



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
CENTRO EULA-CHILE**



INFORME FINAL PROYECTO:

**PROGRAMA DE MONITOREO ECOTOXICOLÓGICO
DE LOS EFLUENTES INDUSTRIALES EN EL RIO
CRUCES, PROVINCIA DE VALDIVIA CHILE**

**CAPITULO 5. CONTAMINANTES ORGÁNICOS
PERSISTENTES (COPS) Y MEMBRANAS
SEMIPERMEABLES**

Julio, 2007

INDICE

CAPITULO 5: CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES (COPs) Y MEMBRANAS SEMIPERMEABLES

1	INTRODUCCIÓN	3
2	MATERIALES Y MÉTODOS.	5
2.1.	ÁREA DE ESTUDIO.	5
2.2	INSTALACIÓN DE LAS MEMBRANAS SEMIPERMEABLES	7
2.3	ANÁLISIS DE LAS MEMBRANAS	8
2.3.1	<i>Recuperación de las membranas</i>	8
2.3.2	<i>Remoción del Biofouling</i>	9
2.3.3	<i>Diálisis para la recuperación de analitos</i>	9
2.3.4	<i>Eliminación de los lípidos.</i>	10
2.3.5	<i>Determinación de compuestos organoclorados por cromatografía gaseosa.</i>	11
3.	RESULTADOS Y DISCUSION	12
3.1	CARACTERIZACIÓN TOXICOLÓGICA DE LOS COMPUESTOS ENCONTRADOS	14
4.	CONCLUSIONES	19
5.	BIBLIOGRAFIA	20

CAPITULO 5: CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES (COPs) Y MEMBRANAS SEMIPERMEABLES

1. INTRODUCCION

La descarga de sustancias químicas tóxicas al ambiente producidas por el hombre ha generado una gran preocupación a nivel mundial por el riesgo que implica para la salud humana y el ambiente. Hoy en día evaluar y mitigar el deterioro ambiental, es más complejo que hace 25 años atrás. Esto se debe principalmente a las consecuencias no predecibles del uso de casi 100.000 productos químicos que la sociedad moderna esta produciendo en una cantidad tal, que esta amenazando el ambiente (Jorgensen, 1998).

De particular importancia son los contaminantes llamados Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). Estas sustancias son difíciles de definir en forma simple, pero en general comparten características comunes (PNUMA, 2000) tales como:

- Son sustancias Orgánicas (incluidas las organometálicas)
- Se degradan lentamente en el medio ambiente
- Se bioacumulan en la biota
- Son tóxicas y tienen la capacidad de transportarse a largas distancias

El carácter lipofílico de estas sustancias produce la incorporación y acumulación en tejidos grasos de personas o animales, potenciando efectos adversos para la salud, incluyendo cáncer, desorden reproductivo, deformidades del desarrollo, retardo en el aprendizaje en humanos, etc.

Un aspecto importante en el ciclo de estos compuestos, es el proceso de partición que puede ocurrir en la atmósfera (i.e., como gases y material particulado) y en las fases lipídicas del suelo y/o vegetación. Este fenómeno sería regulado entre otros factores, por el tamaño de las partículas, clima, fuentes de emisión y algunas variables físico-químicas de los compuestos, como el coeficiente de partición octanol-aire, temperatura y presión de vapor. Estas variables son limitantes ya que regularían la persistencia de estos compuestos en las distintas matrices. En su trayecto los COPs son secuencialmente retenidos por las distintas matrices ambientales (vegetación, suelos, biota acuática y terrestre, sedimentos, etc.).

Los compuestos incluidos en el grupo de los COPs, según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, son: 9 plaguicidas organoclorados (Aldrin, Endrin, dieldrin, DDT, Heptacloro, Toxafeno, Clordano, Mirex y Hexaclorobenceno), 1 producto químico industrial (bifenilos policlorados, PCBs) y un subproducto de liberación no intencional al ambiente (Dioxinas y furanos). Estos 12 COPs están regulados por el Convenio de Estocolmo, al que Chile adhirió el 2001 y ratificó a comienzos del 2005. Estos contaminantes además de ser muy lipofílicos, en los sistemas acuáticos se encuentran asociados al compartimiento biótico, sedimentario y en el agua en algunos casos, constituyéndose en indicadores adecuados de los niveles de estos contaminantes en los ecosistemas acuáticos.

La parte crítica de cualquier procedimiento analítico ambiental, especialmente en la matriz agua, está en el muestreo. Una alternativa conveniente para el estudio de niveles trazas de los COPs en sistemas acuáticos es el uso de las membranas semipermeables (Semipermeable Membrane Devices SPMDs, por sus siglas en inglés), un tipo de muestreadores pasivos (Huckins *et al.*, 1990).

Las concentraciones de contaminantes hidrofóbicos en los ríos pueden cambiar a diario o aún cada hora. Para conseguir un cuadro integrado de la cantidad de contaminantes presentes, tendríamos que tomar muchas muestras bajo diferentes condiciones y analizarlas todas, lo que encarece los costos de monitoreo. Las SPMDs permiten calcular un promedio de la concentración de cada contaminante en el agua, mientras dura la exposición de las SPMDs a las condiciones ambientales reales.

Esta metodología fue desarrollada en la década de 1990 por investigadores del United States Geological Survey (USGS), consiste de una matriz de polietileno semipermeable rellena con un lípido neutro artificial, trioleína, capaz de acumular compuestos orgánicos hidrofóbicos, debido al fenómeno de partición que ocurre entre los contaminantes disueltos y el lípido. Este particular diseño permite pesquisar las concentraciones promedios de contaminantes en el tiempo, así como simular el fenómeno de bioconcentración de contaminantes orgánicos en el tejido adiposo de los organismos, entregando una alta reproducibilidad en el muestreo y evitando los factores de variabilidad presentes en los organismos (especie, edad, sexo, condiciones fisiológicas, etc.) (Lebo *et al.*, 2000; Meadows *et al.*, 1998; Crunkilton & De Vita 1997; Huckins *et al.*, 1993).

