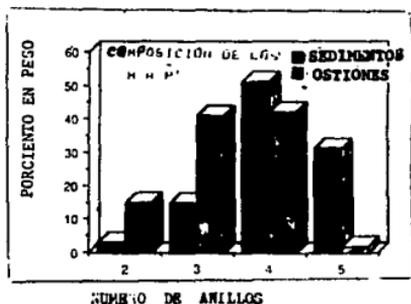
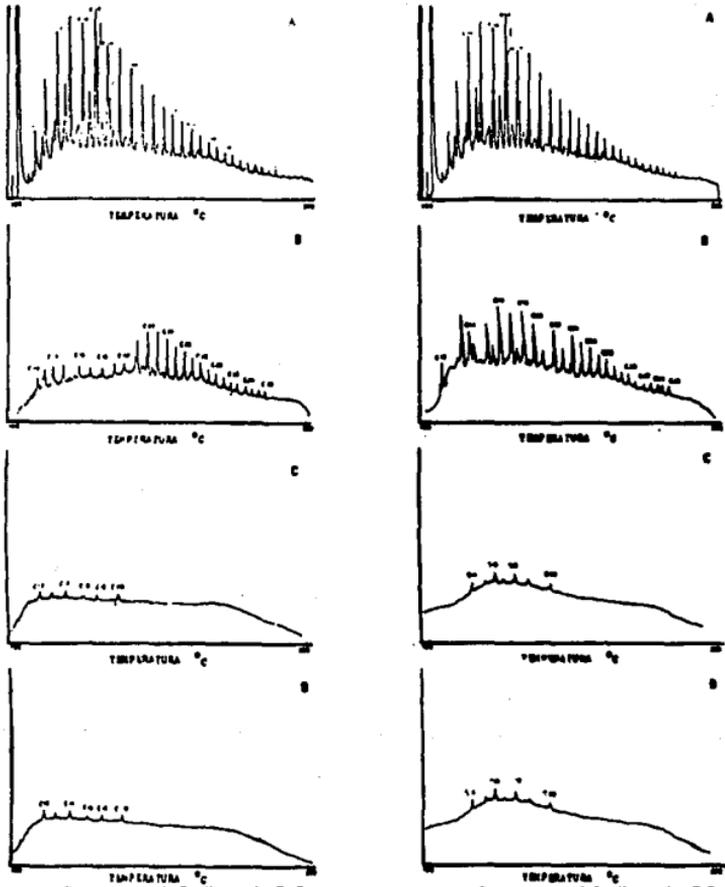


Figura 18. Porcentaje en peso promedio contra numero de anillos de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, comparado entre sedimentos y ostiones



Cromatogramas. A. Petróleo crudo, B. *Penaeus duorarum* experimental, C. *Penaeus duorarum* control antes del experimento, D. *Penaeus duorarum* control después del experimento.

Cromatogramas. A. Petróleo crudo, B. *Penaeus aztecus* experimental, C. *Penaeus aztecus* control antes del experimento, D. *Penaeus aztecus* control después del experimento.

Figura 19. Degradación de derivados del Petróleo en unos tipos de Camarones

5.2. Efectos de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el crecimiento y metabolismo de la Flora y Fauna Marina

Los efectos de la exposición al petróleo son muy difíciles de aislar de otros contaminantes, además altos niveles y grados de exposición son requeridos para causar anomalías que son difíciles de encontrar, en la práctica. Los estudios en el laboratorio y en el campo han demostrado que los peces e invertebrados expuestos al petróleo (dispersado natural o químicamente), fracciones del petróleo o hidrocarburos aromáticos individuales pueden causar diversas alteraciones a nivel celular y subcelular en sus tejidos, además bajas concentraciones de crudo (1.0 mg/L) pueden interferir con la producción y la supervivencia de los gametos (células reproductoras) de algunas algas e invertebrados. La viabilidad de algunos estados embrionarios, particularmente en las aves y algunos peces, es reducida marcadamente por niveles altos de exposición.

La mayor parte de los estudios han examinado los efectos de los contaminantes crónicos o persistentes y se ha encontrado una reducción en el crecimiento de pastos marinos, macroalgas, mariscos y peces. La distribución del crecimiento es más significativa en aquellos organismos que viven en contacto continuo con sedimentos aceitosos del fondo (moluscos, y animales filtradores).

Sin embargo algunas plantas tales como los manglares aparentemente su crecimiento es estimulado después de una ligera exposición al petróleo .

5.3. Efectos sobre microorganismos

El efecto del crudo sobre los microorganismos marinos (bacterias, levaduras, hongos) depende del tipo y volumen del derrame de petróleo, grado de dispersión, circulación del agua, el oxígeno, el flujo de nutrientes, la población microbiana presente y su grado previo de exposición a los hidrocarburos del petróleo, el análisis bacteriológico de aguas, sedimentos y comunidades bentónicas son indicadores de contaminación, en particular de organismos bentónicos (Reish D. J., 1973). Los crudos ligeros y las fracciones tóxicas volátiles del medio, y los crudos pesados, pueden disminuir la actividad normal de los microorganismos, el petróleo puede alterar la distribución de especies de los microorganismos dentro de un área causando mortandad en aquellas especies sensibles mientras que las especies que utilizan a los hidrocarburos como fuente de carbono se verán beneficiadas.

5.4. Efectos sobre el Plactón

El fitoplactón y parte del planctón son más sensible a los hidrocarburos del petróleo que el zooplanctón. Extractos de crudo, petróleo y dispersantes inhiben el crecimiento del fitoplactón, y hacen decrecer la tasa de

la fotosíntesis. La adición al agua de mar de 100 ppb. de petróleo disminuirá la fotosíntesis de estos organismos en un 60% las diatomeas mueren cuando son expuestas 24 horas a 100 ppm de petróleo o queroseno, mientras que el zooplanctón es más resistente a los efectos letales del petróleo y lo acumulan rápidamente. Las larvas de peces y especies bentónicas pasan un tiempo en el zooplanctón y son más susceptibles a ser tóxicos que cuando son adultos.

5.5 Efectos sobre los Peces

Los estados larvarios de los peces pueden ser sensibles a los hidrocarburos disueltos del petróleo en la columna de agua, estos van desde el rompimiento de huevecillos en la incubación, deformación de larvas y mortalidad de larvas. Los peces adultos son altamente móviles y la natural excreción de las mucosas permite que éstos eviten una contaminación potencial del petróleo.

Los hidrocarburos disueltos dispersados pueden ser asimilados a través de las branquias o ingeridos, acumulándose en el hígado, vesícula biliar y estómago. Los peces tienen la capacidad de metabolizar a los hidrocarburos y pueden excretarlos ya sea como hidrocarburos derivados o metabolitos.

Una alta concentración de hidrocarburos en la columna de agua durante un derrame puede causar una mortandad de peces adultos.

5.6. Efectos sobre aves y mamíferos marinos

La vulnerabilidad de varias aves a la contaminación por petróleo varía con las especies y su forma de vida. Las aves marinas que son gregarias y tienden a congregarse sobre el agua y aquellas que se sumergen para alimentarse son obviamente las más afectadas. Ejemplos de tales aves son, alcas, colimbas, y patos marinos.

El impacto directo del crudo sobre las aves incluye la pérdida del aislamiento, flotabilidad y capacidad de vuelo debido al plumaje aceitado (por petróleo), igualmente sofocación, hipotermia, incremento en el metabolismo, decrecimiento en la habilidad para alimentarse y así la muerte. La ingestión del petróleo, sobre todo como resultado del aseo de sus alas da como consecuencia varios desordenes fisiológicos, como irritación respiratoria e intestinal y daño a órganos tales como, hígado, riñones y páncreas.

Las focas, las morsas, los leones marinos, las marsopas, las vacas marinas, las nutrias y los visones ocupan los hábitat costeros y son víctimas potenciales de la contaminación por petróleo. Las ballenas y los delfines son poderosos nadadores y aparentemente abandonan las áreas contaminadas. La adherencia del petróleo en estos animales depende de la textura de su piel o pelaje y la viscosidad del petróleo. Es improbable que el petróleo se adhiera a las morsas, las vacas marinas y marsopas, las

cuales generalmente tienen muy poco desarrollado el pelaje. Para animales más cubiertos, tales como las nutrias y las focas es más peligroso. las propiedades de aislamiento térmico, la impermeabilidad, y la flotabilidad de su pelaje puede ser sustancialmente reducida por un derrame, dando como resultado escalofríos, hipotermia, incremento del metabolismo, agotamiento y muerte. No obstante, los efectos potenciales de la ingestión del petróleo en muchos mamíferos son desconocidos.

6.0. Efectos sobre la Salud Humana

Los impactos de los derrames de petróleo sobre la salud humana son : El contacto físico o la inhalación directa, y el consumo de alimentos marinos contaminados (exposición crónica).

Las experiencias en algunos derrames masivos han demostrado que la exposición prolongada a los vapores densos los cuales se acumulan pueden afectar la salud humana provocando dolor de cabeza, náuseas, vómitos, mareos y dolores abdominales. Un contacto prolongado con la piel causa irritación, la toxicidad del petróleo está relacionada con la cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en éste, y pueden ser introducidos al organismo humano a través de la cadena alimenticia, muchos de los hidrocarburos aromáticos tienen característica carcinogénicas. En general todos los

compuestos químicos deben ser considerados peligrosos aunque su toxicidad no haya sido comprobada. El naftaleno (uno de los hidrocarburos aromáticos más sencillos) puede causar irritación cutánea y ocular, daños si es inhalado, ingerido u absorbido por la piel. Exposiciones prolongadas causan náuseas, dolor de cabeza, vértigo y daños a los ojos, un contacto directo del compuesto a sus vapores pueden causar inflamación ocular, irritación en el tracto respiratorio y la membrana mucosa, si se ingiere puede causar daños al hígado, y al sistema nervioso.

LITERATURA CITADA

ANDERSON, J. W. 1979. Responser to sublethal level of Petroleum Hydrocarbons: Are They Sensitive Indicators do they Correlate with Tissue Contamination pp. 94-114. In: Wolfe (ed.).' Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms Pergamon Press, New York.

ANON ,1982. Workshop on the alalysis of hydrocarbon in seawater. Baltic Sea Environmenta Proceeding, No. 6.

Botello V. Alfonso. "Utilización y Degradación del Petróleo Crudo por dos Especies de Casarón Panaeus DUCORARUM y Panaeus AZTECUS. An. Centro del Mar y Limnol. 2 /1/: 67-72 (1975)

CARLBERG, S. R.,1980. Oil Pollution of the Marine Environment With a Emphasis on Estuarine Studies, pp. 367-402. In: Alausson, E. and Cato, I (eds.). Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. John Wiley and Sons, Chichester.

CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE, 1988. Modelos del Destino de Sustancias Tóxicas, p. 68-76

CLARK, R. B., 1986 Marine Pollution. Claredon Press, Oxford.

CLARK, R. C. and BLUMER, M., 1967. distribution of n- paraffins in Marine Organisms and Sediments. Limnol. Oceanogr. 12: 19-87

CLARK, R. C. AND FINLEY, J. S., 1973. Techniques for Analysis of Paraffin Hydrocarbons and for Interpretation of data to assens Oil Spill Effects in Aquatic Organisms. In: Proc. Joint. Conf. on Prev. and Control Oil Spills. American Petroleum Institute Washington, D. C. pp 161-1772.

COWELL, E. B., 1976. Oil Pollution of the sea. Marine Pollution, Johnston, R., ed. Academic Press. Lomdon.

EHAHARDT, M. 1982. Determination of Petroleum. Residues dissolved and/ or Finely dispersed. In: Methods of Seawater Analysis, Grashoff, K. ed. Verlag Chemie.

EXXON CORPORATION, 1983. Fate and effects fo Petroleum in the Marine Enviroment. Vol V. Exxon Production Research Company, U.S.A.

FARRINGTON, J. W. and TRIPP, B.W., 1975 A comparison of Analysis Methods for Hydrocarbons in Surface Sediments. Marine Chemistry un the Coastal Environmenta. 18: 267-284.

FARRINGTON, J. W. and QUIN, J. C., 1973 Petroleum Hydrocarbons in Narragansett Bay. Survey of Hydrocarbons in Sediments and clams (*Mercenaria Mercenaria*). Estuarine Coastal Mar. Sci., 1: pp71-79

GESAMP- IMCO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN. Joint Froup of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution (GESAMP). Reviwn of Harmful Sbustances. Rep. Stud. GESAMP, 1976. 2: pp 1-80

G. MILLE, M. NUIYONO, T. EL JAMMAL and J.C. BERTRAND. "Effects of Oxygen on Hydrocarbon Degradation Studies in vitro en Sufficial Sediments" Estuarine, Coastal and Shelf Science (1988) 27: 283-295.

GLOBERG, E.D., 1976. The Healt of the Oceans. The UNESCO, press Paris, 1972.

HANSEN, H. P., 1977. Photodegradatoin of hydrocarbons surface film. In: Petroleum hydrocarbons in the marine environment, (eds. Mc Intyre and Whittle). Rapp. P. v. Réunion Cons. INT Explor. Mer., 171: 101-106.

J.W. READMAN, R.F.C. MANTOURA, M.M. RHEAD and L. BROWN. "Aquatic Distribution and Hetrotrophjic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Tamar Estuary". Estuarine Coastal and Shelf Science 14: pp 369-398 (1982).

KREIDER, R. E., 1971. Identification of Oil Leads and Spills. Proceedings of Joint Conference on the Prevention and Control of Oil Spills, API/EPA/USCG, Washington, D. C. 15-17 june, pp 119-124.

LESLIE ROBERTS "Long slow Recovery Predicted for Alaska" Science 244: pp 22-24 (1989).

MALCOLLM, L., SPAULDING, MARK REED, ERIC ANDERSON "Oil Spill Fishery Impact Assessment Model: Sensitivity to Spill location and Timing" Estuarine, Coastal and Shelf Science 20: pp 41-53 (1985).

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 1975. Petroleum in the Marine Environment: Proceedings of Workshop pn Inputs, fates and the Effects of Petroleum in the Marine Environment, May 21-25 1973. Washington, D. C., pp197.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 1981 Workshop to Update Petroleum in the Marine Environment, november 9-13.

NELSON-SMIT, A., 1972. Oil Pollution and Marine Ecology. Elek, London.

PARKER, C.A., FREGARDE, M. and HATCHARD, C.G., 1971. The effects of some chemical and biological factors on the degradation of crude oil at sea. In Hepple, P. (ed.), Water Pollution by Oil. Institute of Petroleum. The Elsevier Publishing Company Ltd, Amsterdam, London, New York, pp 193.

PARKER, P. L. and MENZEL, D., 1974. Effects of Pollutions on Marine Organisms. Deliberation, International Decade of Ocean Exploration. August, 11-14, 1974.

PERRY, J.J., 1980. Oil in the Biosphere. In: Guthrie, F. E. and Perry, J. J. eds., Introduction to Environmental Toxicology. Elsevier. New York.

PROGRAMA COORDINADO DE ESTUDIOS ECOLOGICOS EN LA SONDA DE CAMPECHE " Informe de los trabajos realizados para el control del Pozo Ixtoc 1, el combate del derrame de petróleo y sus efectos sobre el ambiente marino.

ROBERT, P. GRIFFITHS, BRUCE A., CALDWELL, WILLIAM A. BROICH and RICHARD Y. MORITA. "The Long-term Effects of Crude Oil on Microbial Processes in Subarctic Marine Sediments". Estuarine, COASTAL AND shelf Science 15: pp 183-198. (1982).

Salas Octavio, A. Noshikawa K. "Contenido de Níquel y Vanadio en los Aceites Pesados que contaminan la Costa desde la frontera de Estados Unidos hasta Ensanada Baja California" Ciencias Marinas 1 /1/ 1-15 (1974).

T.L. WADE, E. L. ATLAS, J.M. BROOKS, M. C. KENNICUTT, R.G. FOX . NOAA Gulf of México Status and Trends Program: Trace Organic Contaminant Distribution in Sediments and Oysters. Estuaries 11: 171 - 179 (1988).

