

**CONTAMINACION POR PLAGUICIDAS ORGANOCLO-
RADOS EN LAS AGUAS DE ALGUNOS EMBALSES DE LA
PROVINCIA DE CORDOBA**

*Por E. Merino Naz ¹ y
D. Santiago Laguna ²*

INTRODUCCION

En los últimos años el tema de la contaminación por plaguicidas organoclorados ha venido preocupando a la humanidad debido a la elevada toxicidad crónica que presentan estos compuestos para los animales de sangre caliente así como a su gran persistencia en el medio ambiente que nos rodea.

Nosotros hemos querido aportar con este trabajo unos datos acerca de la contaminación por plaguicidas organoclorados en algunos embalses de la provincia de Córdoba, teniendo en cuenta que estos embalses constituyen reservas artificiales de agua de la cual se abastecen varias poblaciones y se riegan centenares de hectáreas de cultivo; son muchos los autores que han publicado estudios de esta índole en diferentes países. Diversos organismos tienen por misión el control de las aguas para uso doméstico e industrial en cuanto a sus caracteres físico-químicos y en cuanto a su contenido en sustancias contaminantes entre ellas plaguicidas organoclorados, tal es el caso de la División of Water Quality Research dependiente del U. S. Department of the Interior de los Estados Unidos la cual se considera como una entidad representativa entre todas las que abordan este cometido en los países occidentales.

La contaminación por residuos de plaguicidas organoclorados tiene una

¹ Cátedra de Ecología. Facultad de Ciencias. Sección de Biológicas. Universidad de Córdoba.

² Cátedra de Farmacología, Terapéutica y Toxicología. Facultad de Veterinaria. Universidad de Oviedo. León.

serie de implicaciones ecológicas que se traducen generalmente en perjuicio de la estabilidad de los ecosistemas ya que la persistencia de residuos organoclorados hace que éstos pasen a través de los diferentes niveles tróficos existentes en un sistema ecológico.

La normativa legal que regula en España el uso y aplicación de estos productos se contiene en la O. M. de 23-2-1965 y en la resolución de la D. G. de agricultura de 8-5-1967 y tiene su más reciente conclusión en la O. M. de 9-12-1975 donde se revisa la reglamentación sobre el uso de productos fitosanitarios para prevenir los daños que se produzcan sobre la fauna silvestre.

El incremento de las superficies destinadas a la explotación agrícola y las mejoras tecnológicas que se introducen en el laboreo de las tierras determina un incremento de las cantidades de pesticidas que en periódicas aplicaciones son vertidos sobre los campos arrastrando el agua una porción importante de ellos hasta las cuencas fluviales. De esta manera se incrementa la degradación biológica de nuestros ríos.

La trascendencia e importancia de estos hechos nos han estimulado a emprender una indagación que aporte algo de original en el tratamiento del tema. Para nuestro trabajo hemos recogido a lo largo de cuatro meses un total de 160 muestras de agua de cuatro embalses situados en la zona norte de la provincia de Córdoba: Guadalupe, Sierra Boyera, Puente Nuevo y el de San Pedro. Estos embalses aparecen ubicados en una zona de sierra donde los cultivos agrícolas no son muy abundantes aunque se prodigan los tratamientos sobre grandes masas de encinar y otras especies vegetales propias de una zona de matorral.

Precisamente ha sido esta peculiaridad la que nos ha animado a la elección de tales embalses excluyendo otros de emplazamiento más meridional y próximos a zonas de cultivo intensivo donde los residuos de pesticidas serían lógicamente más abundantes y donde el ecosistema mediterráneo se ha visto alterado por la intervención del hombre talando los primitivos bosques para convertir la zona en extensas áreas de cultivo.

Queremos con este trabajo contribuir al conocimiento del estado actual de estos embalses en cuanto a contaminación por pesticidas se refiere, y así nuestro trabajo constituye una primera etapa. En una segunda pretenderemos realizar un estudio global de toda la cuenca hidrográfica de la provincia que nos permita valorar el grado de contaminación de nuestros sistemas fluviales.

