

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

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA
Y QUÍMICA INORGÁNICA



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

MEMORIA DE TESIS PRESENTADA POR
REYNA MARISOL LINARES MAZARIEGOS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DIRECTORES DE TESIS

DR. JOSÉ ÁNGEL IRABIEN GULÍAS

DR. EUGENIO DANIEL GORRI CIRELLA

SEPTIEMBRE 2007

A mi madre...

Por la vida, por darme alas y dejarme volar.

A mis hermanas...

Por aceptar y apoyarme en todas mis decisiones.

A mis ahijados...

*Por que con estas hojas pretendo justificar
o responder a ... ¿Y dónde esta Tía Sol?*

A Azucena Pérez...

*Por que siempre se necesita encontrar y
tener... una verdadera amiga.*

A Máximo Agüeros...

Por todo, que es incontable e inexplicable.

En la vida, solo se puede lograr algo gracias al apoyo, confianza y esfuerzo de quienes creen en ti y a las motivaciones de la vida misma... por ello agradezco a todas las personas que de alguna manera me han ayudado en esta etapa.

Mi más sincero agradecimiento...

A mis directores:

A Daniel Gorri, por apoyarme desde el primer instante en que aspiré estudiar en la UC, en toda esta etapa y hasta el final de mi trabajo.

A Angel Irabien, por su paciencia, dedicación, esfuerzo y compromiso con mi formación.

A mi familia, por todo el apoyo y ser la razón de mi deseo de superación.

Al Doctor Cristian Tovilla, por la gran oportunidad de estar en la familia de ECOSUR, que me permitió cruzar fronteras y continentes.

A cada uno de mis compañeros de laboratorio, a los que estaban cuando llegue y a los que somos ahora cuando estoy a punto de partir, por todos los momentos compartidos.

A todo el departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica por darme las facilidades y ayuda muy necesarias para desarrollar este trabajo.

A mis amigos: Ana Goepner, Azucena Pérez, Carmen Calva, Clara Casado, Encarna Pérez, Giovanna Coral, Hala Zouiten, Máximo Agüeros, Rocío Otero, ... por todos y cada uno de los momentos que hicieron de esta tesis el mejor de los pretextos para conocerlos y por estar en esos momentos que le dan sentido a la vida.

Al grupo de montaña de la UC, por ser una escapatoria en los fines de semana y un encuentro con la infinitud de Cantabria y alrededores; y por brindarme la oportunidad de tener grandes amigos.

A todo aquel, que haya podido creer y hacer que existan las becas AlBan.

Mil gracias, a todos.

INDICE

RESUMEN		XI
ABSTRACT		XV
 1. PLANTEAMIENTO		
1.1 La gestión integrada de las sustancias químicas: los biocidas y los fitosanitarios		1
1.1.1 Marco global		1
1.1.2 Marco de la Unión Europea y España		7
1.1.3 La situación en México		22
1.2 Evaluación del ciclo de vida de los fitosanitarios		31
1.3 Control de pesticidas organoclorados en el medio ambiente. Los sedimentos como compartimiento ambiental		38
1.4 Evaluación de riesgo ambiental de pesticidas organoclorados en sedimentos.		47
1.4.1 Referencias de Estados Unidos (US-EPA)/ Canadá		48
1.4.2 Unión Europea (Holanda)		57
1.4.3 Otras Referencias Científico-Técnicas		58
1.5 Objetivos		62
1.6 Referencias del capítulo uno		64
 2. DESARROLLO		
2.1 Areas de estudio		71
2.1.1 Laguna de Chantuto (Chiapas, México)		71
2.1.2 Bahía de Santander (Cantabria, España)		75