Además es posible realizar evaluaciones toxicológicas (bioensayos) de los compuestos pesquisados, permitiendo de esta forma, determinar los efectos reales sobre la biota del sistema acuático (Lebo *et al.*, 2000). Las SPMDs en general, son un excelente complemento al estudio de otras matrices (sedimento, biota y agua) y de fácil manipulación e innecesario mantenimiento durante su utilización, cuando se quiere componer una imagen global y real del comportamiento de los COPs junto a los posibles riesgos para la biota en un sistema acuático.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. ÁREA DE ESTUDIO.

Se escogieron 4 empresas para la instalación de las membranas, ARAUCO Valdivia, Lácteos Valdivia, Planta de tratamientos de aguas servidas de Loncoche y EDAS Valdivia, esto como resultado de una previa evaluación ecotoxicológica de sus descargas, además se instalaron dos dispositivos adicionales uno en el río calle-calle y el otro en el Santuario de la naturaleza, constituyendo en total 10 sitios de muestreo. En la tabla 1 y figura 1 se presenta la localización y coordenadas geográficas de las estaciones de muestreo.

Las estaciones fueron georeferenciadas en terreno mediante la utilización de un GPS con corrección diferencial (Coordenadas geográficas, Datum WGS84, Huso 19 S), además se instaló un dispositivo de medición de la temperatura en cada una de las estaciones (data logger)

Tabla 1. Caracterización e identificación de las estaciones de muestreo para la instalación de las SMPD.

Código Estación	Descripción	Coordenadas (W/S)
Estación Pre-impacto ARAUCO	Ubicada a 1.400 metros antes del sitio de descarga del efluente de la empresa	39° 33' 26'' S 72° 51' 15'' W
Estación Impacto ARAUCO	Zona de impacto directo de la descarga del efluente (300 metros)	39° 33' 16'' S 72° 53' 39'' W
Estación Post-impacto ARAUCO	Ubicada a 8 Km. aproximados de la zona de descarga del efluente de la empresa	39° 32' 54'' S 72° 56' 19'' W
Loncoche 1	Ubicada a 200 metros antes de la descarga de la planta de tratamiento de aguas servidas de Loncoche.	39°22'41.0'' S 72°39'00.7'' W
Loncoche 2	Ubicada 200 metros después de la descarga de la planta de tratamiento de aguas servidas de Loncoche.	39°22'41.1'' S 72°39'01.1'' W
Santuario de la Naturaleza	Ubicado al comienzo del santuario de la naturaleza, estación fuerte "San Luís del Alba"	39° 47' 46'' S 73° 07' 59'' W
Lácteos Valdivia 1	Sitio ubicado a 800 mts al Este de la descarga de Lácteos Valdivia.	39°43'23.2'' S 72°39'00.7'' W
Lácteos Valdivia 2	Sitio ubicado 700 mts al Oeste de la descarga de Lácteos Valdivia.	39°43'33.4'' S 73°05'53.7'' W
EDAS Post-descarga	Sitio ubicado 200 m aguas debajo de la descarga de la Estación Depuradora de Aguas Servidas (EDAS) de Valdivia.	39°50'24.9'' S 73°16'16.2'' W
Río Calle-Calle (sitio referencia)	Ubicada a orillas del río Calle Calle a 15 Km. Al Oeste de la ciudad de Valdivia	39° 48' 23.2'' S 72°39'00.7'' W