CAPITULO III

CONTAMINACION POR METALES TRAZA EN EL MEDIO AMBIENTE MARINO

1. Introducción

La contaminación de las aguas costeras por elementos traza como: mercurio, plomo, cobre, cinc, cromo, arsénico y selenio por mencionar sólo los mejor estudiados, ha venido cobrando creciente interés, a pesar de la reducida información sobre los niveles naturales de elementos traza en el medio ambiente acuático y sus variaciones naturales o provocadas. Durante el transporte de los metales traza hacia los océanos, estos se encuentran sujetos a un gran número de procesos que cambian su distribución en el medio ambiente. Se ha demostrado que algunos de estos procesos como la asimilación biológica, la rápida adsorción por el material particulado, (por ejemplo detritus, el planctón, y los sedimentos suspendidos), y la liberación de metales durante la diagénesis de los sedimentos son de importancia revelante en los ciclos geoquímicos de éstos elementos traza; aunque los dos primeros procesos pueden dar una falsa imagen del grado de contaminación por metales.

El agua (ciclo hidrológico) y los vientos (atmósfera) constituyen los mejores medios de transporte para los metales. Figura 20. Históricamente el grado de emisión de metales traza a la atmósfera es bajo debido a que estos presentan baja volatilidad, sin embargo procesos de alta temperatura como fundición y combustión aumentan el grado de emisión de algunos metales, representando este aumento como una entrada antropogénica que perturba el ciclo de los metales en el medio ambiente. El ciclo hidrológico es también un proceso natural a través del cual los metales traza son transferidos y depositados en las aguas oceánicas, y una vez que los metales provenientes de ríos y atmósfera se juntan en el océano, importantes procesos tienen lugar en la interfase río-océano donde se juntan las concentraciones de metales de origen natural y antropogénico para finalmente llegar a los sedimentos oceánicos donde algunos de ellos tardarán millones de años antes de que tomen parte en el siguiente ciclo hidrológico.

En general y bajo circunstancias ideales se deben establecer los siguientes aspectos, relacionados con la presencia en el ambiente marino de elementos traza potencialmente tóxicos:

- A) Transferencia de metales al medio ambiente marino por fuentes naturales o inducidas por actividades humanas.
- B) Distribución y dispersión dentro de la columna líquida e interfases.
- C) Acumulación transformación y transferencia dentro de los ciclos biológicos marinos.

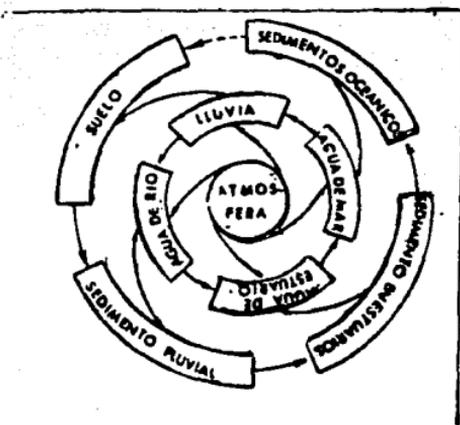


Figura 20. Movimiento de los metales traza en el ciclo hidrológico. La parte exterior representa al transporte de trazas de metales, la parte media representa el movimiento de los metales traza solubles y sus interacciones con las partículas. El círculo interior representa a la atmósfera y su influencia en todas las partes del ciclo hidrológico

1.1. Clasificación de los metales

Los metales son constituyentes naturales de las aguas de mar y muchos de ellos son esenciales para la vida acuática, los más estudiados se clasifican en tres grupos (Vázquez y Baeza, en preparación).

- 1) Metales de transición (hierro, cobre, cobalto, manganeso) esenciales a bajas concentraciones pero tóxicos en concentraciones altas.
- 2) Metales ligeros (sodio potasio, calcio)
- 3) Metales pesados (mercurio, plomo, selenio arsénico) generalmente no se requieren en actividades metabólicas y son tóxicos aún en concentraciones bajas.

2.0. Propiedades de los metales

En la superficie del agua los metales traza están presentes en una gran variedad de compuestos químicos

Iones simples hidratados	Zn(H ₂ O) ₆ ²⁺
Iones en diferentes estados de oxidación	As ^{+III} , As ^{+V} , Cr ^{+III} Cr ^{+VI}
Complejos débiles	Cu-ácido fulvico
Complejos liposolubles	CH ₃ -Hg
Especies organometalicas	CH ₃ AsO(OH) ₂

También pueden existir como metales adsorbidos o contenidos en las partículas. Los organismos pueden regular la concentración de metales por excreción, sin embargo algunos metales muestran una marcada tendencia a la bioacumulación. Algunas especies lipofílicas como el metil mercurio se acumulan en un factor de 10⁶ a 10⁸ en peces (Stoker, D. K., et al, 1983), y esto es el resultado de una rápida difusión de un metal liposoluble a través de la biomenbrana. El área superficial de un organismo es una parte importante para los procesos de difusión de un metal a través de la membrana celular, la Figura 21 muestra los mecanismos de transporte de especies iónicas y moleculares a través de la membrana biológica, estos transportes son objeto de recientes estudios y generalmente se acepta la difusión pasiva, transporte facilitado mediante un acarreador y el transporte activo como los mejores transportadores.

Así pues la interacción de los metales con los componentes celulares depende de la forma química en la que este metal

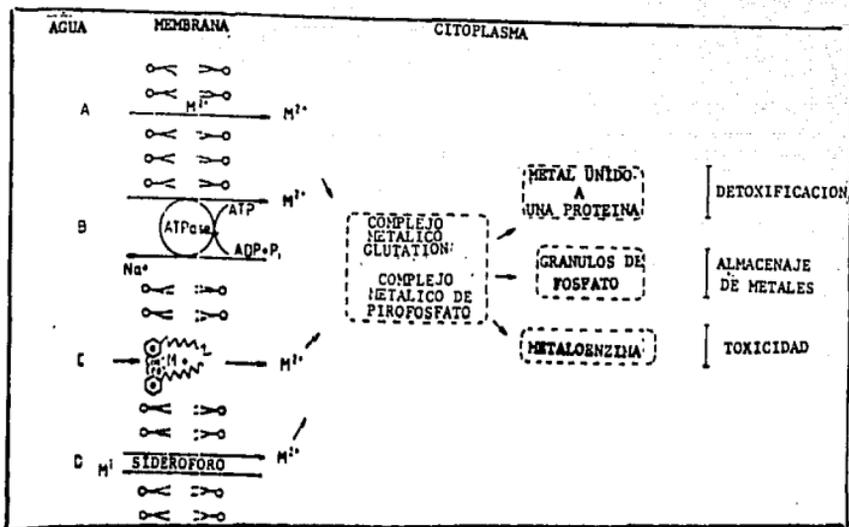


Figura 21. Mecanismo de transporte a través de la biomembrana incluyendo
 A) Difusión pasiva, B) Transporte activo, C) Transporte facilitado y D) Difusión
 extracelular ionofora.

se encuentre, pueden estar directamente unidos a una proteína, enzima y otra molécula biológica, para esta interacción es igualmente importante la biodisponibilidad de los metales y la toxicidad de las distintas formas de oxidación química de un mismo metal. Por ejemplo se sabe que la forma más tóxica del arsénico es el arsénico (III) y no el arsénico (V) y que la formación de complejos alquilmercúricos son extremadamente tóxicos para los organismos acuáticos.

2.1.1. Arsénico

El arsénico se puede presentar formando compuestos orgánicos que se encuentran en numerosos procesos industriales como; producción de materiales semiconductores, en aleaciones de plomo y cobre, en manufactura de ciertos lentes, en la industria química (como catalizadores en la purificación de gases industriales para remoción de azufre), en pigmentos, pinturas, plaguicidas, herbicidas y rodenticidas. El arsénico se encuentra distribuido en la litosfera en cantidades pequeñas formando compuestos con el estado de oxidación As (III) y As (V), en condiciones normales la superficie del suelo contiene más cantidad de arsénico (V) mientras tanto una concentración elevada de arsénico (III) es un buen indicador de contaminación por arsénico. Los niveles de arsénico en los ríos y lagos es generalmente menor de 10 µg/l y de éste el As (III) puede representar el 8% del total, la concentración de arsénico en las aguas

marinas también depende del contenido de estas en las rocas profundas que puede ser de 1.8 a 3.4 mg de arsénico/l y en condiciones de baja aeración el As (III) puede representar del 25 al 50 % del total de arsénico, afectando principalmente a los peces y los crustáceos los cuales pueden acumular altas cantidades de este metal.

Las fuentes naturales de arsénico en la atmósfera son de aproximadamente 7.8×10^6 Kg/año y las fuentes antropogénicas aportan 23.7×10^6 Kg/año, las principales fuentes son; producción de plomo, cobre y zinc combustión de carbón y madera y actividades mineras y agrícolas que contaminan las aguas naturales por vía atmosférica.

2.1.2. Cadmio

El cadmio y sus compuestos inorgánicos se encuentran en numerosos procesos industriales; en pigmentos, fabricación de vidrio plástico, telas y hules, en la producción de baterías Ni-Cd, como estabilizadores en PVC y otros termoplásticos, en fotografía, litografía, en fotoconductores, celdas solares fotoeléctricas y en control de roedores.

El cadmio es un elemento relativamente raro en la litosfera y sus emisiones antropogénicas se suman de 7.3×10^3 toneladas/10 años de 1951 a 1980 a una emisión natural de aproximadamente 0.8×10^3 toneladas/año. Las principales fuentes contaminantes son: producción de algunos metales, incineración de residuos industriales, combustión de madera,

aceite, gasolina y carbón. El cadmio entra al organismo humano a través de la cadena alimenticia (vía plantas, y productos animales especialmente pescado y cangrejo).

2.1.3 Cromo

El cromo y algunos compuestos con cromo son ampliamente usados en metalurgia (manufactura de acero inoxidable y aleaciones), en platinado para protección de corrosión, en la industria textil, en fotografía y en refractores industriales.

El cromo (III) y el Cr (VI) se encuentran en la naturaleza y de estas dos formas químicas el Cr (III) es el que forma sales con baja toxicidad, la contaminación atmosférica por cromo es baja en el aire urbano menor de 50 ng/m^3 y menor de 10 ng/m^3 en áreas rurales, las fuentes principales de cromo son; industria metalúrgica y cementera, combustión de carbón y emisión de asbesto, el cromo no es un contaminante usual del suelo ($250 \text{ } \mu\text{g/g}$) y de las aguas ($1 \text{ a } 10 \text{ } \mu\text{g/l}$).

2.1.4. Hierro

Aunque el hierro no se considera un contaminante ambiental existen casos de intoxicación accidental con sales de hierro, que se han convertido en un problema toxicológico que lleva al organismo a la condición conocida como siderosis.

2.1.5. Plomo

El plomo es un metal ampliamente utilizado en la industria para fabricación de pigmentos, estabilizadores en la producción de PVC, manufactura de compuestos alquil-plomo, soldadura, manufactura de ciertos automóviles, baterías, aditivos, aleaciones, instalaciones resistentes al ácido, cerámica, y estabilizantes .

El plomo es el metal pesado más abundante en el ambiente, en comparación con las emanaciones naturales atmosféricas de aproximadamente 24.5×10^3 toneladas /año las fuentes antropogénicas contribuyen con 450×10^2 toneladas/año a la contaminación del aire.

Las fuentes de contaminación más importantes en aire son: combustión de compuestos alquil-plomo presentes en aceites y gasolinas (aproximadamente 60%), la producción de metales no ferrosos (aproximadamente 17%), producción de acero (aproximadamente 11%) y la combustión de carbón (aproximadamente 14%).

El plomo se encuentra generalmente en bajas concentraciones en aguas marinas no contaminadas (10^{-10} M).

2.1.6. Mercurio

El mercurio es un elemento ampliamente usado en la producción del cloro por electrólisis, equipo electrónico (baterías switches), termómetros barómetros, pinturas, amalgamas, plaguicidas, fungicidas, adhesivos, usos farmacéuticos

La mayor fuente de mercurio en el medio ambiente es el desgaste de las cortezas de la tierra evaluados en 30×10^3 toneladas/año y las fuentes antropogénicas contribuyen aproximadamente con 20×10^3 toneladas/año, estas son de importancia considerable en términos de contaminación local. Las principales fuentes de contaminación son: quema de petróleo, gas natural, carbón, o materiales fósiles, en la industria la producción de cemento acero y energía, el suelo y las aguas naturales pueden contaminarse con mercurio vía atmosférica, además el destino del mercurio en el medio ambiente es muy variable puede sufrir una metanización como resultado de transformaciones anaeróbicas y aeróbicas, las bacterias anaeróbicas realizan una metanización del mercurio mediante un proceso no enzimático utilizando metilcobalamina, la metilación aerobia es mediante la homocisteína, el dimetilmercurio formado por la acción de las bacterias en los sedimentos de lagos, ríos y océanos entran a la cadena alimenticia y se acumulan en altas concentraciones en los peces.

3.0. Fuentes de Entrada de los Metales Traza al Medio Ambiente Marino.

La contaminación en las áreas costeras, estuarinas y marinas pueden generalmente ser atribuidas a las siguientes causas (Weichart, 1973)

1.- Entradas directas de desechos industriales y municipales situados cerca de la costa; a pesar de los grandes esfuerzos

por abatir la contaminación (Gross, 1978) en los Estados Unidos se dragan alrededor de 2×10^8 metros cúbicos de desechos por año, para visualizar el problema se estima (Tabla 16) que las aguas de alcantarillado son la fuente más importante con una magnitud de 10^2 toneladas por año seguida de los escombros de construcción y demolición, y por último las entradas atmosféricas, (Krom et al., 1981)

Tabla 16. Estimaciones del flujo de metales traza provenientes de New York y que se dirigen a la costa. Flujo 10^2 toneladas/año, Krom et al., 1981.

	Cu	Pb	Zn	Cd
Total de material de escombros dragado	12	9	-	0.24
Fango de aguas residuales de alcantarillado	4-8	1-35	2-9	-
Entrada atmosférica mínima	-	1	1	0.02
Entrada atmosférica máxima	1.5	5	5	0.04

Cifuentes et al., 1972 reportaron que la contaminación en las lagunas del Golfo de México son causadas principalmente por : Industria alimenticia, azucarera, petroquímica y por aguas residuales municipales.

3.1. Entrada a través de los ríos

Los ríos constituyen una de las mayores aportaciones de metales traza hacia los mares, en el Tabla 17 se presentan algunos datos sobre la cantidad de aportación de algunos ríos en el Mar del Norte.

Tabla 17. Aportación de Metales de algunos ríos en el Mar del Norte (Norton, 1982).

Ríos	Cobre %	Zinc %	Plomo %	Cromo %	Cadmio %	Níquel %
Rhine/Meuse	16	25	14	32	11	18
Elba	5	6	5	9	6	7
Thames	1	1	1	2	4	3
Scheldt	2	2	2	1	1	3
Humber	1	1	1	2	2	2
Otros ríos	8	10	8	18	10	11
Contribución total de los ríos	33	45	31	63	34	44

No sólo es importante conocer la composición química de los ríos en las áreas de descarga al mar, sino también determinar las variaciones que sufren a lo largo de su curso, esto permitirá establecer los balances de masa de los elementos traza debidos a procesos fisicoquímicos y a fuentes de ingreso. En este sentido, de la mineralogía de los materiales inorgánicos en suspensión y sus capacidades como intercambiadores de iones, dependerá la transferencia de elementos traza de los ríos a los océanos.

Experimentos de laboratorio (Kharkar *et al.*, 1968), sobre la adsorción de cobalto, plata, cromo, molibdeno y selenio, por arcillas indican que en concentraciones similares a las encontradas en los materiales suspendidos y sedimentos de los ríos las arcillas montmorillonita e illita, adsorbieron 90% del cobalto, 20 - 30% de la plata y 30 - 50% del

selenio, presentes, mientras que el cromo y el molibdeno no fueron adsorbidos.