2.2 Metodología experimental	80
2.2.1 Muestreo y propiedades fisicoquímicas de los sedimentos	81
A) Muestreo	81
B) Secado	84
C) Características fisicoquímicas	86
2.2.2 Análisis de pesticidas organoclorados en sedimentos	91
2.3 Resultados	
2.3.1 Reserva de la Biosfera “La Encrucijada” y Laguna de Chantuto	105
2.3.1.1 Caracterización fisicoquímica de los sedimentos	105
A) Ríos Madre Vieja y Ulapa	105
B) Laguna de Chantuto	108
2.3.1.2 Caracterización de los pesticidas organoclorados	113
A) Ríos Madre Vieja y Ulapa	113
B) Laguna de Chantuto	115
2.3.2 Bahía de Santander	118
2.3.2.1 Caracterización fisicoquímica de los sedimentos	118
2.3.2.2 Caracterización de los pesticidas organoclorados	124
2.3.3 Comparación de resultados	128
2.3.3.1 Características fisicoquímicas de los sedimentos	128
A) Sedimentos de agua dulce	128
B) Sedimentos marinos	129
2.3.3.2 Pesticidas organoclorados en sedimentos marinos y agua dulce en todos los continentes	130
2.3.4 Evaluación ambiental de los pesticidas organoclorados	144
2.3.4.1 Sedimentos de agua dulce: ríos Madre Vieja y Ulapa	145
2.3.4.2 Sedimentos marinos	148
A) Laguna de Chantuto	148
B) Bahía de Santander	153
2.4 Referencias del capítulo 2	159

3. CONCLUSIONES

3.1 Programa de seguimiento	167
3.2 Caracterización fisicoquímica de los sedimentos	167
3.3 Relación LOI-COT	168
3.4 Caracterización de los pesticidas organoclorados	169
3.5 Presencia de los pesticidas	172
3.6 Relación COT-pesticidas ubicuos	172
3.7 Estudio de los pesticidas organoclorados en sedimentos en todos los continentes	173
3.8 Evaluación desde el punto de vista de riesgo ambiental	173
3.9 Conclusiones generales	175

ANEXOS

Anexo 1

- Ficha Informativa de la Reserva de la Biosfera “La Encrucijada”
- Hojas de datos y usos autorizados: DDT, endosulfán, lindano y metoxicloro. CICOPLAFEST, México.
- Estrategia temática sobre el uso sostenible de los plaguicidas. Comisión de las comunidades europeas (COM, 2006/372 final).
- Dictamen del Comité de las Regiones sobre el tema “Estrategia temáticas sobre el uso sostenible de los plaguicidas”. Diario Oficial de la Unión Europea (30/06/2007).
- Documentos de orientación para la toma de decisiones: Aldrina, dieldrina, lindano, DDT, hexaclorociclohexano (HCH), hexaclorobenceno y heptacloro. Programa conjunto FAO/PNUMA para la aplicación del principio de información y consentimiento previos.

Anexo 2

Resultados experimentales

RESUMEN

Este trabajo ha estado dirigido a evaluar ambientalmente la presencia de Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), específicamente los pesticidas organoclorados, mediante el análisis de sedimentos en la Reserva de Biosfera “La Encrucijada” (Chiapas, México) y en la Bahía de Santander (Cantabria, España).

La industria química, en su afán por conseguir productos de mayores prestaciones produjo una serie de COPs que posteriormente han mostrado sus efectos secundarios y contaminantes sobre el medio ambiente, y por supuesto sobre la salud humana, debido a las características de persistencia, bioacumulación y dispersarse a grandes distancias y depositarse en zonas lejanas a su emisión. En los últimos años se han realizado acuerdos globales para la reducción y eliminación eventual de estas sustancias mediante la restricción de su producción y comercio, y se han establecido regulaciones y normativas que conllevan a desarrollar trabajos de investigación para determinar la presencia de estos compuestos a nivel mundial.

Considerando la necesidad de determinar la presencia cualitativa y cuantitativa de pesticidas organoclorados en los sitios de estudio ya mencionados y con la experiencia del grupo de investigación DePro “Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes” de la Universidad de Cantabria, en el que se ha realizado la presente tesis doctoral, se ha definido el principal objetivo de:

Evaluar la presencia ambiental de pesticidas organoclorados mediante el análisis en los sedimentos de los ríos Madre Vieja y Ulapa y Laguna de Chantuto (Chiapas, México) y en las rías de Boo, Solía, Cubas y San Salvador de la Bahía de Santander (Cantabria, España).