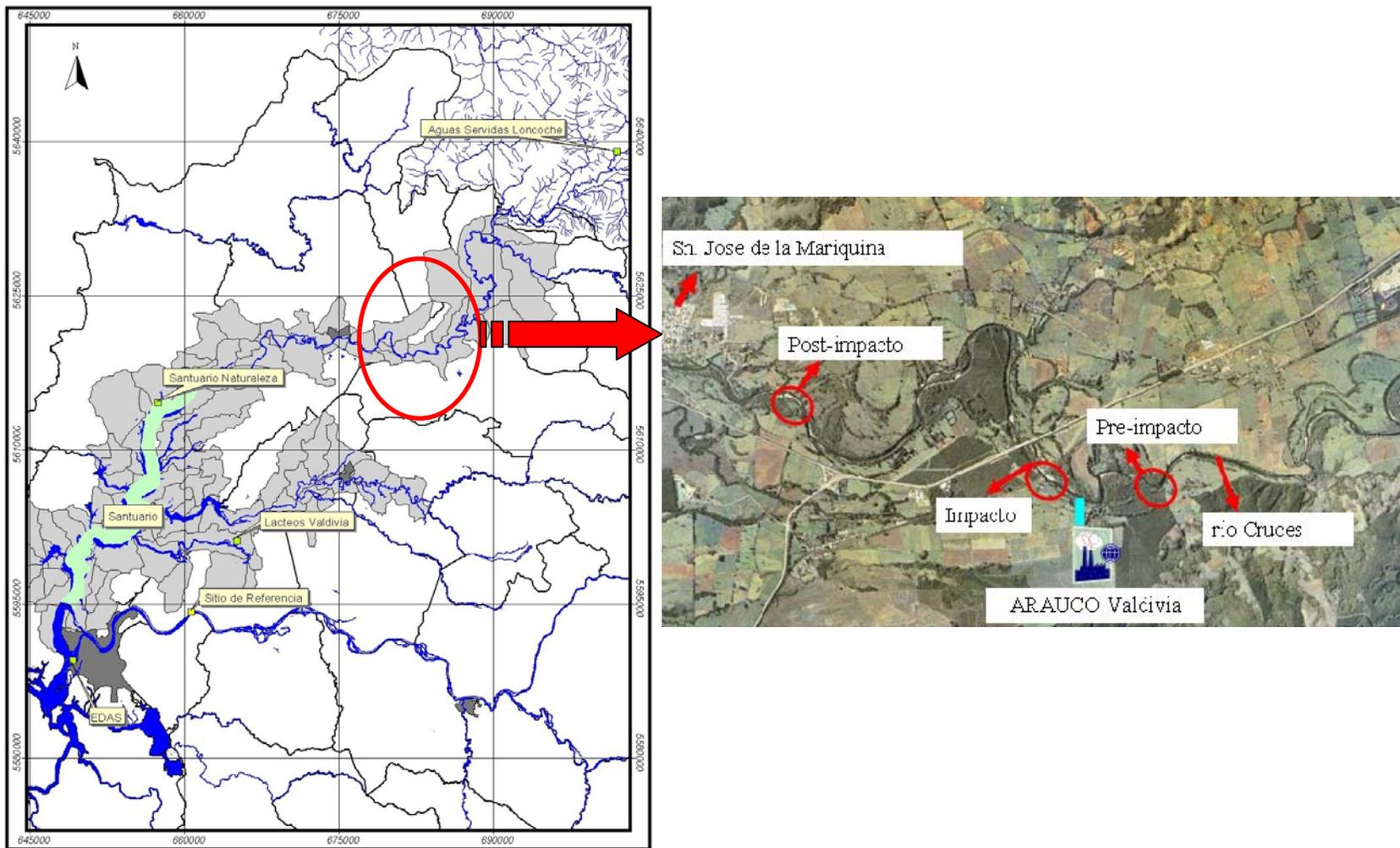


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo.

2.2. INSTALACIÓN DE LAS MEMBRANAS SEMIPERMEABLES

Los dispositivos de las membranas semipermeables (SPMDs) que fueron instalados son dispositivos formados por un tubo de polietileno de baja densidad que contiene en su interior una delgada película de un lípido neutro, la trioleína, el que fue seleccionado entre otras razones por ser un análogo a los lípidos de los peces y por poseer un peso molecular alto que reduce en gran medida la permeabilidad de las membranas durante la diálisis de los solventes orgánicos (Figura 2). Las SPMDs fueron obtenidas del Environment Canada US Patents 5,098,573 & 5,395,426; Canadian Patent # 2,037,320, cuya longitud es de 86 cm, relleno con 1 ml (0,91 gramos) de Trioleína (Sigma Chemical Co. Lot # 290305B).



Figura 2. Membrana Semipermeable

Exposición de los Dispositivos Membranas Semipermeables (SPMD).

Se desplegaron dos membranas por sitio, las cuales fueron instaladas en un armazón de acero inoxidable (Figura 3) con el fin de protegerla de cualquier daño físico. Estos dispositivos se instalaron en lugares con un flujo continuo a una profundidad mínima de 50 cm desde la superficie y estuvieron expuestas aproximadamente entre 28 y 30 días. Adicionalmente se procedió a realizar un blanco en terreno, que consistió en el despliegue de dos membranas al aire por un tiempo de 4 minutos, procedimiento realizado en todas las estaciones

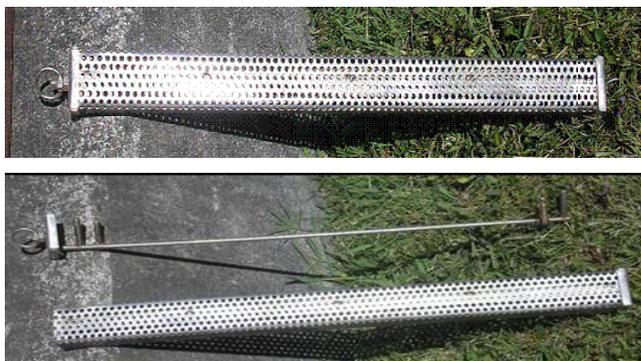


Figura 3. Armazón de acero inoxidable para la instalación de las SPMDs.

2.3. ANÁLISIS DE LAS MEMBRANAS

El análisis y determinación de los compuestos organoclorados se efectuó de acuerdo a las siguientes etapas:

1. Recuperación de la membranas
2. Remoción del biofouling
3. Diálisis para la recuperación de analitos
4. Eliminación de los lípidos.
5. Determinación de compuestos organoclorados por cromatografía gaseosa.

2.3.1 Recuperación de las membranas

Posterior a la exposición *in situ*, las membranas fueron retiradas y llevadas al laboratorio a una temperatura de 5° C, donde se determinó la concentración de organoclorados. El listado de compuestos analizados fue el siguiente:

α -HCH
HCB
β -HCH
γ -HCH
δ -HCH
Heptacloro
Aldrin
Heptacloro Epoxico
α -Endosulfan
4,4-DDE
Dieldrin
Endrin
β -Endosulfan
4,4-DDD
op-DDT
Endrin Aldehido
Endosulfan Sulfato
Metoxyclo

γ -HCH = Hexaclorociclohexano (Lindano)
HCB = Hexaclorobenceno

2.3.2 Remoción del Biofouling

Una vez retirados los dispositivos desde los sitios de muestreos estos fueron inmediatamente limpiados con papel tissue para remover parte del biofouling (principalmente algas) adheridas en su superficie.