La transferencia de estos elementos retenidos por montmorillonita e illita al agua de mar, fue comprobada con una desorción de 40-47% para el cobalto y la totalidad de plata y selenio.

Esto implica, que los elementos traza adsorbidos en las partículas en suspensión acarreadas por los ríos, pueden ser liberadas en mayor o menor grado al entrar éstos en contacto con agua de mar, posiblemente debido al desplazamiento por los iones magnesio y sodio más abundantes. Existen, sin embargo, otros estudios en donde elementos radioactivos tales como ^{65}Zn , ^{60}Co y ^{54}Mn retenidos en los sedimentos del Río Columbia, no son liberados en contacto con agua de mar (Johnson *et al.*, 1976)

Turekian (1971) en un estudio de descarga de ríos en Long Island Sounds, observó que en las zonas estuarinas de mayor salinidad, la concentración de algunos elementos traza, plata, cobalto y níquel, en las aguas se incrementó; el autor considera que la mayor parte de los elementos liberados quedan retenidos en la zona estuarina, incorporados a los sedimentos donde en condiciones anaeróbicas quedan retenidos como sulfuros u óxidos reducidos.

3.2. Entrada a través de polvos atmosféricos y aerosoles

La Atmósfera tiene una gran influencia en todas las partes del ciclo hidrológico, suelos, ríos, lagos, estuarios y océanos. El tiempo de residencia de los metales en la atmósfera (de días a semanas) es muy corto comparado con las otras partes del ciclo hidrológico sin embargo aún en tiempos muy cortos, los metales cuando se encuentran en la atmósfera son transportados a grandes distancias de su sitio de origen o bien pueden sufrir cambios químicos antes de ser depositados en las aguas naturales

Los mecanismos de transferencia de especies químicas de la atmósfera al ambiente marino tienen lugar por deposición gravitacional y remoción por lluvia o nieve, (Tabla 18). Los materiales particulados mayores de 10 μm , se depositan rápidamente, mientras las partículas más pequeñas de 0.1 a 0.25 μm son llevadas a grandes alturas por corrientes de aire y turbulencias, de manera que su dispersión es más amplia.

Tabla 18. Concentraciones de algunos elementos traída en muestras de aire y lluvia tomadas en la vecindad del Lago Windermere, Inglaterra. (1)

Elemento	Concentración en aire (ng/kg)	Concentración en lluvia ($\mu\text{g}/\text{l}$)	F.C.
As	2.5	1.6	640
Cd	3.0	17.7	-
Cu	26.0	23.0	880
Cr	10.6	8.1	1200
Hg	0.17	0.2	-
Pb	87.0	39.0	450
Se	0.90	0.34	380
Zn	80.0	85.0	1050

(1) Peirson *et. al.*, (1973) F.C.= Factor de Concentración

Los polvos continentales que llegan a la estratósfera, se distribuyen globalmente mientras que aquéllos que permanecen en la troposfera, se esparcen zonalmente antes de su retorno a la superficie terrestre.

La presencia de los elementos traza en la atmósfera, está asociada con materiales particulados originados por procesos de intemperismo (weathering) de la corteza terrestre y aerosoles marinos.

Debe también incluirse como fuentes de ingreso la volatilización selectiva provocada por vulcanismo y movilización biológicas (metilación). Estos procesos introducen en la atmósfera elementos traza en fase gaseosa y en forma de particulados finos $< 0.1 \mu\text{m}$.

Zoller *et al.*, (1974) y Duce *et al.*, (1975), estudiaron comparativamente el contenido de elementos traza en particulados atmosféricos, recogidos sobre el nivel del mar en el Atlántico Norte y el Polo Sur. El cálculo de los factores de enriquecimiento de los distintos elementos basados en la contribución por aerosoles marinos y procesos de intemperismo continental, indicaron valores relativamente similares para ambas locaciones (Tabla 19). Con respecto a los materiales particulados introducidos por las actividades humanas en la atmósfera, se considera que el 90% de los mismos son introducidos en el Hemisferio Norte. El tiempo de residencia de estos materiales particulados en la atmósfera, es generalmente de una a tres semanas (Poet *et al.*, 1966) en comparación con los periodos de mezcla entre las masas de

aire de los hemisferios que son relativamente más largos, en el orden de seis a doce meses (Newell *et al.*, 1974). Datos sobre el ingreso de elementos traza al medio ambiente marino por escurrimiento y deposición atmosférica son escasos, dos de los elementos mejor estudiados han sido el mercurio y el plomo, debido a su toxicidad (Tabla 20).

Tabla 19. Factores de enriquecimiento (contenido de F.E.) de elementos traza en partículas atmosféricas del Atlántico Norte y Polo Sur (1,2).

Elemento	Contenido de F.E.	
	Atlántico Norte	Polo Sur
Al	1.0	1.0
Sc	0.8	0.8
Fe	1.4	2.1
Co	2.4	4.7
Mn	2.6	1.4
Cr	11.0	6.9
V	17.0	1.4
Zn	110.0	69.0
Cu	120.0	93.0
Cd	730.0	-
Pb	2200.0	2500.0
Sb	2300.0	1300.0
Se	10000.0	18000.0

(1) Zoller *et al.* (1974)

(2) Duca *et al.* (1975)

Tabla 20. Aporte al medio marino de mercurio y Plomo por aguas de escurrimiento y deposición atmosférica

Elemento	Aporte de los ríos g/año	Aporte atmosférico g/año
Mercurio	10^{10}	2.5×10^{10}
Plomo	5×10^{11}	1.5×10^{11}

4.0 Distribución de los Metales Traza en el Medio Ambiente Marino

El océano es la última parte del ciclo hidrológico, donde los metales traza son removidos e incorporados a los sedimentos.

La reactividad de los elementos varía en gran manera así como su tiempo de residencia (Figura 22), una vez dentro del ecosistema marino los metales pueden ser removidos por procesos de: adsorción, cambios químicos y bioacumulación (Mance, 1987). La realidad es que el comportamiento de los metales traza en los sistemas acuáticos no está del todo definido, pero se sabe a ciencia cierta que el principal factor que afecta la concentración relativa de los compuestos es el pH (Tabla 21). Saar y Weber, (1982) demostraron que la complejación de metales por sustancias húmicas depende del pH, a valores bajos de pH hay una tendencia a la formación de un complejo, mientras que los valores altos, no favorecen la formación del complejo metálico, aunque en realidad el pH neutro ya favorece la formación del complejo metálico.

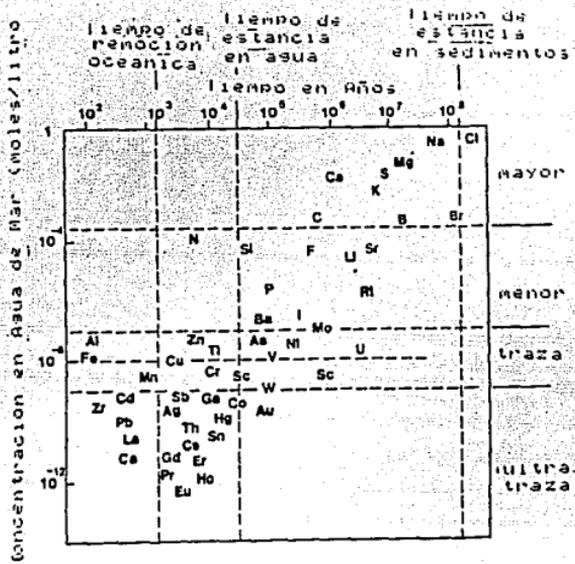


Figura 22. Concentración y tiempo de residencia de algunos elementos en el océano (Whitfield, 1982)

Otros complejos que pueden ser formados en las aguas marinas incluyen: ácido flúvico, ácido tánico, así como moléculas complejas de hidrocarburos aromáticos policíclicos, ácidos carboxílicos y aminas.

Zirino y Yamamoto (1972), realizaron estudios sobre las diferentes formas químicas del cobre, cinc, cadmio y plomo en el agua de mar en experimentos de laboratorio. El resultado (Figuras 23 y 24) indican que los cuatro elementos

en su mayor parte estan como complejos en el agua de mar y solo en pequeña fracción el estado iónico.

Tabla 21 Cálculo de las diferentes especies químicas de algunos metales en modelos de : A) Agua de Mar a pH= 8.2, B) Agua Dulce a pH= 6, y C) Agua Dulce a pH=9.0. (Turner et al., 1981)

	Catión Libre	OH	F	Cl	SO4	-CO3
Modelo de Agua de Mar a pH= 8.2						
Cd (2+)	3	*	*	97	*	*
Co (2+)	58	1	*	30	5	6
Cr (3+)	*	100	*	*	*	*
Cu (1+)	*	-	-	100	-	-
Cu (2+)	9	8	*	3	1	79
Hg (2+)	*	*	*	100	*	*
Mn (2+)	58	*	*	37	4	1
Pb (2+)	3	9	*	47	1	41
Modelo de agua dulce a pH= 6.0						
Cd (2+)	96	*	*	2	2	*
Co (2+)	98	*	*	*	2	*
Cr (3+)	*	95	*	*	1	-
Cu (1+)	95	-	-	5	-	-
Cu (2+)	93	1	*	*	2	4
Hg (2+)	*	8	*	92	*	*
Mn (2+)	98	*	*	*	2	*
Pb (2+)	86	2	*	1	4	7
Zn (2+)	98	*	*	*	2	*
Modelo de agua dulce a pH= 9.0						
Cd (2+)	47	4	*	1	1	47
Co (2+)	20	7	*	*	*	73
Cu (1+)	95	-	-	5	-	-
Cu (2+)	*	3	*	*	*	96
Hg (2+)	*	100	*	*	*	*
Mn (2+)	62	1	*	*	1	35
Pb (2+)	*	5	*	*	*	95
Zn (2+)	6	78	*	*	*	16

* Indica cálculo de abundancia <1%

- Indica ligando no considerado

4.1.1. Cobre

Las especies dominantes para el cobre a pH=8.1 son $\text{Cu}(\text{NO})_2^{\circ}$ (90%) y CuCO_3° (8%) la fracción iónica Cu^{2+} y el par iónico CuOH^+ corresponden al 1% del total.

4.1.2. Cinc

El ion cinc parece formar menos complejos, pues un 17% existe como Zn^{2+} y el resto como $\text{Zn}(\text{OH})_2^{\circ}$ (62%), ZnCl^+ (6.4%), ZnCO_3° (5.8%)

4.1.3. Cadmio

El cadmio es fácilmente distribuido en los ecosistemas acuáticos por su gran solubilidad en agua (Carlson y Azz, 1975) y a diferencia con los otros elementos estudiados forma en su casi totalidad complejos y pares iónicos con el ion Cl^- correspondiendo a la fracción iónica Cd^{2+} , sólo el 2.5 %. Otro aspecto interesante referente a este elemento es que las variaciones de pH parecen no afectar las concentraciones relativas de las especies, encontrándose en agua de mar un 90% en forma de cloruros (CdCl^+ , CdCl_2 , y CdCl_3) mientras tanto en agua de ríos el cadmio se presenta en forma de carbonatos (CdCO_3) esta variación de la forma química esta en función de la composición alta de sales en agua de mar (salinidad).

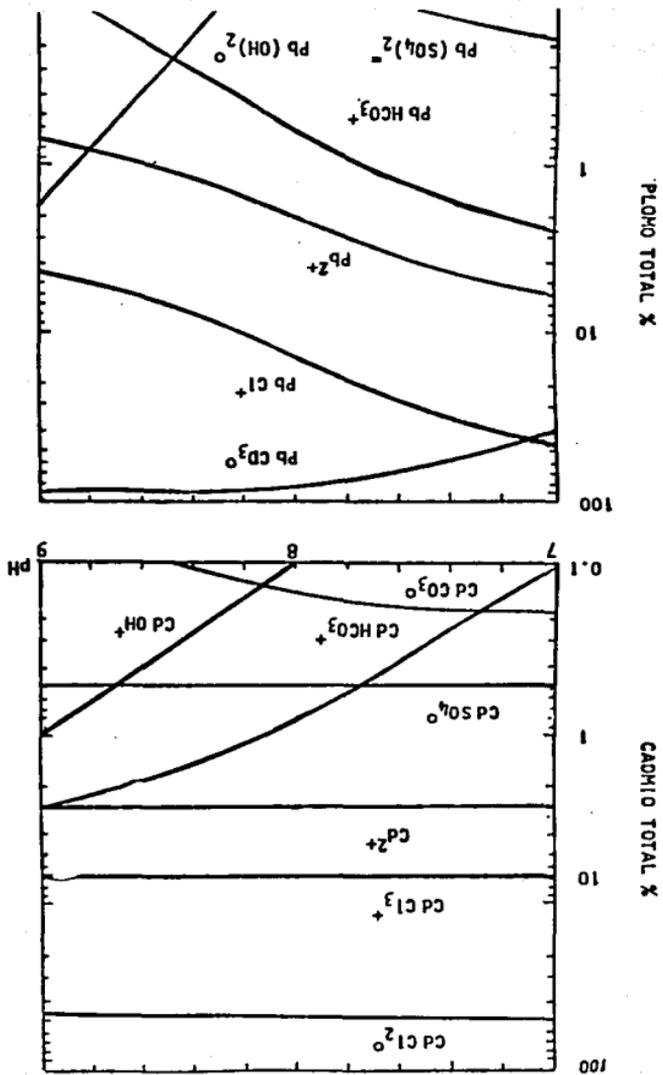


Figura 23. Diferentes formas químicas del cadmio y el plomo en agua de mar. Zharov y Yamamoto (1972).

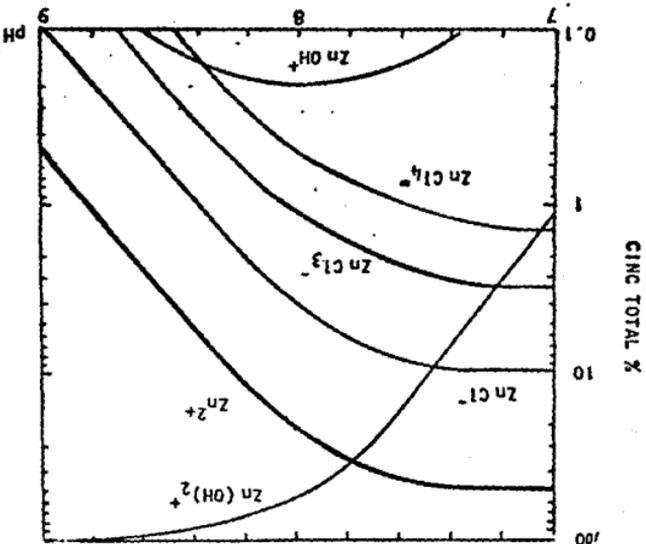
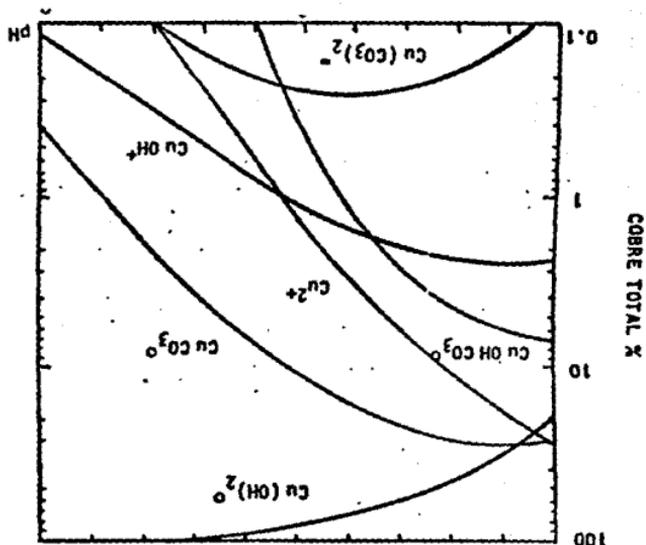


Figura 24. Diferentes formas químicas del cobre y el zinc en agua de mar. Zviriko y Yamamoto (1972).