De acuerdo a este planteamiento el trabajo de tesis tiene la siguiente estructura:

Capítulo 1

El planteamiento da una idea general de la gestión integrada de las sustancias químicas desde un punto de vista global, haciendo referencia a acuerdos internacionales como los convenios de Rotterdam y Estocolmo, desde el punto del marco de la Unión Europea y la situación de estas sustancias en México. La evaluación del Ciclo de Vida es una herramienta que se usa para evaluar el impacto sobre el medioambiente de un producto, proceso o tecnología a lo largo de todo su ciclo de vida por lo que se le hace mención así como al flujo de pesticidas en la producción agraria.

Considerando la gran afinidad de los contaminantes por el material particulado fino se decide realizar el análisis de los pesticidas organoclorados en los sedimentos, por ser sumideros de la contaminación. Se ha realizado una revisión de los principales parámetros de calidad de los sedimentos marinos y de agua dulce, que se han clasificado en tres apartados: 1) Estados Unidos (US-EPA)/ Canadá, 2) Unión Europea y 3) otras referencias científico-técnicas. Debido a que la presencia de estos contaminantes es una preocupación global, se ha realizado una revisión de los trabajos sobre pesticidas organoclorados en sedimentos marinos y de agua dulce en todos los continentes (África, América, Asia, Europa y Oceanía) para conocer el estado mundial de su presencia.

Capítulo 2

En el desarrollo se describen las áreas de estudio: Laguna de Chantuto (Chiapas, México) y Bahía de Santander (Cantabria, España). Se describen los métodos normalizados utilizados en la metodología experimental en relación al muestreo, determinación de las características físicoquímicas de los sedimentos y el análisis de pesticidas. Se presentan los resultados de las características físicoquímicas y de los pesticidas detectados, se relaciona la cantidad de materia orgánica con los pesticidas ubicuos detectados y finalmente se compararan con los principales parámetros de calidad de los sedimentos marinos y de agua dulce.

Capítulo 3

Se presentan las conclusiones de este trabajo, entre las que se destacan:

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

- *La evaluación desde el punto de riesgo ambiental, indica que:*
 - *En los ríos Madre Vieja y Ulapa las concentraciones detectadas de alfa-HCH, beta-HCH, aldrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE y 4,4'-DDT podrían representar un efecto en el medio ambiente.*
 - *En la Laguna de Chantuto, delta-HCH puede suponer un riesgo importante en el medio ambiente. Aldrin, DDE, DDD, DDT suponen un probable efecto en el medio ambiente.*
 - *En la Bahía de Santander, endrin y sulfato de endosulfán suponen un riesgo importante en el medio ambiente. Alfa-HCH, beta-HCH aldrin, dieldrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE y 4,4'-DDT pueden suponer un probable efecto en el medio ambiente.*

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

- *El uso de fitosanitarios en las actividades agrícolas de los últimos años en las áreas fluviales que confluyen en la Laguna de Chantuto se refleja en las concentraciones analizadas que fueron mayores que en la Bahía de Santander; esto significa que en la zona de Cantabria (España) el uso de los pesticidas disminuyó antes que en la zona estudiada en Chiapas, en México. Esto puede corresponderse a que en España en los últimos años existen directivas que regulan la producción, comercialización y uso de estos compuestos.*

Este trabajo ha sido realizado en el marco de los proyectos CTM2004-04349 y CTM2006-00317, financiados por el Ministerio de Educación y Ciencia de España; con el apoyo del Programa Alban, programa de becas de alto nivel de la Unión Europea para América Latina, beca n° E04D040624MX y con el apoyo de El Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR) de México.

ABSTRACT

This work has been aimed to assess the environmental presence of persistent organic pollutants (POPs), specifically the organochlorine pesticides, by analysis in sediment of the Biosphere Reserve “La Encrucijada” (Chiapas, México) and in the Santander Bay (Cantabria, Spain).

The chemical industry in its effort to obtain products of greater benefits produced a series of POPs that later have shown adverse effects to the environment and to human health. Due to their characteristics of: 1) persistence, 2) bioaccumulation and 3) long-range transport; they are of international concern.

In the last years, different international agreements for the reduction and gradual elimination of these substances by the restriction of their production and use have been reached. Because of the international regulations adopted, several research works are being carried out to determine the presence of these compounds all over the world.