Posteriormente, las muestras se trasladaron a dependencias del Laboratorio de Química Ambiental del Centro EULA-Chile, donde se mantuvieron congeladas a una temperatura $\leq -15^{\circ}\text{C}$ en los envases proporcionados por el proveedor, hasta ser utilizadas y proseguir con el protocolo, siguiendo el procedimiento descrito por Kočí et al., 2003 para la remoción del biofouling en su totalidad, las etapas fueron las siguientes:

1. Las membranas fueron sumergidos durante aproximadamente 30 segundos en bandejas de vidrio que contenían HCl 1 M para remover los restos de minerales.
2. Enseguida fueron enjuagadas con agua desionizada para remover los residuos de ácido.
3. Luego fueron enjuagadas primero con acetona y posteriormente con isopropanol para remover toda el agua de la superficie de las membranas.
4. Finalmente las membranas fueron secadas completamente utilizando nitrógeno puro para posteriormente seguir con la diálisis.

2.3.3 Diálisis para la recuperación de analitos

1. La diálisis se realizó en probetas de 1000 ml, con 600 ml de n-hexano para análisis de residuos, cada membrana fue colgada por uno de sus extremos quedando completamente sumergidas en el solvente (Figura 4).
2. Posteriormente se sellaron con una tapa de vidrio y papel de aluminio.
3. Las membranas fueron dializadas contra n-hexano a temperatura ambiente y agitadas por 24 horas en un agitador magnético.
4. Luego las membranas fueron retiradas de las probetas, el volumen dializado fue filtrado a través de un embudo con lana de vidrio y sulfato de sodio anhídrido (Na_2SO_4) para eliminar el agua restante.
5. Los volúmenes dializados fueron reducidos (concentrados) hasta unos 10 ml en un sistema de evaporación rotatoria (rota vapor) a 40°C y 350 mbar.

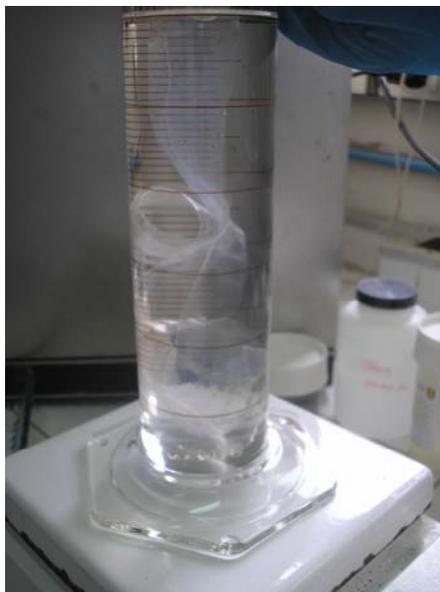


Figura 4. Diálisis de las membranas por 24 horas en n-hexano

2.3.4 Eliminación de los lípidos.

Para la eliminación de los lípidos (trioleína) se utilizó la metodología utilizada por Hong, et al 2004, el cual considera las siguientes etapas:

1. Los extractos de la diálisis fueron cuantitativamente transferidas a tubos de test de calibración usando varios enjuagues con n-hexano.
2. Posteriormente, los extractos fueron reducidos en volumen con nitrógeno gaseoso puro hasta casi sequedad y reconstituido con 5 ml de acetonitrilo, los cuales fueron trasvasiados cuantitativamente a un balón de fondo plano de 100mL, con 45 ml extras de acetonitrilo, obteniendo un volumen final de 50 ml de acetonitrilo (los lípidos presentan una baja solubilidad en acetonitrilo).
3. Los 50 ml se congelaron a -24°C por 30 minutos (se obtiene un precipitado de los lípidos).
4. Se realiza una filtración con papel filtro, recibiendo el filtrado en un balón de fondo plano.
5. Se agregan 50 mL más de acetonitrilo y se vuelve a congelar a -24°C por 30 minutos, se vuelve a filtrar y el filtrado es acumulado en el balón de fondo plano obteniendo un volumen final 100 ml de acetonitrilo.
6. El extracto en los balones (100 ml) es concentrado en un evaporador rotatorio a 1 mL.

7. Al extracto (1 ml) se le realizó una limpieza en una columna con florisil, eluyendo con 15 ml de n-hexano, siendo reducido a 1 ml en rotavapor, para su posterior análisis en un cromatógrafo de gas

2.3.5 Determinación de compuestos organoclorados por cromatografía gaseosa.

Los compuestos organoclorados fueron analizados en un Cromatógrafo de Gas PERKIN ELMER Auto-system en una Columna PTE^{TM-5} (fused silica capillary column), capilar 30m x 0,25 µm x 0,25 mm con un sistema de inyección split/splitless.

El detector utilizado fue el de captura de electrones ⁶³Ni ECD a una temperatura de 380° C, el Programa de T° inicial fue de 100° C con una isoterma de 10 min., y luego con una rampa de temperatura de 5° C /min. a 280° C con una isoterma final de 20 min.

El Gas Carrier fue He, y el Makeup Gas Argon-metano (95:5). Los compuestos organoclorados fueron cuantificados por el método de estándar interno, utilizando Pentacloronitrobenceno (PCNB). El límite de detección fue de 0,002 µg/L.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 2 y figura 5 se presentan los resultados de los compuestos organoclorados en ng/SPMDs en aquellos sitios donde se detectó concentraciones por sobre el limite de cuantificación.

Tabla 2. Concentración de compuestos organoclorados en los sitios de muestreo.