4.1.4. Plomo

El plomo es considerado un contaminante local. Se pueden encontrar altas concentraciones en áreas estuarinas y aguas continentales entre (0.20 y 0.16 $\mu\text{g/l}$ respectivamente) (Zarogran *et al.*, 1979). El límite permisible para el plomo en aguas donde los organismos crecen es de 0.01 mg/l (U.S. Environmental Protection Agency, 1973).

Con respecto a las formas químicas del plomo en agua de mar, el 80% corresponde al complejo PbCO_3 con pocas variaciones en el intervalo de pH entre 7 y 9, mientras que el ion Pb^{2+} sólo representa el 2%.

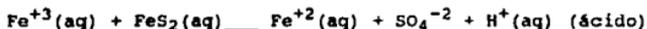
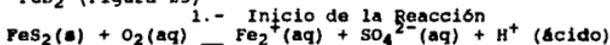
4.1.5. Hierro

Usualmente el hierro no es un contaminante marino significativo (Clark, 1986) a un determinado pH y pE se encuentra en el agua de mar formando óxidos e hidróxidos (Arland, 1985), sin embargo altas concentraciones de óxido de hierro afectan varios organismos (Clark, 1986).

Así un gran porcentaje de hierro y manganeso disueltos, durante el proceso de mezcla precipitan acumulándose en los sedimentos, conjuntamente con las fracciones particuladas.

Una vez en los sedimentos el hierro realiza otra importante interacción en la diagenética del medio ambiente a través

del FeS_2 (Figura 25)



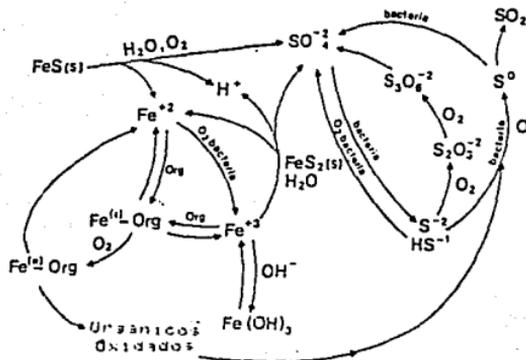


Figura 25. Modelo Geoquímico del FeS_2 (Andrews, 1977)

4.1.6. Mercurio

El mercurio en el medio acuático tiene un carácter altamente dinámico (Figura 26). Al entrar en aguas salobres el mercurio adsorbido en materiales particulados inorgánicos, se libera formando complejos del tipo: HgCl_4^{-2} , no ocurriendo lo mismo con el mercurio adsorbido en particulados orgánicos.

Esta movilización del mercurio trae aparejada una concentración selectiva de mercurio en la fracción particulada orgánica dada su afinidad con ella. Posteriormente, al incorporarse estos particulados orgánicos

a los sedimentos, por acción de microorganismos el mercurio transformado en compuestos, tales como: MeHg^+ y Me_2Hg , el primero muy soluble en agua. En el caso de que existan condiciones anaerobicas en los sedimentos el mercurio queda retenido como sulfuro, teniendo muy poca influencia sobre el ecosistema

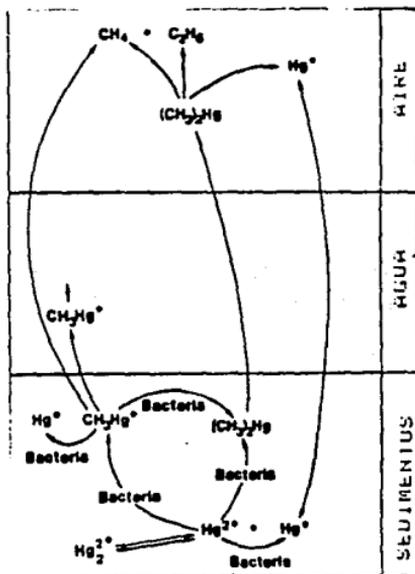


Figura 26. Ciclo biológico del mercurio

4.1.7. Arsénico

El comportamiento del arsénico en la superficie del agua está influenciado por el fitoplactón. Sanders y Windom (1980) demostraron que el fitoplactón toma el arsénico (V) y gran parte lo reduce, metila y libera al medio ambiente. El ciclo biológico del arsénico se muestra en la Figura 27

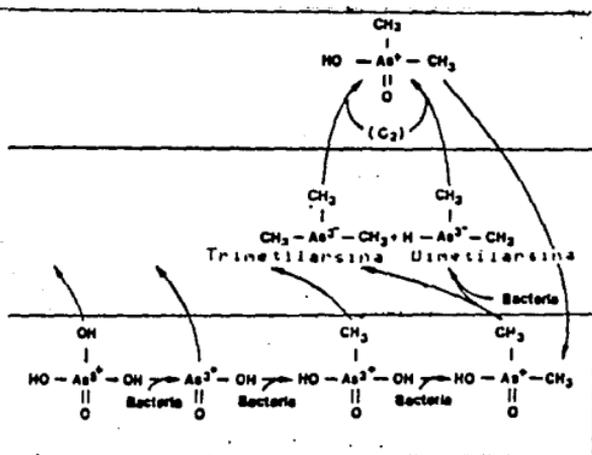


Figura 27. Ciclo biológico del arsénico

5.0. Acumulación de metales en la película superficial

Otra zona de alta concentración de elementos traza, se presenta en la película superficial de 100 a 300 μm en la superficie del mar, en esta película se lleva a cabo un proceso de flotación en el que la materia orgánica y la materia particulada son transportadas hasta la interfase agua-aire a través de burbujas (Figura 28). Wallece y Duce

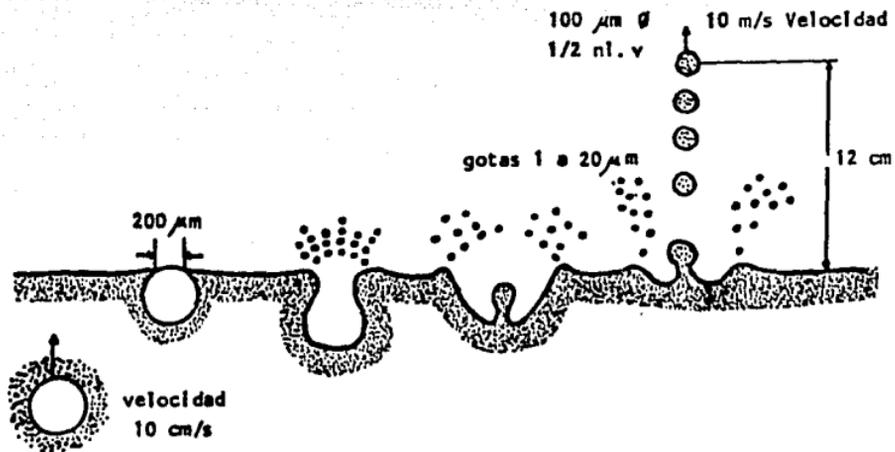


Fig. 28. Diagrama representativo del proceso de llegada de una burbuja a la superficie (MacIntyre, 1965)

(1975) consideran que en zonas oceánicas la concentración de elementos traza en la película superficial generada por la acción de flotación de burbujas, es mayor o igual que los aportes atmosféricos. Hunter (1980), menciona que la presencia de altas concentraciones de metales en la película superficial se debe a deposición pluvial, deposición atmosférica y flotación de burbuja, y comparando los tiempos de residencia por flotación de burbuja y por deposición atmosférica (de 1 a 28 minutos por flotación y de 24 a 1500 minutos por deposición atmosférica), llegó a la conclusión de que la flotación de burbuja es el mayor proceso de enriquecimiento de metales en la película superficial. Por otra parte Duce *et al.*, 1972 llegaron a la misma conclusión de que la mayor parte de partículas de metales (Tabla 22) presentes en la Bahía de Narragansett fueron transportadas a través de burbujas; se ha estimado que el mar produce entre 1000 y 10,000 toneladas/año de partículas (Ericsson, 1959, 1960; Bloanchard, 1963; Petrenchuk, 1980).

6.0. Bioacumulación

Los metales pesados son concentrados por todos los organismos, pero algunas especies muestran excepcional capacidad de acumulación en ciertos tejidos por ejemplo, se han reportado concentraciones de 0.1 a 2.1 ppm de cadmio en tejidos musculares de peces teleósteos (Bryan, 1976) y de 0.23 a 1.79 ppm (por peso) de mercurio en los músculos del pez Marlin Azul del Pacífico.

Las investigaciones recientes sobre las interacciones de los metales traza y los niveles de concentración de estos, encontrados en los ecosistemas marinos muestran que la cadena alimenticia es la fuente mas importante en la bioacumulación de metales traza en los peces (Hoss, 1964; Baptist y Lewis 1969; Kenfio et al., 1975; Willis y Sunda, 1984) mientras que para huevecillos y otras formas larvarias la adsorción puede ser considerada. Hanson y Hoss (1986) determinaron la concentración de metales traza, cobre, hierro, cinc y manganeso en *Brevortia patronus* colectadas en el norte del Golfo de México en dos lugares cercanos al Delta Río Mississippi y a la Bahía Galveston Texas.

Sus resultados son comparables con las concentraciones reportadas para zooplactón y larvas de peces muestreadas en el Golfo de México (Tabla 23) (Trefry y Presles, 1976; Flint y Rabalais, 1981; Sims, 1975); en este estudio la larva *Brevortia patronus* presentó concentraciones bajas y también la materia suspendida esto indica que la contaminación por adsorción en las larvas es mínima, y que la bioacumulación de metales traza va aumentando en las diferentes niveles tróficos a través de la cadena alimenticia, por ejemplo la fijación de plomo, mercurio, cadmio, cobre y cinc, en los pastos de marismas, *Spartina alterniflore* y pastos marinos, *Zoostera marina* fue estudiado en gran detalle (Dusta y Windon, 1974). Los resultados indican que *Spartina alterniflore* fija efectivamente mercurio a través de sus

raíces, seguido de su transferencia a las hojas de donde se excreta a las aguas.

Tabla 22. Concentración y distribución de algunos elementos traza en la película superficial de las aguas de la Bahía de Aragonnet, Rhode Island S.U.A. (1)

Elemento	concentración mg/l		
	Película superficial	Bajo superficie	Fl.
Plomo			
Particulado	1.4	0.24	5.8
Orgánico	1.0	0.36	2.7
Inorgánico	1.7	2.70	0.6
Hierro			
Particulado	820.	28.	29.
Orgánico	3.7	0.60	6.2
Inorgánico	2.8	1.40	2.0
Cobre			
Particulado	7.2	0.20	36.
Orgánico	5.6	0.19	29.
Inorgánico	3.4	3.30	1.0
Níquel			
Particulado	11.	0.20	50.
Orgánico	4.9	0.48	10.
Inorgánico	11.	14.	0.8

(1) Duce *et al.*, 1972

El sistema de raíces y rizomas aparentemente acumula mercurio inorgánico mientras que las hojas concentran MeHg^+ . Con respecto a la acumulación de hierro, manganeso, cadmio y cinc por *Spartina alterniflora* no se observaron correlaciones entre la concentración de estos elementos en la planta y en las aguas y sedimentos con *Zoostera marina*, por otra parte, parecen indicar que existe una mayor concentración de cobre y cinc en los rizomas que en las hojas, mientras que para el cadmio ocurre lo contrario. El mecanismo de incorporación de estos elementos parece depender de una micro capa oxidante que rodea a los rizomas

y que facilita la incorporación de estos elementos desde los sedimentos a las cadenas tróficas y la columna de agua.

La concentración de los metales en los organismos acuáticos depende de varios factores: condiciones fisiológicas (peso, edad, sexo), la salinidad, temperatura, pH y la concentración de metales (Phillips, 1980; Coatto, 1985; Mance, 1987) a las cuales se encuentra expuesto, sin embargo la bioacumulación se caracteriza más en algunos organismos, los que son definidos como organismos centinelas, y que son buenos indicadores de contaminación en los sistemas acuáticos, tal es el caso de los moluscos que concentran metales de 10^3 a 10^6 veces mas altos que la concentración de metales en las aguas donde viven (Phillips, 1976).

Rosas et al. (1983) reportaron la concentración de metales en algunos ostiones tomados en las lagunas de (I) Tampamachoco (II) Mandinga (III) Del Carmen Carmen, y (IV) Astata en el Golfo de México (Figura 29). Durante el estudio observaron (Tabla 24) que existe una relación de concentración entre los sedimentos y el agua, la relación encontrada fue de 1:10 para cadmio, 1:100 para plomo y mercurio, y 1:1000 para cromo ademas de que el órden de acumulación en ostiones es el siguiente:

Cd > Zn > Fe > Cr > Ag > Cu > Hg = Ni > Pb > V > Mo

Vázquez et al., 1990 reportaron las concentraciones de cobre, cadmio, cobalto, hierro, plomo y zinc, en el ostión Americano Crassostrea virginica (Tabla 25) colectadas en la Laguna de San Andrés México de agosto de 1984 a junio de 1985 (Figura 30).

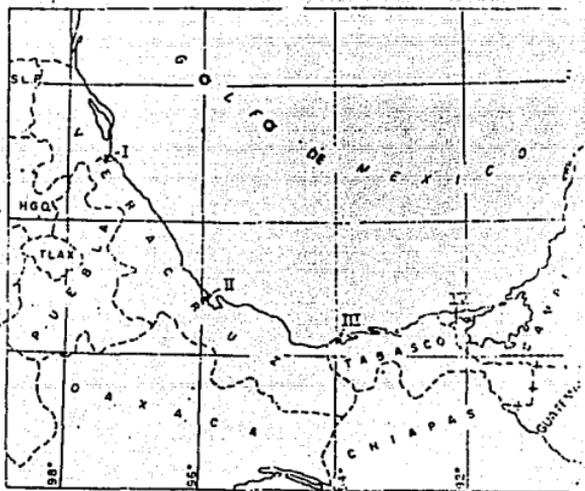


Figura 29. Sitio de muestreo, (I) Tampamachoco; (II) Mandinga, (II), (III) Del Carmen; (IV) Astata.

Tabla 24. Concentración y desviación estandar de mercurio plomo y cadmio. Metales pesados en agua (mg/l) y sedimentos (ug/g) en peso seco, de algunas lagunas del Golfo de México.

Laguna	Mercurio		Plomo		Cadmio	
	Agua	Sedimen.	Agua	Sedimen.	Agua	Sedimen
<u>Mandinga</u>	<0.0002	0,028 ±0.012	0.125 ±0.356	3.43 ±3.25	0.002 ±0.001	0.015 ±0.029
<u>Del Carmen</u>	<0.0002	0.009 ±0.003	0.040 ±0.078	6.49 ±5.18	0.013 ±0.004	0.280 ±0.212
<u>Tampamachoco</u>	<0.0002	0.011 ±0.005	0.046 ±0.029	3.94 ±3.01	0.001 ±0.005	0.098 ±0.091
<u>Astata</u>	0.0002	<0.007	0.038 ±0.020	0.29 ±0.25	0.003 ±0.010	0.015 ±0.009
<u>RPL^a</u>	≤0.0001	-	≤0.01	-	≤0.01	-

a = Limite permisible recomendado para el crecimiento de organismos acuáticos (U. S. Agencia de Protección al Ambiente)

Sediment = sedimento.

Tabla 23. Concentración de metales traza para Menhaden larvae, planctón y sedimentos en la costa norte del Golfo de México. J. Hanson y E. Hoss, 1986.