Taking into account the necessity to determine qualitatively and quantitatively the presence of organochlorine pesticides in the studied sites previously mentioned and that the DePro research group (Design of Chemical Processes and Control of Polluting agents) at University of Cantabria, in which the present thesis has been made is an experienced group, the main objective has been defined as:

To assess the environmental presence of organochlorine pesticides in sediments of the rivers Madre Vieja and Ulapa and Chantuto lagoon (Chiapas, México) and the rivers Boo, Solía, Cubas and San Salvador of the Santander Bay (Cantabria, Spain).

According to this approach the thesis work has the following layout:

Chapter 1

- *The approach gives a general concept of the integrated management of the chemical substances from a global point of view, in accordance with international agreements like the Prior Informed Consent Agreement, Rotterdam and Stockholm; the European Union the frameworks and Mexican for these substances are also included.*
- *The evaluation of the life cycle is described here as a useful tool to evaluate the environmental impact of a product, process or technology throughout all its life cycle, as well as the pesticides flow in the agricultural production.*
- *Considering the great affinity of these pollutants to the particulate matter, we decided to make the analysis of the organochlorine pesticides in sediments, because they act as a sink for pollutants.*
- *A review of the main parameters of quality of marine sediments and fresh water has been done. These parameters have been classified in three sections: 1) The United States (US-EPA)/Canada, 2) European Union and 3) other technical-scientific references.*
- *Because the presence of these contaminants is a global concern, a review of the studies of organochlorine pesticides in marine sediments and fresh water sediments has also been made in all the continents (Africa, America, Asia, Europe and the Oceanía Continent) to know its presence world-wide.*

Chapter 2

- *The studied areas are described: Chantuto Lagoon (Chiapas, México) and Bay of Santander (Cantabria, Spain).*
- *The standard methods used in the experimental methodology that consisted of the sampling, determination of the physico-chemical characteristics of sediments and the analysis of pesticides are described.*
- *The results of the physico-chemical characteristics and the pesticides analysis are also presented.*
- *The relationship between the organic matter and pesticides found in all sites has been assessed.*
- *Finally, the results were compared to the main quality parameters for marine and fresh water sediments.*

Chapter 3

The conclusions of this work are presented, in summary:

- *The bibliographical review made in this study indicates that: In fresh water sediments, the number of published studies about the presence of organochlorine pesticides follows the order: Asia > Europe > America > Oceanía > Africa. The number of published studies in marine sediment is in the order: America > Asia > Europe > Oceanía > Africa.*

- *The results from the point of view of environmental risk, the evaluation assessment indicates that:*
 - *Madre Vieja and Ulapa rivers: the detected concentrations of alpha-HCH, beta-HCH, aldrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE and 4,4'-DDT may involve a effect to the environment.*
 - *Chantuto lagoon: delta-HCH poses an important risk to the environment. Aldrin, DDE, DDD, DDT suppose a probable effect in environment.*
 - *Santander bay: endrin and endosulphan sulphate may pose an important risk to the environment. Alpha, beta-HCH aldrin, dieldrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE and 4,4'-DDT can suppose a probable effect in environment.*

- *The environmental assessment of the presence of organochlorine pesticides indicates that aldrin is an ubiquitous pollutant in the Reserve “La Encrucijada” (Chiapas, México) and in the Santander Bay (Cantabria, Spain). The concentrations of aldrin were 1,05-3,88 ng/g in Madre Vieja and Ulapa river, 1,10-11,38 ng/g in the Chantuto lagoon and 2,21-8,43 ng/g in the Santander bay. Endrin ketona, present in all fresh water sediments in the Madre Vieja and Ulapa rivers within the interval 0,03-0,65 ng/g. Beta-HCH, present in all sediment samples of Santander bay within the interval of 0,82-4,43 ng/g.*

- *The use of organochlorine pesticides in the agricultural activities of the last years in the fluvial areas that flow into the Chantuto Lagoon is reflected in the pesticides concentrations detected which were greater than in the Santander Bay. This means that in the Cantabrian region area (Spain), the use of the pesticides diminished before than in the region area studied in Chiapas, in México. This may be due to the fact that regulated the production, placing on the market and use of these persistent organic pollutants has been before in Spain.*

This work has been made within the framework of projects CTM2004-04349 and CTM2006-00317, financed by the Ministry of Education and Science of Spain; and supported by the Programme Alban, the European Union Programme of High Level Scholarships for Latin America, scholarship N° E04D040624MX and with the support of El Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR) of México.