		A.S. Loncoche 1	A.S. Loncoche 2	Lácteos Valdivia 1	Lácteos Valdivia 2	EDAS	Estación pre-impacto ARAUCO	Estación Impacto ARAUCO	Estación post-impacto ARAUCO	Estación Referencia	Santuario de la Naturaleza	
OCPs	α -HCH	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	HCB	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,47	n.d	
	β -HCH	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	γ -HCH	4,78	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	δ -HCH	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	Heptacloro	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	Aldrin	4,07	4,04	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	Heptacloro Epoxico	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	α -Endosulfan	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	4,4-DDE	n.d	1,59	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	Dieldrin	1,39	1,92	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	Endrin	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	β -Endosulfan	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	3,38	4,08	n.d	n.d
	4,4-DDD	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	op-DDT	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	Endrin Aldehido	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	Endosulfan Sulfato	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Metoxycloro	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	

n.d No detectado

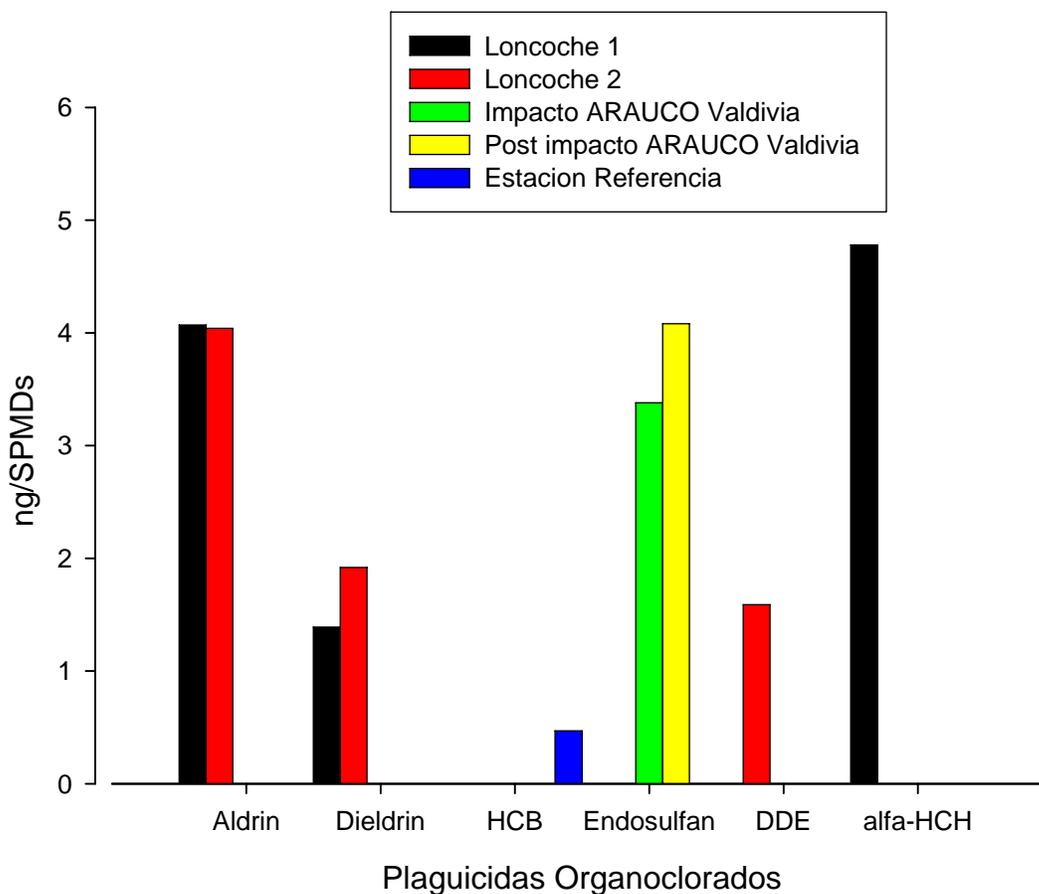


Figura 5. Concentración de compuestos organoclorados en los diferentes sitios de muestreo

La tabla siguiente muestra un análisis comparativo de nuestros resultados con otros estudios realizados en los Estados Unidos y en España, utilizando la misma metodología

Tabla 3. Comparación de las concentraciones de COPs obtenidas en el Presente Estudio con algunas encontradas en literatura.

	Compuestos organoclorados	(ng/SPMDs)	ng/L
Presente Estudio	HCB	0,47	
	α -HCH	4,78	
	Aldrin	4,05	
	4,4-DDE	1,59	
	Dieldrin	1,65	
	β -Endosulfan	3,50	
Huckins et al., 2001*	HCB	8,46	
	α -HCH	7,80	
	4,4-DDE	3,13	
	Dieldrin	2,40	
Sánchez-Hernández et al., 2004 **	HCB	20,65	
	α -HCH	55,85	
	4,4-DDE	18,25	
Katsoyiannis and Samara, 2007	α -Endosulfan	*180 (30 días)	4,9
		*85 (10 días)	6,9
		**350 (días)	9,6
		**56 (10 días)	4,6

* Esta investigación busco determinar la presencia y potencial toxicológico de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), en recursos de la industria pesquera de la localidad de Anchorage, Alaska.

* * El Río Tajo esta parcialmente canalizado para fines agrícolas en la Provincia de Toledo (Región de Castilla-La Mancha, España). Además, existe un considerable desarrollo industrial en sus márgenes los que representan una potencial fuente de contaminación. Debido a la importancia de este río, hay un creciente interés por parte del Gobierno de Castilla-La Mancha en restaurar la calidad de sus aguas, y en proteger de la contaminación los ecosistemas ribereños.