Localización	Tamaño de la muestra	Concentración del metal en ug/g en peso seco				Ref.
		Cu	Zn	Pb	Mn	
<u>Menhaden larvae</u>						
Población total	42	2.8±1.1 ^a	120±55	69±44	61±4.5	1
Miss. delta	24	3.3±1.3	145±49	78±59	8.1±4.6	1
Zona Galv.	18	2.1±1.0	88±	38±21	3.3±	1
<u>Mixed phytoplankton</u>						
Zona Miss. Delta	3	5.9±3.76	43±18	2.37E3±1.11E3	.72±49	2
Zona Miss. delta	17	16±13	120±54	ND	ND	3
Golfo Mx	6	9.2±8.5	58±42	2.96E3±1.74E3	75±47	2
<u>Mixed zooplankton</u>						
Miss. Delta	3	7.1±1.3	121±17	410±117	17.6±9.3	2
Miss. Delta	19	1176.1	100755	ND	15±15	33
Golfo Mx	14	11.19	1017±7	1.8E3±1.6E3	31±37	2
Costa S. Texas	6	267±95	157±184	2.75E3±3.7E3	ND	4
<u>Larva de peces</u>						
Larva de peces	1	6.5	116	532	28	2
Miss. Delta	1	8.2	75	305	9.2	2
<u>Partículas offshore</u>						
Partículas suspendidas en Miss Delta	17	55.6	226	5.0E3	1191	5 ^b
<u>Sedimentos en</u>						
Miss. Delta	30	29.2	160	4.33E3	675	5 ^c

a = desviación estándar

b = Sin dato

c = No hay dato de la desviación estándar

Ref. 1 Hanson y Hoss (1986)

Ref. 2 Sims (1975)

Ref. 3 Young (1984)

Ref. 4 Flint & Presley (1981)

Ref. 5 Trufry & Presley (1976)

Figura 30. Zona de muestreo en San Andrés, México
Vázquez *et al.*, 1990

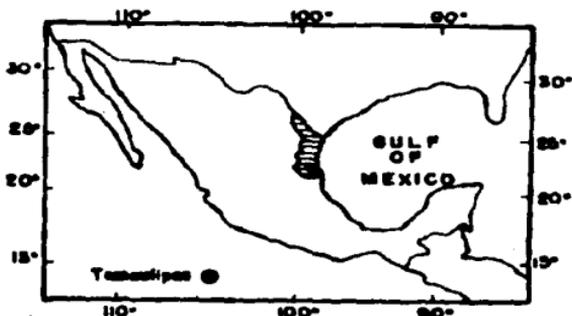


Tabla 25. Concentración de metales traza en varias estaciones, en *Crassostrea virginica*, Laguna de San Andrés México (ppm; peso seco)

I	2.5	1.5	4.0	I	54.3	22.4	115.5
II	2.1	1.5	2.1	II	82.6	30.6	135.7
III	2.8	1.5	7.5	III	37.0	25.1	53.1
IV	2.8	1.5	4.5	IV	19.2	3.5	34.4
I	55.0	40.5	78.6	I	33.7	18.0	49.5
II	77.9	59.2	101.3	II	34.6	24.8	45.0
III	60.6	50.1	80.0	III	23.5	13.5	40.5
IV	62.9	39.8	82.7	IV	18.0	13.5	27.0
I	4.5	1.5	12.0	I	6.6	4.7	8.8
II	3	1.5	4.5	II	7.6	5.3	10.4
III	2.0	1.5	3.0	III	4.4	3.3	6.3
IV	4.1	3.0	7.5	IV	4.8	3.3	66.6
I	3457.7	269.4	6371.4				
II	3489.7	2495.8	4369.7				
III	3064.5	2201.4	5022.9				

I: Lluvia (84); II: Norte; III: Saco; IV: Lluvia (85)

Sus resultados muestran que para:

-Cadmio, los valores de concentración encontrados se encuentran en el intervalo de 1.5 a 7.5 ppm (base en peso seco) valores más bajos que el reportado para LD₅₀ (7.5ppm.), pero más altos que los valores reportados por Botello et al., (0,9 ppm.; 1974), Frazier (3.0 ppm; 1975) y Goldberg et al., (25 ppm. 1978).

-Níquel; El intervalo de concentración fue de 1.5 a 12 ppm estas concentraciones caen dentro del nivel estándar para alimentos de origen marino (10 ppm, Mance 1978), Goldber et al., reportó (3.2 ppm; 1978) y Villanueva et al., (8.4 ppm; 1988) estas diferencias de concentración pueden ser atribuidas a la geomorfología de la Laguna Ostión que se encuentra en las aguas superficiales a 18 Km. de la ciudad industrial de Coatzacoalcos Ver. (Paez et al. 1986).

-Hierro; El intervalo se encontró de 40.5 a 101.3 ppm, el promedio es más bajo que los reportados por Frazier (1975), Goldberg et al., (1978) y Villanueva et al., (1988).

-Plomo; los valores de concentración obtenidos para el plomo son más altos que los reportados por Botello et al. (0.26 PP, 1974), Goldberg et al., (1.8 ppm. 1978) y Freitas y Boehm (<0.9 ppm, 1989).

Los mejillones Mytilus californianus son también organismos filtroalimenadores con una gran facilidad para concentrar una gran variedad de compuestos provenientes de las aguas a las cuales se encuentran expuestas. Suárez y Acosta (1976)

realizaron un estudio en las proximidades con E.U.A. Hasta la Bahía de Todos Santos Baja California Norte, los resultados se pueden observar en la Figura 31. La máxima concentración (25.53 ppm) de zinc se encontró en la Isla Todos Santos, probablemente esta concentración puede deberse a que en el área comprendida entre punta concepción hasta punta Loma de E.U.A. Se estima un arrojó de 570 toneladas métricas anuales para cobre y 1700 toneladas métricas anuales para cinc (Young, et al. 1973).

Otro caso de contaminación se presentó en el Valle de Baja California México, donde Gutiérrez-Galindo et al. (1989) realizaron un estudio sobre las concentraciones de cinc, cobre, cadmio, manganeso, cromo, plata, y aluminio en el músculo comestible de los peces Tilapia sp y Cyprinus carpio. El Valle de Baja California cuenta con un área de 328,000 hectáreas de las cuales 186,000 son de riego (SARH, 1981). Dean et al. (1972) establecen el uso de cromo, cobre, cinc, cadmio, y manganeso en fertilizantes, el análisis por grupos muestra una bioconcentración similar en los peces lo cual sugiere que los elementos analizados estuvieron biodisponibles en cantidades similares. La secuencia de bioacumulación para Tilapia sp fue; Zn > Mn > Cu > Cr > Ag y para Cyprinus carpio fue de Zn > Mn > Cu El aluminio y el cadmio fueron inferiores al límite de detección (0.001 ppm) lo que puede ser asociado a características de la zona.

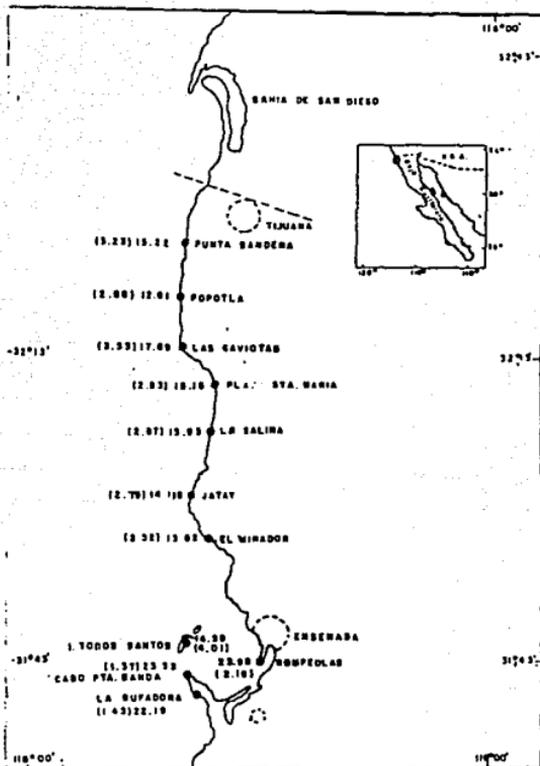


Figura 31. Concentración de cobre (en parentesis) y de cinc (ppm de materia seca en *Mytilus californianus* en 1974.

7. Acumulación en Sedimentos

Los sedimentos son una parte importante en el ciclo hidrológico y forman parte de uno de los últimos depósitos de materiales contaminantes.

Paez-Osuna et al. (1986) reportaron la concentración de plomo, cobre, cobalto, níquel, cromo, cadmio, zinc y hierro, en los sedimentos del estuario Coatzacoalcos y la laguna Ostión (Figura 25). Las zonas se encuentran cercanas a dos ciudades de gran importancia industrial, la ciudad de Coatzacoalcos y la de Minatitlán; el estuario de Coatzacoalcos recibe la mayor entrada de aguas de los Ríos de Coatzacoalcos (79 - 1375 m³/s) los resultados muestran que las concentraciones para hierro, níquel, cobalto, y cromo en los sedimentos del estuario de Coatzacoalcos y la laguna Ostión son del mismo orden de magnitud que corresponde a las concentraciones reportadas en medios ambientes sujetos a entradas antropogénicas de metales (Chester y Stone. 1975; Goldberg et al., 1977; Lu y Chen, 1977; Goldberg et al., 1978).

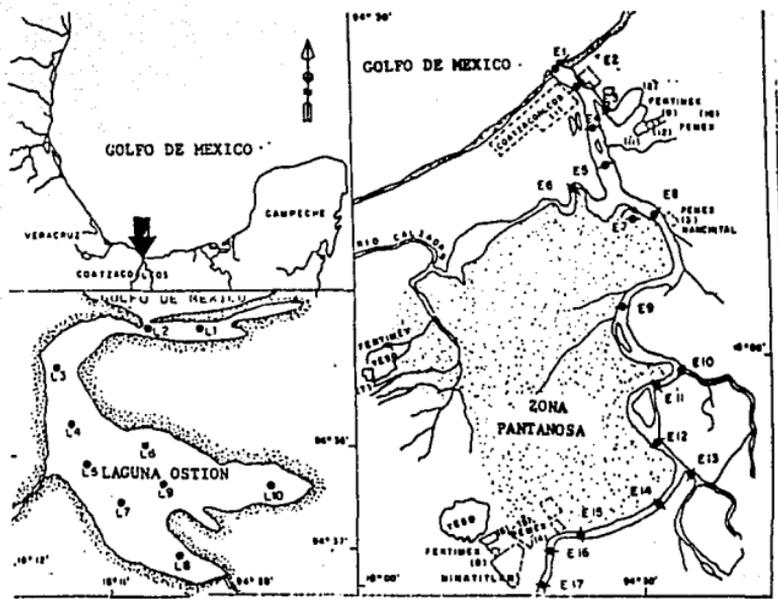


Figura 32. Area de estudio y localización de los sitios de muestreo Pérez-Ozuna et al., 1989

7. Aspectos toxicológicos

La toxicidad de los metales depende extremadamente de un amplio intervalo de factores químicos, geológicos y ambientales (formas del metal en el agua, la presencia de otros metales, las condiciones del organismo) los cuales en algunos casos cambian la respuesta fisiológica la cual el efecto del metal puede además incrementar por ejemplo:

La toxicidad de varios compuestos de mercurio en el alga roja *Plumaria elegans* es la siguiente;

COMPUESTO	18 hrs. LC ₅₀ ppb. Hg
Cloruro de metilmercurio	44
Cloruro de etilmercurio	26
Cloruro de n-propilmercurio	13
Cloruro de n-butilmercurio	13
Cloruro de n-amilmercurio	13
Cloruro de isopropilmercurio	28
Cloruro de isoamilmercurio	19

7.1. Efectos sobre la salud humana

7.1.1 Arsénico

El total de arsénico en el cuerpo humano es de 1 mg este se encuentra distribuido en algunos tejidos de 10 a 40 mg/g (peso/peso) El arsénico elemental no es absorbido por el organismo sin embargo cuando se encuentra formando algunos compuestos en forma de As (III) aumenta su poder de absorción de 80 a 100% el arsénico, puede ser acumulado en aproximadamente un 30% en la piel, cabello, y sistema óseo su eliminación es principalmente (un 70% del arsénico absorbido) vía urinaria y en menor grado através del cabello y heces.

El arsénico es un compuesto tóxico no esencial su toxicidad depende de su estado de oxidación, su forma química y la solubilidad media biológica, y decrece en el siguiente orden, arseninas, arsenitos, {As(III) inorgánico}, arsenoxidas {As(III) orgánico}, arsenatos (AsV inorgánico), compuestos orgánicos pentavalentes y arsénico metálico, los órganos en los cuales el arsénico tiene una acción crítica a nivel

-116-

celular son: mitocondria, que acumula Arsénico y consecuentemente modifica la estructura de su membrana y su función bioquímica. Los efectos tóxicos del Arsénico (III) son; el complejo enzimático piruvato deshidrogenaza sufre una inhibición en la deshidrogenaza piruvato kinasa o la enzima fosfatasa piruvato deshidrogenasa, con una consecuente acumulación de piruvato. El arsénico es un compuesto que introduce cáncer a través de la piel o por ingestión sus efectos cancerígenos no han sido demostrados pero algunos resultados experimentales indican sus efectos teratogénicos.

7.1.2 Cadmio

La cantidad de cadmio en el cuerpo humano aumenta con la edad, en adultos (arriba de los 50 años) se estima de entre 9 y 40 mg con marcada diferencias en algunas zonas geográficas siendo la cadena alimenticia la fuente principal de la población en general. En personas con una dieta deficiente en proteínas, hierro y calcio aumenta el grado de absorción.

El cadmio es un elemento metálico no esencial altamente tóxico que se acumula en tejidos humanos e hígado y tiene una afinidad significativa por los ligandos -SH, -OH, carboxilo, fosfato, cisteína y grupos histidilo y en esta interacción compiten con otros elementos en las funciones esenciales (Zn, Cu, Fe, Ca).El cadmio puede ser considerado como una base molecular de acción tóxica donde primeramente

hay una interacción del cadmio con el enlace -SH de las proteínas dentro de la célula y el desacoplamiento del zinc, del S-ligando, con la subsecuente alteración en los procesos biológicos de las enzimas. La intoxicación crónica por cadmio incluye; difusión renal, difusión pulmonar, anemia, leucotosis, linfotosis, disturbios gastrointestinales y cambios dentales (coloración amarilla e incremento en la incidencia de caries).

7.1.3. Plomo

Después de su absorción el plomo inorgánico se distribuye inicialmente en los tejidos blandos, especialmente el epitelio tubular el riñón y en el hígado. Con el tiempo se redistribuye y deposita en los huesos, dientes y cabello una pequeña cantidad de plomo inorgánico se acumula en el cerebro (Task Group, 1973), la excreción urinaria es la vía más importante para su eliminación en el cuerpo humano.

En el venenamiento crónico (saturnismo) : los síntomas pueden ser gastrointestinales, neuromusculares, hematológicos, renales y otros, la manifestación más seria del envenenamiento por plomo es el saturnismo, que es más común en niños, los síntomas son vértigo, ataxia, caídas, cefalea, insomnio, inquietud, e irritabilidad así como transtornos visuales.

El plomo cuando forma compuestos orgánicos es liposoluble como el tetraetilo de plomo, del que se cree su toxicidad se debe a su conversión metabólica a trietilplomo y plomo inorgánico

7.1.4 Mercurio

Casi todos los datos toxicológicos en humanos son acerca del mercurio formando compuestos orgánicos, los síntomas de exposición son principalmente de origen neurológico y comprenden alteraciones visuales ataxia, parestesias, neurastenia, pérdida de la audición, disastria, deterioro mental, temblores musculares, trastornos del movimiento y en caso de exposición grave parálisis y muerte.

Los compuestos organomercuricos se absorben completamente en el tracto gastrointestinal porque son más liposolubles Los compuestos de metil mercurio experimentan un amplio grado de recirculación enterohepática en animales de laboratorio (Norseth y Varkson, 1971). Por lo tanto la introducción en el tracto intestinal de una sustancia no absorbible que fije el mercurio facilitará la eliminación de éste, con este fin se utilizó una resina politiol en el hombre con resultados aparentemente efectivos (Bakir y Col; 1973).