3.1. CARACTERIZACIÓN TOXICOLÓGICA DE LOS COMPUESTOS ENCONTRADOS

En Chile, según las resoluciones N° 639 de 1984, N° 2.142 de 1987, N° 2.003 de 1988, N° 2.180 de 1998 y N° 90 de 2002 se prohíbe la importación, fabricación, venta, distribución y uso de los plaguicidas del DDT, Dieldrin, Aldrin, α -HCH (Lindano, para uso agrícola) y Hexaclorobenceno (HCB) respectivamente, siendo el β -Endosulfan el único compuesto que no ha sido prohibido en Chile.

La presencia de estos compuestos en el ambiente es reflejo de una contaminación difusa en el sistema, más que una contaminación debida a las fuentes que se están estudiando, es importante destacar que en general los resultados fueron negativos, es decir la frecuencia de detección fue muy baja, referente a la presencia de ciertos compuestos organoclorados específicamente en la zona de loncoche es posible esgrimir que por ser una zona ganadera (intensiva e/y industrializada) la contaminación puede estar asociado al alimento preparado que se le entrega, fenómeno que se ha visto en otro tipo de rubro alimentario como el de los salmones (Mendoza et al., 2006), a continuación se presenta una caracterización toxicología de los compuestos encontrados.

El aldrin se convierte fácilmente en dieldrin en el medio ambiente y, por consiguiente, ambas sustancias aparecen conjuntamente. Estos plaguicidas han sido utilizados para la prevención de numerosas plagas del suelo (especialmente termitas) y tratamiento de semillas.

En climas templados como el de Chile, durante el primer año después de su aplicación al suelo, se pierden unas tres cuartas partes del aldrin, mientras que, la vida media para la dieldrin en suelos templados es de unos 5 años (UNEP, 2002).

Tanto el aldrin como el dieldrin se absorben fácilmente por vía oral, a través de la piel y por respiración en seres humanos y animales. Los factores de Bioconcentración en peces superan 10000 y en lombrices de tierra puede ser hasta 170.

Aldrin y dieldrin son sustancias con un nivel de toxicidad menor para los microorganismos del suelo, sin embargo son extremadamente tóxicas para crustáceos acuáticos, con valores de LC_{50} inferiores a 50ug/L. Las fases larvianas de los insectos son los invertebrados más susceptibles y que muestran un LC_{50} de 0.5-3.9 ug/L para dieldrin y de 1.3-180 ug/L para aldrin .

Por otra parte ambas sustancias tienen una elevada toxicidad aguda para los peces, con LC_{50} situado entre 2.2 y 53 ug/L para aldrin y entre 11 y 41 ug/L para dieldrin. Se han publicado criterios respecto a la calidad del Agua que para la aldrin se sitúan entre 0.0001 y 0.18 ug/L y para la Dieldrin entre 0.0001 y 0.18 ug/L (PNUMA, 2000).

Los límites máximos de residuos de aldrin y dieldrin en los alimentos recomendados por la FAO/OMS varían entre 0.006 mg/Kg. de grasa de leche y 0.2 mg/Kg. de grasa de carne (OMS/IPCS, N°91, 1989).

El DDT, sintetizado en 1873, las propiedades insecticidas del DDT solo fueron descubiertas en el año 1939 y a partir de entonces, obtuvo gran popularidad como insecticida milagroso, por su alta eficacia contra una amplia variedad de plagas, bajo costo de fabricación y sin riesgos para humanos y otras especies. Se calcula que en los primeros años de uso del DDT, se evitó la muerte de 5 millones de personas cada año, además, de la protección de cosechas y del aniquilamiento de insectos domésticos, así, por ejemplo en la India, en 1952 hubo 75 millones de casos de malaria y en 1964, después de usar masivamente el DDT, estos se redujeron a 100000 casos (Casida y Quistad, 1995, 1998).

Los productos de DDT técnico contienen sobre todo pp-DDT, pero también un 15% aproximadamente de o,p-DDT. El producto en el medio ambiente se metaboliza sobre todo a DDD y DDE. Este último es con frecuencia la principal sustancia que se encuentra en la biota.

Las concentraciones notificadas se expresan con frecuencia como DDT “total”, que normalmente incluyen p,p’- isómeros de DDT, DDD y DDE.

Muchos organismos acuáticos son muy sensibles al DDT. El crecimiento y fotosíntesis de las algas verdes ya se inhiben a concentraciones de 0.1 ug/L, y a 0.3 ug/L. La toxicidad

aguda del DDT es elevada en invertebrados acuáticos y concentraciones de solo 0.3 ug/L causan trastornos en la reproducción y el desarrollo. Se han comunicado efectos sobre la eclosión de huevos de salmón con las concentraciones de DDT (1 ng/L) que se encuentran en el agua del Lago Michigan. Concentraciones de residuos de > 2.4 mg/Kg. en huevos del lenguado de invierno provocan anomalías embrionarias en el laboratorio y se han observado destrucción de los huevos de trucha de lagos en la naturaleza con concentraciones parecidas (PNUMA, 2000)

Los niveles máximos de residuos en los alimentos recomendados por OMS/FAO van de 0.02 mg/Kg. de grasa de leche a 5 mg/Kg. en grasa de carne. (OMS/IPCS N° 83, 1989)

El Hexaclorobenceno (HCB) se introdujo por primera vez en 1945 como fungicida para el tratamiento de semillas de cereales, además esta sustancia fue utilizada en la producción de caucho y municiones, hoy en día es mayormente un subproducto de la producción de gran número de compuestos clorados.

El HCB tiene una vida media aproximada entre 2,7 y 5,7 años en suelos y entre 0,5 y 4,2 años en el aire (UNEP, 2002).