La experiencia clínica en tratamiento de varias intoxicaciones con este compuesto, indican que la penicilina, la N-acetil-D,L-penicilina y una resina tiol no absorbible para uso por vía bucal pueden reducir la concentración de mercurio en la sangre

REFERENCIAS

ABRAHAM, GUTIERRES-GALINDO, GILBERTO FLORES. Metales traza en peces de Valle de Mexicali: Baja California, México. Ciencias Marinas. 15 /4/:).

ALEKIN, O. A. and L.V. BRAZHINICOVA, THE DISCHARGE OF SOLUBLE 1961 matter from dry land of the Earth. Gidrokhim Materialy, 32: 12-24.

BRULAND, C. W. K., FRANKS, R., KNAUER, C. y MARTIN H. J. 1979. Analytica Chimica Acta. 105: 233-245.

BRYAN, G. W. 1976. Heavy metal contamination in the sea, In: Marine pollution, Johnston, R. (Ed.) Academic Press London pp 185-302.

BRYAN, G. W. and HUMMERTDNE, L. G. 1973. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 53: 839-857.

DE MORA, S. J. and HARRISON, M.,R. 1983. Analytical Chimica Acta: 153: 307-311.

DUCE, R.A., QUINN, J., OLNEY, C.M. PIOTROWITZ, S., RAY B., and WA de I. 1972, Enrichment heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island. Science, 176: 161-163.

DUSTAN, W.M. and H. L. WINDOM, 1974. The influence of environmental changes in heavy metal concentrations on Spartina alterniflora. In 2nd Int. Estuarine Conference in press.

"Environment Program Directory of Nations and International Pollution Monitoring Programmes, U. N." (3 vols. 1179 pp). Smithsonian Inst. 1974.

JARRELS. R. M. and M. E. 1961 Thompson. A chemical model for seawater at 25 °C and one atmosphere total pressure. Amer. J. Sci., 260: 57-66.

LIVINGSTONE, D. 1963 Chemical composition of rivers and lakes. Geol. Sur Professional Paper No. 440 - 6.

NEWELL, R. E., G. BOES and J. W. KIDSON. 1974 tellus 26: 103-1974.

ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD. 1980 Criterios de Salud Ambiental 6. Parte I. Washington D. C.

PAEZ-OZUNA, V. BOTELLO, S. VILLANUEVA. Marine Pollution Bulletin. Heavy Metals in Coatzacoalcos Estuary and Ostión Lagoon México 17 /11/ 516-519 (1986).

PARKER, C. R. 1972. Water Analysis y Atomic Absorption Spectroscopy Varcan Techron. U.S.A.

PATERSON, C. C. and SETTLE, D.M. 1976. In: La Fleur, P. (ed), nat. Bureaus Stand., Spec. Publ. No. 422.

PEIRSON, D. H. et. al., Trace elements in the atmospheric, 1973 environment. Nature 241: 252-256.

PETER J. HANSON, DONALD E. HOSS. " Trace Meta Concentrations in Menhaden Larvae *Brevoortii patronus* from the Northern Gulf of Mexico". Estuarine Coastal and Shelf Science 21: 305-315 (1986)

POET, S.E., H.E. MOORE and E.A. MARTELL, J. GEOPHYS., 1972. Res., 77: 6515.

RASMUSSEN, L. 1981. Anal. Chim. Acta 125: 117- 130.

ROSAS I., BAES A., BELMONT R. Oyster *Crassostrea virginica* as indicator of heavy metal pollution in some Lagoons of the gulf of Mexico. WATER, air and soil pollution 20 : 127-135 (1983)

RILEY, J. P., nad TAYLOR, D. 1968. Anal. Chim. Acta 40, 479-485.

SCOTT, M.R., 1968. Thorium and Uranium concentrations and isotope ratios in river sediments. earth and Planetary Sci. Lett., 4: 245-252.

SEGAR, D.A. and CANTILLO, A, y 1983. Anal. Chem. 52: 1766.

SILKER, W. B. 1964. Limnol. Oceanogr., 9: 540-545.

GRASHOFF, K. (Ed.) 1982 Methods of Seawater Analysis: Verlag Chemil.

GREENBERG, R. R. and KINGSTON, H.M. 1983 Anal Chem. 55, 1160-1165.

HEIDE, F., H. LERZ and BOHN, GEHALT DES SAALEWASSERS an 1957. Blei und Quecksilber. Naturwissenschaften, 44: 441-442.

JOHNSON, N., M. CUTSHALL and C.OSTERBERT. 1967. Retention of ⁶⁵Zn by Columbia River Sediment. Water Resources Res., 3: 99-102.

KHARKAR, D. P., K.K. TUREKIAN and K.K. BERTINE, 1968. Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony,

A P E N D I C E I

**Plaguicidas autorizados para su comercialización y uso
en México**

Bibliografía

Catálogo de plaguicidas 1987

México, D. F.

Comisión Nacional de Ecología

Subcomisión de Control de Agroquímicos

SARH/SSA/SCOFI/SEDUE

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Acetate	Agrícola	Organofosforado de contacto.	0.0005	Moderadamente persistente.	Tóxico a abejas.	Ligeramente peligroso, puede ser mutágeno.	Tabaco, algodón, apio, chile, frijol, lechuga, soya, semillas, manzana, naranja.
Aldicarb	Agrícola	Insecticida -- nematocida -- carbónico.	0.0001	Poco persistente.	Altamente tóxico a peces y abejas.	Entremedamente peligroso por inhalación y/o absorción.	Algodón, caña de azúcar, frijol, naranja, papa, plátano, nuez, soya, tabaco.
Alotrina	Pecuario Doméstico	Insecticida	N.D.	Ligeramente persistente.	Tóxico a abejas, peces y vida acuática.	Irritación dérmica, ocular y mucosa.	Candados y pulgas.
Amtraz	Pecuario	Acaricida del grupo de las formamidás.	N.D.	Degradación rápida en condiciones aerobias.	Tóxico en peces.	Moderadamente peligroso.	Ovinos, porcinos, vacunos.
Azametifos	Pecuario	Mosquicida organo fosforado de ingestión.	N.D.		Tóxico a abejas y peces.	Ligeramente peligroso.	Moscas (en instalaciones pecuarias).
Azinfos metílico	Agrícola	Insecticida organo fosforado de contacto e ingestión.	0.0025	Ligeramente persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Altamente peligroso, puede ser cancerígeno y mutágeno.	Algodón, apio, alfalfa, trigo, col, coliflor, brocoli, chile, caña de azúcar, cebolla, pera, frijol, soya, fresa, melón, pepino, papa, patos, tabaco, jitomate, berenjena, avena, cebada, trigo, cítricos, manzana, ambrillio, cebada, durazno, chabacano, nectarino, cebolla, sandía, tomate, vid, ciruela, nuez, ornamentales.

HOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Azufre	Agrícola	Acaricida inorgánico de contacto.	N.D.	Ligeramente persistente.		Ligeramente peligroso. Irritante a la piel, ojos y vías respiratorias.	Alfalfa, algodón, frijol, naranjo.
Bacillus Thuringiensis	Agrícola Forestal	Insecticida biológico de ingestión.	N.D.	Poco persistente.		Ligeramente peligroso.	Ahuyote, alfalfa, algodón, brócoli, col, cacahuate, calabaza, cítricos, jitomate, lechuga, melón, papa, pepino, sandía, soya, tabaco.
BHC	Agrícola	Insecticida orgánico clorado de contacto	0.01	Altamente persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Moderadamente peligroso.	Uso exclusivo para campañas fitosanitarias.
Caburilo	Agrícola Pecuario	Insecticida carbónico de contacto e ingestión.	0.001		Altamente tóxico a abejas.	Moderadamente peligroso.	Algodón, maíz, sorgo, pastos, frijol, soya, jitomate, chile, melón, pepino, calabaza, chícharo, sandía, tabaco, piña, col, berenjena, brócoli, coliflor, cacahuate, espárrago, nuez, pera, plátano, durazno, arroz, vid, alfalfa, tabaco, papa, manzana, aves de corral, canchales, tejidos.
Carbofenotán	Agrícola	Insecticida orgánico, organofosforado de contacto.	0.0002	Moderadamente persistente.	Tóxico a peces, abejas y fauna silvestre.	Altamente peligroso.	Algodón, sandía, pepino, chile, maíz, sorgo, limón, naranjo, toronja, pera, durazno, manzana.
Carbofuran	Agrícola	Insecticida nematocida carbónico de contacto e ingestión.	0.01	Poco persistente.	Tóxico a peces, abejas y fauna silvestre.	Altamente peligroso.	Algodón, arroz, avena, trigo, cebada, cacahuate, café, caña de azúcar, chile, calabaza, melón, pepino, fresa, maíz, sorgo, papa, plátano, tabaco, soya, trigo, alfalfa, vid.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Cinexatin	Agrícola	Acaricida orga- noestano de - contacto.	N.D.	Poco persistente.		Ligeramente pe- ligroso.	Fresa, durazno, manzana, na- ranja, limón, toronja, agu- cate.
Cipermetrina	Agrícola Pecuaria	Insecticida pe- ritroide de con- tacto estoma- cal.	0.04	Ligeramente persi- tente.	Tóxico a pe- ces, abejas y otras formas de vida acuáti- ca.	Ligeramente pe- ligroso.	Algodón, bovinos, instalacio- nes pecuarias, ovinos, capri- nos.
Ciromazina	Agrícola Pecuaria	Insecticida re- gular de cruci- miento.	N.D.	Ligeramente persi- tente.		Ligeramente pe- ligroso.	Aplo, ornamentales, lechuga, instalaciones.
Clordano	Aplicado- res auto- rizados.	Insecticida or- ganoclorado de contacto e in- gestión.	N.D.	Altamente persis- tente.	Tóxico a pe- ces.	Moderadamente tóxico.	Instalaciones, estructuras, construcciones, madera, hor- nigueras.
Clorfenalifos	Pecuaria	Insecticida mo- quicida orga- nofosforado de contacto.	0.02	Poco persistente.	Tóxico a pe- ces.	Altamente peli- groso.	Bovinos, ovinos, caprinos, - equinos, suínos, canidos, fe- lidos.
Clorobencilato	Agrícola aplicado- res auto- rizados.	Acaricida orga- noclorado de contacto.	0.02	Ligeramente persi- tente.	Tóxico a pe- ces.	Irritante dérm- ico y de mucó- sas, puede ca- usar ceguera.	Ornamentales.
Clorpirifos	Agrícola Pecuaria	Insecticida or- gano fosforado de contacto.	0.001	Poco persistente.	Tóxico a pe- ces, abejas y crustáceos.	Moderadamente peligroso, --- irritante dérm- ico.	Mais, sorgo, alfalfa, algo- dón, arroz, Chile, frijol, - jitomate, pepino, soya, bovi- nos, caprinos, porcinos, ovi- nos, canidos.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Comafos	Pecuario	Insecticida lar- vicida organo-- fosforado sisté- mico.	0.0005	Poco persistente.		Extremadamente peligroso por inhalación, li- geramente peli- groso por con- tacto con la piel.	Bovinos, ovinos, equinos, -- porcinos, caitidos, aves, ca- prinos.
Ciflutpin	Agrícola	Insecticida pe- ritroide de con- tacto.	N.D.	Ligeramente persi- tente.	Tóxico a peces y abejas.	Ligeramente pe- ligroso, irri- tante ocular.	Algodón, soya.
Deltametrina	Agrícola Pecuario	Insecticida pe- ritroide de con- tacto.	0.01	Ligeramente persi- tente.	Tóxico a peces y abejas y -- otras formas - de vida acuáti- ca.	Moderadamente peligroso, -- irritante dérm- ico y de mucó- sa.	Algodón, papa, soya.
Diazinon	Agrícola Pecuario	Insecticida ace- tilcholinérgico-- fosforado de -- contacto.	0.02	Poco persistente.	Tóxico a aves y abejas.	Moderadamente peligroso irri- tante dérmico, ocular y mucó- sas.	Algodón, alfalfa, apio, chi- le, cacahuete, calabaza, ca- ña de azúcar, cebolla, chi- charo, ciruela, durazno, fru- ta, frijol, higo, jitomate, lechuga, maíz, manzana, ma- íz, pastos, sorgo, soya, ta- baco, trigo, pepino, pera, - piña, plátano, zanahoria, bovi- nos, porcinos, ovinos, capri- nos.
Diclorvos	Agrícola Pecuario	Insecticida or- ganofosforado - de contacto e - ingestión.	0.004	Poco persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Altamente peli- groso, irritan- te dérmico y - de mucosas.	Granos almacenados, bovinos, equinos, suinos, aves.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Dicofol	Agrícola	Acaricida órgano- clorado de -- contacto.	0.025	Altamente persis- tente.	Tóxico a pe- cas.	Moderadamente peligroso.	Manzana, frijol, cítricos, ciruela, pera, durazno, fr- sa, melón, pepino, sandía, calabaza, tomate, algodón, naranja, toronja, limón, li- ma, tangerina, flores, arbo- les, semilleros, berenja-- nas.
Dicrotofos	Agrícola	Insecticida ór- ganofosforado - sistémico y de contacto.	0.0006	Poco persistente.	Tóxico a pe- cas, pájaros, abejas y vida silvestre.	Altamente pe- ligroso.	Algodón, nuez.
Dimefesto	Agrícola	Insecticida ór- ganofosforado - sistémico y de contacto.	0.002	Poco persistente.		Moderadamente peligroso, --- irritante dérm- ico y de mucó- sa.	Algodón, manzana, pera, na- ranja, alfalfa, melón, san- día, frijol.
Dioxatien	Pecuario	Insecticida aca- ricida órgano- fosforado.	N.D.			Altamente peli- groso.	Bovinos, equinos.
Disulfoton	Agrícola	Insecticida aca- ricida órgano- fosforado, sis- témico.	0.002	Poco persistente.	Tóxico a pe- cas, abejas, - pájaros y de- más vida sil- vestre.		Alfalfa, algodón, arroz, -- avena, café, caña de azú- car, cabada, col, coliflor, chicharo, chile, espinaca, espárrago, frijol, nuez, pa- pa, piña, sorgo, jitomate, lechuga, maíz, soya, tabaco, trigo.