El LC₅₀ en peces oscila entre 50 y 200 ug/L. La toxicidad Aguda del HCB es baja, con valores de LD₅₀ de 3,5 mg/g en ratas. Se han observado ligeros efectos en el hígado de ratas con una dosis diaria de 0,25 mg HCB/kg peso corporal (pc). El HCB dentro del grupo de COPs, por sus características fisicoquímicas es el que presenta la mayor capacidad de transporte gran escala, además según la IARC (Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer).

El lindano y otros isómeros de HCH son relativamente persistentes en suelo y agua, con una vida media normalmente superior a 1 y 2 años, de todos los COPs el lindano es el que presenta una mayor solubilidad en agua y por ende menor capacidad de bioacumularse, además presenta alto valores de presión de vapor lo que conjuntamente con HCB son los compuestos que presentan mayor capacidad de transporte a grandes distancias.

En Chile este producto fue ampliamente utilizado y solo en el año 1998 (SAG, 1998) se prohíbe la importación, fabricación, venta, distribución y uso en formulaciones utilizadas en la parte agrícola, pero aun se utiliza para el combate de la pediculosis (piojo) por parte del Ministerio de Salud.

Las formulaciones principales son: HCH técnico, mezcla de diversos isómeros, entre ellos α HCH (55-80%), β HCH (5-14%) y γ -HCH (8-15 %), y "lindano", que es esencialmente γ -HCH puro. El lindano ha sido uno de los insecticidas más utilizados en el mundo entero (UNEP, 2002).

El endosulfán es un plaguicida perteneciente al grupo de los organoclorados, sustancia no prohibida en Chile, dentro del subgrupo ciclodieno, introducido en la década de 1950, emergió como uno de los más importantes productos químicos usados contra una amplia variedad de insectos y ácaros en la agricultura y sectores relacionados, además es utilizado

como preservante de la madera y para controlar la mosca tsé-tsé y las termitas (Anon, 1984), es uno de los veintiún compuestos prioritarios identificados por el PNUMAGEF en la Evaluación Regional de Sustancias Tóxicas Persistentes (STP), 2002.

La formulación técnica (95 % de pureza) esta compuesta de 70% del isomero α -endosulfán y 30 % del isomero β - endosulfán (ver figura 5) (CCME, 1999), el destino del endosulfán liberado en el medio ambiente es distinto para los dos isómeros que lo componen y también depende del medio en el cual se deposita, el β -endosulfán es más persistente que su isómero alfa. El endosulfán es bastante inmóvil en el suelo y altamente persistente. La vida media varía entre 60 días (alfa-endosulfán) y 800 días (beta-endosulfán) para el suelo (Romeo, 2000).

La solubilidad del α -endosulfán y β - endosulfán en agua a una temperatura de 22°C y pH de 7.2 es de 0.15 y 0.06 mg/l, respectivamente, la cual aumenta levemente a valores de pH más bajos. El coeficiente de partición log octanol/agua para el α - endosulfán, y β - endosulfán son 3.55 y 3.62, respectivamente (CCME, 1999).

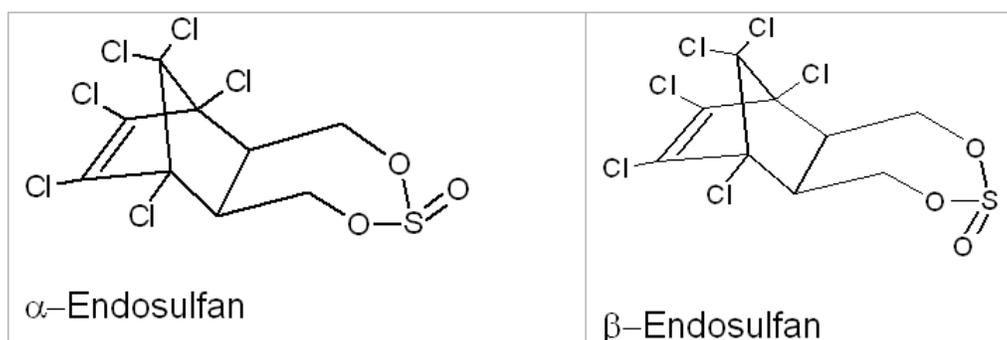


Figura 6. Isómeros de Endosulfán

Se ha detectado en lugares tan lejanos como el aire, el aguanieve y los lagos del Ártico; en muestras de agua de lluvia y de nieve de las montañas de California y en lagos remotos en las montañas de Europa (Susan, 1999).

SPMDs fueron utilizados para el muestreo de las aguas residuales de la planta de tratamiento de aguas residuales de Thessaloniki, Norte de Grecia, donde se encontraron concentraciones de α -endosulfán. (Katsoyiannis and Samara, 2007), las concentraciones son variables según el grado de tratamiento (primario y secundario) donde se muestreo y el tiempo de exposición de las membranas, a través de estas concentraciones encontradas en las SPMDs, calcularon las concentraciones α -endosulfán en el agua, lo cual no fue posible realizar en el presente estudio por falta de información de base, sin embargo es factible realizar una aproximación de los resultados a priori que se hubiesen podido realizar

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA) recomienda que los niveles de endosulfán en los ríos, lagos y arroyos no excedan de los 74 ppb o 74 ng/L (ATDSR, 2001), niveles mas bajo que los obtenidos, teniendo en cuenta además que la

utilización de la membrana involucra un proceso de bioconcentración de este compuesto como se visualiza en la Tabla 3.