H O M B R E	U S O	T I P O	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SAUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Endosulfen	Agrícola	Insecticida eca- ricida órgano- fosforado de -- contacto.	0.0075	Mediamente per- sistente.	Tóxico a peces y abejas.	Moderadamente peligroso.	Alfalfa, algodón, apio, bró- coli, col, coliflor, berenje- na, caña de azúcar, cártamo, calabaza, melón, pepino, san- día, chile chicharo, duraz- no, fresa, frijol, lechuga, manzana, pera, nuez, papa, - ornamentales, piña, vid.
E P N	Agrícola	Insecticida ór- ganofosforado - de contacto.	N.D.	Poco persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Altamente peli- groso, puede - ser mutogéni- co.	Algodón, jitomate, maíz, vid.
Etion	Agrícola Pecuaria	Insecticida eca- ricida órgano- fosforado de -- contacto.	0.001	Poco persistente.	Tóxico a pe- ces, abejas y vida silvestre.	Moderadamente peligroso, pue- de ser terato- génico y muta- génico.	Algodón, berenjena, calaba- za, chile, durazno, fresa, - frijol, lima, limón, mandari- na, naranjo, toronja.
Etoprofos	Agrícola	Insecticida ne- mático órgano fosforado de -- contacto.	N.D.	Moderadamente per- sistente.	Tóxico a pe- ces.	Altamente peli- groso.	Cacahuete, caña de azúcar, - col, maíz, papa, pepino, pi- tano, tabaco, ornamentales.
Fenitrotión	Agrícola	Insecticida ór- ganofosforado de contacto.	0.005	Poco persistente.	Tóxico a abe- jas.	Moderadamente peligroso.	Maíz, trigo, sorgo, frijol, arroz, trigo.
Fention	Agrícola pecuaria y campe- nas santi- arias.	Insecticida ór- ganofosforado - de contacto e - ingestión.	0.0005	Mediamente per- sistente.	Altamente tóxi- co para crudi- ceos y vida -- acuática en ge- neral.	Moderadamente peligroso.	Alfalfa, arroz, pastizales, bovinos, caprinos.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Fenotato	Agrícola	Insecticida.	N.D.	Moderadamente persistente.	Tóxico a pe--ces.	Moderadamente persistente.	Algodón.
Fenvalerato	Agrícola	Insecticida peritroide de con--tacto.	0.02	Ligeramente persi--tente.	Altamente tóxi--co a peces y --abejas.	Moderadamente peligroso. ---Irritante dérmico y ocular.	Algodón, manzana, pera, so--ya, tabaco, tomate, berenjena, brócoli, cacahuate, ca--baza, chile, col, coliflor, frijol, maíz, papa, pepino, nuez, sandía.
Flucitrinato	Pecuario	Insecticida peritroide de con--tacto.	N.D.		Tóxico a peces y organismos --acuáticos.	Altamente peli--groso.	Bovinos.
Flumetrina	Pecuario	Garrapaticida, peritroide de --contacto.	N.D.	Poco persistente.		Ligeramente pe--ligroso.	Bovinos.
Fluvalinato	Agrícola	Insecticida ac--ricida de con--tacto.	N.D.	Ligeramente persi--tente.		Moderadamente peligroso.	Algodón.
Fenofos	Agrícola	Insecticida órga--nofosforado de contacto.	N.D.	Poco persistente.	Tóxico a peces y pájaros.	Altamente peli--groso.	Brócoli, cacahuate, caña de azúcar, col, coliflor, espárrago, fresa, maíz, papa, --romolache, sorgo.
Perato	Agrícola	Insecticida órga--nofosforado de contacto y --sistémico.	0.0002	Mediamente persi--tente.	Tóxico para --las abejas.	Extremadamente peligroso.	Algodón, cacahuate, frijol, caña de azúcar, maíz, papa, sorgo, soya, tamarito, trigo, arroz, cebada.
Fosfolame	Agrícola	Insecticida ac--ricida órga--nofosforado de --contacto.	0.008	Poco persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Moderadamente peligroso.	Durazno, manzana, naranja, --nuez, ornamentales, papa, pe--ra, vid.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Fosfamidon	Agrícola	Insecticida órgano- fosforado - sistémico.	0.001	Poco persistente.	Altamente tóxi- co para abejas.	Altamente peli- groso.	Algodón, brócoli, coliflor, caña de azúcar, cítricos, - pepino, tomate, chile manza- na, melón, papa.
Fosmet	Pecuario	Acaricida órgano- fosforado de contacto.	N.D.			Moderadamente peligroso.	Felidos, canidos.
Fenit	Agrícola	Insecticida órgano- fosforado - de contacto.	0.001	Poco persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Moderadamente peligroso.	Maíz, sorgo, arroz, trigo, frijol.
Isofenfos	Agrícola	Insecticida órgano- fosforado - de contacto.	N.D.	Poco persistente.	Tóxico a pe- ces.	Altamente peli- groso.	Maíz.
Lindano	Agrícola pecuario y forestal.	Insecticida aca- ricida, órgano- clorado de con- tacto.	0.0125	Altamente persi- tente.	Tóxico a pe- ces, abejas y vida silvestre en general.	Moderadamente persistente.	Bovinos, ovinos, caprinos, canidos, periquitos, felin- os, instalaciones pecu- arias, coníferas, granos alma- cenados, desinfección de bo- degas.
Melation	Agrícola Pecuaria	Insecticida órgano- fosforado - de contacto.	0.02	Poco persistente.	Altamente tóxi- co a peces y - abejas.	Moderadamente peligroso, -- irritante, -- démico y de mucosas.	Tomate, pastos, papa, san- día, melón, frijol, col, -- frijol, col, berenjena, algo- dón, sorgo, pera, pepino, -- manzana, maíz, guacatote, co- níferas, vid, tabaco, piña, pastos, papaya, nuez, naran- ja, mango, guayaba, cítrico, caña de azúcar, algodón.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Metamizolol	Agrícola	Insecticida acaricida, organofosforado de -- contacto e ingestión.	0.002	Poco persistente.	Tóxico a abejas y pájaros.	Altamente peli- groso.	Soya, tabaco, pepino, melón, lechuga, coliflor, chile, -- brócoli, berenjena, ajo, al- godón.
Metidation	Agrícola	Insecticida acaricida, organofosforado de -- contacto	0.005	Poco persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Altamente peli- groso.	Tabaco, sorgo, pastos, papa, olivo, nuez, mango, pera, -- membrillo, manzana, toronja, naranja, limón, frijol, durazno, cártamo, algodón, alfalfa.
Metamilo	Agrícola Pecuaria	Insecticida cón- dúctico de con- tacto.	N.D.	Poco persistente.	Tóxico para -- abejas.	Altamente peli- groso.	Instalaciones pecuarias, be- surros y astercoleas, vid, -- tabaco, soja, papa, sandía, melón, manzana, sorgo, maíz, lechuga, chicharo, frijol, -- chile, col, cebolla, trigo, -- cebada, calabaza, cacahuete, coliflor, brócoli, tomate, -- tabaco, pepino, fresa, espá- rrago, cítricos, alfalfa, al- godón.
Metapropeno	Agrícola	Regulador de -- crecimiento de insectos.	0.06	Poco persistente.		Ligeramente pe- ligroso.	Tabaco almacenado.
Metoxicloro	Agrícola	Insecticida or- ganoclorado de contacto.	N.D.	Moderadamente per- sistente.	Tóxico a peces y abejas.	Ligeramente pe- ligroso, posi- ble cancerígeno	Semilla.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Metinfos	Agrícola	Insecticida acaricida organofosforado sistémico y de contacto.	0.0015	Poco persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Altamente peligroso irritante dérmico ocular y del tracto respiratorio.	Ajo, brócoli, cebolla, col, coliflor, chicharro, chile, frijol, lechuga, melón, pepino, sandía, tomate.
Monocrotofos	Agrícola	Insecticida acaricida organofosforado sistémico y de contacto.	0.01	Poco persistente.	Tóxico a pájaros, abejas y otras formas de vida silvestre.	Altamente peligroso irritante dérmico y de mucosas.	Algodón, cacahuate, soya, papa, caña de azúcar, tabaco, tomate.
Malid	Agrícola y pecuario.	Insecticida organofosforado de contacto e ingestión.	N.D.	Poco persistente.	Tóxico para abejas.	Moderadamente peligroso, irritante dérmico y ocular.	Algodón, berenjena, calabacita, melón, sandía, coliflor, brócoli, col, chicharro, lechuga, chile, tomate, durazno, fresa, frijol, limón, naranja, mandarina, pastos, pino, maíz, manzana, berenjena.
Metactos	Agrícola	Insecticida acaricida organofosforado y sistémico.	0.005		Tóxico para abejas.	Altamente peligroso, irritante dérmico.	Alfalfa, algodón, apio, brócoli, cártamo, chicharro, chile, col, coliflor, espinaca, frijol, ejote, lenteja, lechuga, limón, maíz, manzana, melón, nabo, naranja, nogal, papa, pera, sorgo, soya, tabaco, tomate, toronja, trigo, vid.
Oramit	Agrícola	Insecticida, nematocida, acaricida, carbámico, sistémico.	N.D.			Altamente peligroso.	Ajo, chile, manzana, papa, pifia, tabaco, tomate, ornamentales.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Oxdemeton metil	Agrícola	Insecticida acaricida organo--fosforado sistémico.	N.D.		Tóxico a peces y abejas.	Altamente peligroso.	Alfalfa, algodón, berenjena, chile, lechuga, brócoli, --col, coliflor, calabaza, melón, pepino, cártamo, cebolla, chicharo, ejote, fresa, maíz, sorgo, manzana, pera, nuez, vid, trigo, papa, ciruela, limón, naranja, toronja.
Paratlon etílico	Agrícola	Insecticida acaricida organo--fosforado de -- contacto e ingestión.	0.005	Ligeramente persistente.	Extremadamente peligroso para animales de -- sangre caliente.	Extremadamente peligroso.	Algodón, frijol, soya, maíz, papa, tomate, trigo, avena, cebada, chile, berenjena, --col, manzana, durazno, lechuga, cebolla.
Paratlon metílico	Agrícola	Insecticida organo--fosforado -- de contacto e ingestión.	0.02	Ligeramente persistente.	Extremadamente peligroso para animales de -- sangre caliente.	Extremadamente peligroso por inhalación, ingestión y absorción.	Algodón, berenjena, cebolla, chile, col, durazno, frijol, lechuga, maíz, papa, tomate, ornamentales, cacahuete, chicharo, tabaco, aguacate, mango, naranja, manzana.
Permetrina	Agrícola Pecuaria	Insecticida piretroide de contacto.	N.D.		Tóxico para peces y abejas.	Moderadamente peligroso, -- irritante dérmico.	Algodón, maíz, papa, soya, --bovinos, ovinos, caprinos, -- instalaciones pecuarias.
Piretrinas	Pecuaria	Insecticida piretroide.	N.D.			Moderadamente peligroso.	Instalaciones pecuarias.
Pirimicarb	Agrícola	Insecticida carbónico de contacto.	0.02			Moderadamente peligroso.	Alfalfa, cebada, cítricos, -- frijol, papa, cebolla, manzana, trigo, ornamentales.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Pirialfos metil	Agrícola	Insecticida or- ganofosforado - de contacto.	0.01		Tóxico a pe- ces.	Ligeramente pe- ligroso.	Bodegas, arroz, trigo, maíz, sorgo, cacahuata.
Profenfos	Agrícola	Insecticida or- ganofosforado - de contacto.	N.D.	Poco persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Moderadamente peligroso.	Algodón.
Propargite	Agrícola	Acaricida orga- noazufrado de - contacto.	0.15	Poco persistente.		Ligeramente pe- ligroso.	Cítricos, duraznos, fresa, - frijol, maíz, manzana, orna- mentales, papa, vid, sorgo, nuez.
Propoxur	Pecuario	Insecticida car- bónico de con- tacto e inges- tión.	N.D.			Moderadamente peligroso.	Aves de corral, canidos, fel- idos.
Quinomethionato	Agrícola	Acaricida fungi- cida de contac- to.	N.D.			Moderadamente peligroso.	Limonero, mandarina, naran- ja, toronja, manzana, pera, nopal, durazno, ciruela, cha- becano, mango, nectarina, cí- vil, ornamentales, rosas, -- crisantemo.
Rotenona	Pecuario	Insecticida bo- tánico de inges- tión.	N.D.		Tóxico a pe- ces.	Moderadamente peligroso.	Felidos y canidos.
Sulprofos	Agrícola	Insecticida or- ganofosforado - de contacto.	N.D.		Tóxico a pe- ces.	Moderadamente peligroso.	Algodón.
Tamfos	Campes- sanita- rias.	Insecticida or- ganofosforado - de contacto.	N.D.	Ligeramente per- sistente.		Ligeramente pe- ligroso.	Depósitos de agua, vegeta- ción densa.

NOMBRE	USO	TIPO	INGESTION DIARIA ADMISIBLE MG/KG	PERSISTENCIA	AMBIENTE EFECTOS ADVERSOS	SALUD EFECTOS ADVERSOS	APLICACION
Terbufos	Agrícola	Insecticida dr- ganofosforado - de contacto e - ingestión.	N.D.	Poco persistente.		Extremadamente peligroso.	Mafz, sorgo.
Tetradifon	Agrícola	Acaricida dr- ganofosforado de contacto.	N.D.			Ligeramente pe- ligroso.	Naranja, limón, durazno, fre- sa, manzana, pera, pepino, - maíz, vid, tomate, ornamenta- les.
Tradicarb.	Agrícola	Insecticida car- bónico de con- tacto.	N.D.	Ligeramente persi- tente.	Moderadamente tóxico para -- las abejas.	Moderadamente peligroso.	Mafz.
Tosafeno	Pecuario	Insecticida dr- ganofosforado de contacto y de - ingestión.	0.000014			Altamente peli- groso.	Porcinos, bovinos.
Triazofen	Agrícola	Insecticida dr- ganofosforado - de contacto.	0.002	Poco persistente.	Tóxico a peces y abejas.	Altamente peli- groso.	Algodón.
Triclorfon	Agrícola pecuario	Insecticida dr- ganofosforado de contacto y - por ingestión.	0.01			Ligeramente pe- ligroso.	Bovinos, equinos, porcinos, ovinos, caprinos, camidos, - aves, trigo, tomate, mafz, - pastizales, poteros, pláta- no, tabaco, cítricos, lechu- ga, frijol, coliflor, col, - cacahuete, calabaza, chíca- mo, cebada, chíle, avena, al- falfa, algodón, ornamentales.
Vandofon	Agrícola	Insecticida dr- ganofosforado - sistémico.	0.0003	Poco persistente.	Tóxico a abe- jas.	Altamente peli- groso.	Manzana, caña de azúcar.

A P E N D I C E I I

AGUAS DE RETORNO AGRICOLA

Son aguas excedentes del riego agrícola las cuales retornan a los cuerpos de agua más cercanos una vez que la demanda en los suelos está satisfecha, el contacto de esta agua con los suelos de cultivo hace que se incorporen a éstas algunas sustancias provenientes de los fertilizantes y plaguicidas provocando cambios negativos en la calidad de las aguas donde son descargadas, estos cambios generalmente ocasionan efectos tóxicos en los organismos que viven en dichos cuerpos de agua . Los principales cultivos que requieren el uso de insecticidas son : Algodón, Tomate, Maíz, Soya, Sorgo, y Caña de azúcar.

Descargas típicas de plaguicidas, medidas en pequeñas cuencas
 U.S. EPA, 1976, Area-wide assessment procedures manual

Pesticida	Cantidad aplicada lg/ac	Tipo de aplicación	cultivo	Area de terreno (ac)	Descarga de plaguicidas en escorren- tia (lb/ac)	Rango de descarga de plaguicidas en incremento de sorrentia
Atacina	3.0	s	maíz	1.7-3.8	0.48	1.77-735 ug/g sed.
Dieldrin	5.0	inc.	maíz Primario	1.7	0.00035 agua	1.9-20 ug/l agua
	5.0	inc.	maíz Primario	2.7	0.11 sedimento 0.035	1.6-14 ug/g sed. 0.4-4.1 ug/l agua
Ficlorón	2.5	f	Pastura	3.0	0.00005	7-12 ppb
Propacloro	6.0	s	Superficie del maíz	1.7- 3.8	0.138	117-491 ug/l agua
Toxafeno	9.0	f	algodón	38.5	0.0864	10 - 28 ug/l
Trifluralín	0.98	inc.	algodón	38.5	0.00176	
2,4,5-T	2.5	f	pastura	3.0	0.0005	7 - 26 ppb

s = Superficie
 inc. = incorporado
 f = Follaje

Características Físico-Químicas promedio de las
 aguas de retorno Agrícola del Distrito de riego 03
 (Condiciones de estiaje, 1976)
en mg/l, a menos que se especifiquen otras unidades

PARAMETRO	CONCENTRACION
pH (unidades)	8.06
Sólidos totales	2151
Sólidos susp. volátiles	270
Sólidos disueltos totales	2481
Sólidos disueltos volátiles	646
Sólidos sedimentables (ml/l)	1.63
Conductividad eléctrica ($\mu\text{mhos/cm}$)	2467
Grasas y aceites	30.25
DQO	129
Nitrogeno orgánico	7.65
Nitrogeno - NH_3	93
Nitrogeno - NO_3	1.79
SO_4^{-2}	125
CO_3^{-2}	0.05
HCO_3^-	648.6
Boro	1.24
Cloro	228.3
Potasio	32.0
Magnesio	34.8
Niquel	0.13
Cromo	0.07
Plomo	0.04
Cinc	0.17

SEDUE "Control de la Contaminación de Agua, 1988"

A P E N D I C E III

AGUAS PARA USO INDUSTRIAL

Industrialmente el agua se utiliza como, Materia prima, Vehículo para el transporte de materiales, Agente de la vado, Generador de energía, Medio de transferencia de calor Disolvente etc. A medida que la demanda de agua para uso industrial aumenta y las fuentes de abasteci-
miento se limitan en cuanto a calidad y cantidad, es ne cesario determinar los criterios de calidad para cada u node los usos industriales.