Se puede afirmar entonces que la fracción potencialmente biodisponible de los compuestos orgánicos analizados es baja, lo que refleja que el estado de la contaminación del sistema con este tipo de compuestos no es significativa, sin embargo sería interesante determinar la proveniencia que pudiera tener este compuesto, debido a que se ha reportado como producto preservante de la madera y su aparición es exclusivamente en la zona de impacto y post-impacto de la empresa. En Chile se ha descrito dentro de las siguientes formulaciones comerciales Parmazol E, Flavylon, Galgofan, Thiodan, Thionex, Thionyl y methofan.

Según la declaración de ventas de plaguicidas de uso agrícola del año 2004, la cantidad de Endosulfan total vendido en Chile, como ingrediente activo de insecticidas, rodenticidas y acaricidas (serie 1000) es de 21.474 kilos (SAG, 2004), que corresponde a casi el 1% del total de plaguicidas vendidos en Chile.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales, es posible indicar que la presencia de compuestos bioacumulables y reconocidamente tóxicos en el sistema del Río Cruces, es muy baja, cuando se les compara con estudios similares realizados en otras partes del mundo. Es destacable que la mayor parte de los contaminantes analizados se encuentran bajo los límites de detección analíticos y que en el caso de los sitios de las descargas de efluentes urbanos e industriales estudiados, estos no representen una fuente significativa de los contaminantes, cuando ellos son detectados. Se puede afirmar entonces que la fracción potencialmente biodisponible de los compuestos orgánicos analizados es baja, lo que refleja que el estado de la contaminación del sistema con este tipo de compuestos no es significativa.

5. BIBLIOGRAFIA

Casida, J. E., & G. B. Quistad. (1998). Golden Age of Insecticide Research: Past, Present or Future?. *Annu Rev. Entomol.*, 43:1-16.

Crunkilton, R.L. and DeVita, W.M. (1997) Determination of Aqueous Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Urban Stream. *Chemosphere* 35, 1447-1463

Huckins, J.N., Tubergen, M.W., and Manuweera, G.K. (1990). Semipermeable Membrane Devices Containing Model Lipid: A New Approach to Monitoring the Availability of Lipophilic Contaminants and Estimating their Bioconcentration Potential. *Chemosphere* 20, 533-552

Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., and Lebo, J.A. (1993) Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Environmental Science and Technology* 27, 2489-2496.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Cranor, W.L., and Clark, R.C. (2001) Evaluation of contaminant exposure and the potential impacts on aquatic habitat quality in the anchorage area of the cook inlet basin. U.S. Geological Survey (USGS) Columbia Environmental Research Center (CERC) 4200 New Haven Road Columbia, MO 65201

Köcí, V., Mlejnek, M., and Kochánková, L. (2003) Toxicological Evaluations of Exposed SPMD Membranes. *Central European Journal of Chemistry* 1, 28-34.

Kot, A., Zabiegata, B., and Namieśnik, J. (2000) Passive Sampling for Long-Term Monitoring of Organic Pollutants in Water. *Trends In Analytical Chemistry* 9, 446-459

Lebo, J.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Ho, K.T., and Stern, E.A. (2000) Selective Removal of Organic Contaminants from Sediments: A Methodology for Toxicity Identification Evaluations (TIEs). *Chemosphere* 40, 811-819.

Lu, Y., Wang, Z., and Huckins, J.N. (2002) Review of the Background of Triolein-Containing Semipermeable Membrane Devices in Aquatic Environmental Study. *Aquatic Toxicology* 60, 139-153.

McCarthy, J.F., Southworth, G.R., Palmer, J.A., and Ham, K.D. (2000) Time-Integrated, Flux-Based Monitoring Using Semipermeable Membrane Devices to Estimate the Contribution of Industrial Facilities to Regional Polychlorinated Biphenyl Budgets. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19, 352-359

Mendoza R, Rios J y Barra R.. (2006). Análisis comparativo de Compuestos Organobromados (difeníl éter polibromados) y Organoclorados (bifenilos policlorados, dioxinas y furanos) en el Salmón Chileno. *Salmonciencia* 1, 53-66.

Meadows, J.C., Echols, K.R., Huckins, J.N., Borsuk, F.A., Carline, R.F., and Tillitt, D.E. (1998) Estimation of Uptake Rate Constants for PCB Congeners Accumulated by Semipermeable Membrane Devices and Brown Trout (*Salmo trutta*). Environmental Science & Technology **32**, 1847-1852.

OMS/IPCS, Documentos de criterios de salud ambiental

Aldrin, N° 91, 1989

DDT and its derivatives, Environmental Aspects, N° 83, 1989

Dieldrin, N° 91, 1989

Petty, J.D., Huckins, J.N., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Poulton, B.C., Gale, R.W., Charbonneau, C.S., and Kaiser, E.M. (1995) Determination of Bioavailable Organochlorine Pesticide Residues in the Lower Missouri River. Environmental Science and Technology **29**, 2561-2566.

PNUMA (2000). “Documento Guía para el acopio y la evaluación de datos sobre fuentes, concentraciones ambientales y efecto de sustancias tóxicas persistentes”, Productos Químicos PNUMA.

Richardson, B.J., Zheng, G.J., Tse, E.S.C., De Luca-Abbott, S.B., Siu, S.Y.M., and Lam, P.K.S. (2003) A Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Petroleum Hydrocarbon Uptake by Mussels (*Perna viridis*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) in Hong Kong Coastal Waters. Environmental Pollution **122**, 223-227

Sanchez-Hernandez, J., Borghini, F., and Grimalt, J. (2004) Field uptake rates of hydrophobic organic contaminants by semipermeable membrane devices: environmental monitoring considerations. J. Environ. Monit., **6**, 919-925.

UNEP (2002) Evaluación regional sobre sustancias tóxicas persistentes. Sudamérica oriental y occidental. Informe regional. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 92 pp.