CARACTERÍSTICAS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CRUDAS

U. S. EPA, 1980 . Treatability Manual Vol. I

Industria: MANUFACTURA DE SUSTANCIAS QUÍMICAS INORGÁNICAS

Compuestos químicos	Concentración		Carga
	rango	mg/l promedio	Kg/d promedio

Metales e inorgánicos

Antimonio	NE - 1115	NE	14
Arsénico	NE -956	NE	12
Cromo	NE -67	NE	840
Cobre	NE -157	NE	2000
Cianuros	NE -2800	NE	35
Plomo	NE -160	NE	2000
Mercurio	NE- 3500	NE	44
Níquel	NE -110	NE	1375
Cinc	NE -35	NE	440

(1) Carga obtenida utilizando flujo promedio de 25 000 m³/d.

El flujo presente puede variar considerablemente.

NE - No Existente; ND - No Detectado

(3) Promedio de máximos reportados por varios segmentos o sub-categorías de industrias.

(4) mg/l

Kg/d = Kilogramos por día

CARACTERISTICAS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CRUDAS

U.S. EPA, 1980. Treatability Manual, Vol. 1

Industria: MANUFATURA DE HIERRO Y ACERO

Compuestos químicos	Concentración		Carga ¹
	rango	ug/l promedio	Kg/d promedio
<u>Metales e inorgánicos</u>			
Antimonio	NE ² -440	140	25
Arsénico	NE -440	120	22
Cadmio	NE -770	270	49
Cromo	NE -95	3	540
Cobre	NE -NE	915	165
Cianuros	NE -190	5.5	
Plomo	NE -25	3100	560
Mercurio	NE -1300	70	13
Níquel	NE 120	5	900
Selenio	NE -670	67	12
Cinc	NE -160	7	1300
<u>Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares</u>			
Antraceno	NE -2.8	91	16
Criseno	NE -2.2	94	17
Fluoranteno	NE -3.1	110	20
Naftaleno	NE -29	2.3	410
Fenantreno	NE -2.8	99	18
Pireno	NE -26	79	14

(1) Carga obtenida utilizando flujo promedio de 180 000m³/d. El flujo presente puede diferir considerablemente.

NE No Existente

(3) Mg/l

Kg/d = Kilogramos por día

CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CRUDAS

U.S. EPA, 1980. Treatability Manual, Vol. 1

Industria: MANUFACTURA DE METALES NO FERROSOS

Compuestos químicos	Concentración		Carga
	rango	ug/l promedio	Kg/d promedio
<u>Metales e inorgánicos</u>			
Antimonio	ND -80	5.6	297
Arsénico	ND -310	13	689
Cadmio	2.3 -80	5.4	286
Cobre	13 -2100	75	4000
Plomo	ND	960	51 000
NIquel	ND -3100	91	4 800
Selenio	ND -240	950	50
Zinc	ND -2000	190	10 000
<u>Hidrocarburos Aromáticos polinucleares</u>			
Criseno	ND -10	160	8
Fluoranteno	ND -3	55	3
Naftaleno	ND -5	110	6
Fenantreno	ND 3	46	2
Pireno	Nd -7	130	7

(1) Carga obtenida utilizando flujo promedio de 25 000 m³/d. El flujo presente puede variar considerablemente.

NE No existente; ND. No detectado

(3) Promedio de máximos reportados por varios segmentos o subcategorías de industria

(4) Mg/l

A P E N D I C E I V

En México se cuenta con el Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas en el cual se determinan los valores máximos permisibles de algunos parámetros importantes. Los criterios determinan si las aguas son aptas para la producción pesquera en estuarios, cultivos de mariscos para consumo directo, áreas de acuicultura explotación pesquera de especies de escama en aguas costeras, así como la conservación de la fauna acuática en cuerpos superficiales.

Crterios Ecolgicos de Calidad del Agua

Niveles máximos en mg/l, excepto cuando se indique otra cosa.

Sustancia o Parámetro	SEDEU, ENERO DE 1970					Protecci3n de la vida acústica	
	Fuente de abastecimiento de agua potable	Recreativo con contag to primario	Riego agrícola	Pecuario	agua dulce	agua marina	
Fluoranteno	0.04	-	-	-	0.04(I)	0.0004	
Heptacoloro (II)	0.0001 (III)	0.00002	0.02	-	0.0005	0.0005	
Hexaclorobenceno	0.00001 (III)	-	-	-	(XV)	(XVI)	
Hierro	0.3	-	5:0	-	1.0	0.05	
Hidrocarburos A. Policíclicos (II)	0.00003(II)	-	-	-	-	0.1	
Manganeso	0.1	-	-	-	-	-	
Mercurio (II)	0.001	-	-	0.003	0.00001	0.00002	
Naftaleno	-	-	-	-	0.02 (I)	0.02 (I)	
Niquel	0.01	-	0.2	1.0	(XXVII)	0.008 (XII)	
Parat3n	0.00003	-	-	-	0.00004	0.00004	
Plata	0.05	-	-	-	(XXXIII)	0.002	
Plomo	0.05	-	5.0	0.1	(XXXIV)	0.006 (XII)	
Acenafteno	0.02	-	-	-	0.02	0.01	
Aldrn	0.00003	0.00005	0.02	-	0.003	0.001	
Aluminio	0.02	-	5.0	5.0	0.05	0.2	
Antimonio	0.1	-	0.1	-	0.09	-	
Arsénico	0.05(III)	-	0.1	0.2	0.2 As(III)	0.04 As (III)	
Berilio	0.00007 (III)	-	(VI)	0.1	0.001	-	

XII = la concentraci3n promedio de cadmio no debe exceder este nivel más de una vez cada tres meses.

XIII = la concentraci3n promedio de cuatro días de esta sustancia no debe exceder este nivel más de una vez cada tres meses.

Criterios Ecológicos de Calidad del Agua

Niveles máximos en mg/l, excepto cuando se indique otra cosa

SEDUE, ENERO DE 1990.

Sustancia o Parámetro	Fuente de abastecimiento de agua potable	Recreativo con contacto primario	Riego agrícola	Pecuario	Protección de la vida acuática	
					agua dulce	agua marina
BHC (II) (VII)	-	-	-	-	0.001(I)	0.00003(I)
BHC (Lindano)	0.003 (III)	-	-	-	0.002	0.002
Cadmio (II)	0.01	-	0.01	0.02	(XIII)	0.0009
Cianuro (como CN ⁻)	0.2	0.02	0.02	-	0.005	0.001
Clordano (mezcla de metabolitos)	0.003(III)	0.00002	0.003	-	0.002	0.00009
Cobre	1.0	-	0.20	0.50	(XVII)	0.003
Cromo (hexavalente)	0.05	-	1.0	1.0	0.01	0.05
DDD (II)	0.0000002	-	-	-	0.0000006	0.00004
DDE (II)	-	-	0.04	-	0.01 (I)	0.0001
DDT(II)	0.001 (III)	0.000005	-	-	0.001	0.0001
Dieldrin	0.0000007(III)	0.000003	0.02	-	0.002	0.0007
Endosulfano (alfa y beta)	0.07	-	-	-	0.0002	0.00003
Endrin	0.001	0.000002	-	-	0.00002	0.00004

I = El nivel de esta sustancia se obtuvo de multiplicar la toxicidad aguda reportada por 0.01

II = La sustancia presenta persistencial bioacumulación o riesgos de cáncer.

(III) El nivel ha sido extrapolado mediante el empleo de un modelo matemático.

VII = Los datos indicados para BH (involucran la mezcla de isómeros alfa y beta

VI = Para riego continuo de los suelos el agua contendrá como máximo 0.1 mg/l de berilio excepto para el caso de suelos alcalinos y de textura fina donde pueden aplicarse concentraciones hasta de 0.5 mg/l

CRITERIOS DE CALIDAD DEL AGUA PARA USO ACUICOLA

REFERENCIA	UNIDADES	DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL 1981		DEPARTAMENTO DEL INTERIOR EUA 1979		PLAN REGIDOR PARA AGUAS RESIDUALES 1982	
		CONCENTRACIONES Min.	CONCENTRACIONES Max.	CONCENTRACIONES Min.	CONCENTRACIONES Max.	CONCENTRACIONES Min.	CONCENTRACIONES Max.
Arsénico	mg/l	-	0.00175	-	0.05	-	0.05
Boro	"	-	-	-	5	-	5
Cadmio	"	-	0.01	0.0004	0.0150	-	0.015
Cianuro	"	-	0.20	-	0.005	-	0.20
Cloro	"	-	-	-	0.002	-	0.002
Cobre	"	-	-	0.01	0.04	-	0.04
Cromo	"	-	0.05	-	0.1	-	0.1
Hierro	"	-	-	-	0.5	-	0.5
Manganeso	"	-	-	-	1.0	-	1.0
Mercurio	"	-	0.000146	-	0.0005	-	0.0005
Plata	"	-	0.150	0.0001	0.00025	-	0.15
Plomo	"	-	0.100	0.004	0.150	-	0.15
Selenio	"	-	0.01	-	0.05	-	0.05
Zinc	"	-	10	0.05	0.600	-	10
Aldrin	"	-	0.00000019	-	-	-	0.00000019
Clordano	"	-	0.0000046	-	-	-	0.0000046
DDT	"	-	0.0000024	-	-	-	0.0000024
Dieldrin	"	-	0.00000019	-	-	-	0.00000019
Endrin	"	-	0.001	-	-	-	0.001
Heptacloro	"	-	0.000846	-	-	-	0.000846
Toxafeno	"	-	0.000007	-	-	-	0.000007

Control de la Contaminación del agua SEDUE , 1988

A P E N D I C E V

MODELOS DE LA CANTIDAD DE AGUA

El uso de los modelos matematicos para interpretar y predecir los cambios que ocurren en el clima han sido ampliamente usados (cambios de presión atmosférica, evaporación, cambios de temperatura, cambios del nivel del mar, etc.) desde los 60's. También en el campo de la hidráulica estos modelos han sido aplicados para resolver ecuaciones de conservación no-lineal para un fluido en movimiento (descargas, nivel del agua, aporte de ríos, etc.).

La modelación de la hidrodinámica de ríos, lagos, estuarios, regiones costeras, etc., es importante para entender la dinámica de cada cuerpo de agua y ayuda a predecir el comportamiento de cada una de estas áreas, cuando están sujetas a cambios extremos (vientos fuertes, derrame de presas, etc.). Los modelos hidrodinámicos resuelven la ecuación integrada de verticalidad de continuidad y conservación de impulso en dos dimensiones horizontales (Stoizenbach et al., 1973; Miller y Bridgman, 1984; C.F.E., 1984). Los siguientes efectos son incluidos en las ecuaciones:

- MOMENTUM CONVECTIVO Y CRUZADO
- ESFUERZO TRANSVERSAL DEL VIENTO SOBRE LA SUPERFICIE
- GRADIENTES DE LA PRESIÓN BAROMÉTRICA
- FUERZA DE CORIOLIS
- DISPERSIÓN DEL MOMENTUM (REMOLINOS)
- SURGENCIA Y HUNDIMIENTO (ARBAS HABA E IMPULSO)
- EVAPORACIÓN

Las ecuaciones en forma general que usa el modelo hidrodinámico son:

CONTINUIDAD

$$\frac{\partial t}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial y} = s - e$$

x-Momentum

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p^2}{h} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{p \cdot q}{h} \right) + qh \frac{\partial t}{\partial x}$$

$$+ \frac{q \sqrt{\frac{p^2}{h^2} + \frac{q^2}{h^2}} \cdot \frac{p}{h}}{c^2} - \tau v v_x - \frac{h}{\rho_w} \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$- nq = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left[E_x \cdot h \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[E_y \cdot h \cdot \frac{\partial u}{\partial y} \right] \right) - s_{1x}$$

y-Momentum

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{q^2}{h} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p \cdot q}{h} \right) + qh \frac{\partial t}{\partial y}$$

$$+ \frac{q \sqrt{\frac{p^2}{h^2} + \frac{q^2}{h^2}} \cdot \frac{q}{h}}{c^2} - \tau v v_y - \frac{h}{\rho_w} \frac{\partial p}{\partial y}$$

$$+ nq = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left[E_x \cdot h \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[E_y \cdot h \cdot \frac{\partial v}{\partial y} \right] \right) - s_{1y}$$

Estas ecuaciones son resueltas por la técnica de diferencias implícitas finitas con las variables definidas sobre una rejilla rectangular espaciada-alternada como se muestra a continuación.



Figure 50. Técnica de diferencias finitas para resolver las ecuaciones antes señaladas.

Estos modelos requieren los siguientes datos, los cuales pueden ser divididos en los siguientes grupos:

PARÁMETROS BÁSICOS DEL MODELO:

- TAMAÑO DE LA MALLA Y SU EXTENSIÓN
- TIEMPO ESCALONADO Y DURACIÓN DE LA SIMULACIÓN
- TIPO DE SALIDA REQUERIDO Y SU FRECUENCIA
- LATITUD Y SU ORIENTACIÓN

GEOMETRÍA

FACTORES DE CALIBRACIÓN

- COEFICIENTES DE DISPERSIÓN DEL MOMENTUM
- FACTOR DE FRICCIÓN DEL VIENTO
- RESISTENCIA DE FONDO

CONDICIONES INICIALES

- NIVEL DEL AGUA DE SUPERFICIE
- DENSIDAD DE FLUJO EN LAS DIRECCIONES X E Y

CONDICIONES DE FRONTERA

- NIVELES DEL AGUA O MAGNITUD DEL FLUJO
- DIRECCIÓN DEL FLUJO

OTRAS FUERZAS DE CONDUCCIÓN

- VELOCIDAD Y DIRECCIÓN DEL VIENTO
- MAGNITUD DE LA DESCARGA DE
- UNDIMIENTO/SURGENCIA Y LA VELOCIDAD

Estos modelos con las ecuaciones apropiadas pueden incrementar la difusión y la evolución de por ejemplo un derrame de petróleo, la concentración de nutrientes en agua (Nitritos, Nitratos, Fosfatos, etc), la concentración de DB5 y el oxígeno disuelto, la concentración de bacterias coliformes fecales y la concentración de metales traza.

De esta forma los nuevos estudios de contaminación deberán de ser capaces de predecir la difusión y la evolución de los contaminantes en los efluentes, las áreas costeras, el aporte de ríos, en lagos, lagunas, etc., acción que permitirá predecir en forma bastante aproximada la evolución del medio ambiente al ser alterado por las diversas actividades humanas.



● **Figura 51**

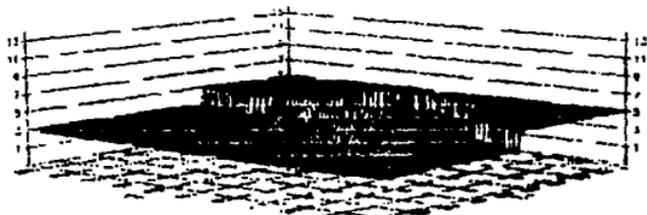
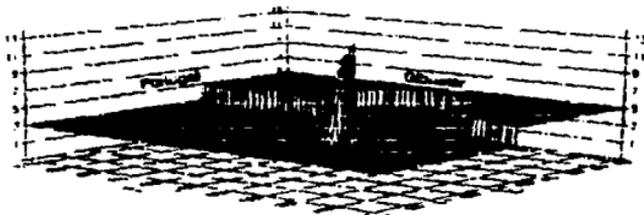


Figura 51. Ejemplos de aplicación de los módulos matemáticos.