Se han elaborado ya algunos estudios sobre este tema en nuestra provincia. Así SANTIAGO y col. 1974, y SANTIAGO, 1976, hacen referencia en trabajos presentados en las II Jornadas Toxicológicas Españolas, a la contaminación por plaguicidas organoclorados de los afluentes de la margen derecha del Guadalquivir resaltando la importancia de este tipo de estudios para la mejor comprensión de los problemas que afectan a nuestra ya alterada naturaleza.

Nuestro trabajo no pretende ser una exclusiva recopilación de datos

analíticos de las aguas de los citados embalses empleando técnicas más o menos exactas, sino que con él hemos querido señalar en un dominio geográfico concreto cómo la naturaleza está siendo alterada por el impacto del hombre sobre ella. En este caso, los ecosistemas acuáticos que forman los embalses pueden sufrir importantes alteraciones por las cantidades de pesticidas que llegan a ellos con el agua que los alimentan.

Cabe plantearse una vez más, si el costo biológico de la contaminación que producen los productos fitosanitarios empleados, no supera el beneficio económico derivado del incremento de las producciones agrarias atribuible a los tratamientos.

La técnica analítica utilizada en el presente trabajo se fundamenta en los métodos gas-cromatográficos, ya que son los que permiten la identificación y la cuantificación de microcantidades de plaguicidas, y los que han sido empleados por los numerosos autores que trabajan en el tema.

REVISION BIBLIOGRAFICA

Las primeras citas bibliográficas que hemos encontrado sobre contaminación por plaguicidas organoclorados en cursos acuáticos y embalses se remontan a 1951 cuando YOUNG y NICHOLSON comunicaron la presencia en el río Tennessee de cantidades no especificadas de DDT, aldrín y algunos otros plaguicidas. Once años más tarde SWENSON, 1962, comenta la contaminación del río Hondo en Montebello (California) con los desagües de una fábrica de herbicidas, ácidos fenoxi-clorados. Tales autores no citaban en términos cuantitativos la importancia de estos vertidos.

A partir de los trabajos de BREIDENBACH y LICHTENBERG, 1963, comienzan a aparecer trabajos en los que se habla de auténticas situaciones de contaminación de cursos fluviales por hidrocarburos clorados.

En 1964, CARSON publica una revisión sobre el tema que en aquellos momentos constituye una llamada de atención general sobre el problema.

La aparición en 1967 de la publicación periódica «Pesticides Monitoring Journal» coincidió con el inicio de un gran desarrollo de la investigación sobre pesticidas en aguas y en el medio natural de U.S.A. El mismo LICHTENBERG et al, 1970, revisan la situación y la incidencia de la contaminación por pesticidas organoclorados en aguas superficiales de los Estados Unidos entre los años 1964-68.

Recientemente MILES y HARRIS, 1973, hacen referencia a los residuos de compuestos organoclorados en aguas de drenaje agrícola y urbanos de Ontario (Canadá).

CRUMPS-WEISNER et al, 1975, estudian la diseminación de plaguicidas en diversas zonas del sur de Florida, demostrando la presencia de estos compuestos en microorganismos acuáticos.

BEVENUE et al, 1970, estudian la presencia de hidrocarburos clorados en agua, sedimentos, algas y peces de los cursos fluviales de las islas Hawai. Del mismo modo las variaciones estacionales en la concentración de tales residuos en el lago Utah quedó plasmada en un trabajo de DRADSHAW et al, 1970.

En otros países se han publicado igualmente artículos y revisiones que ilustran sobre la importancia del tema. Así en Alemania Federal los trabajos de HERZEL, 1972, aportan las primeras cifras relativas a la presencia de los compuestos hidrocarburos clorados en la red fluvial de aquel país. La indagación se realizó actuando durante los años 1970-71 sobre veinticinco puntos principales de muestreo en las cuencas de los ríos más importantes.

En Italia los trabajos de GRASSO et al, 1967, han aportado los primeros datos sobre el tema, en tanto que en Inglaterra los trabajos de ALABASTER, 1969, se han ocupado de la metodología para la valoración de la toxicidad de los insecticidas, fungicidas y otros productos similares, sobre organismos acuáticos.

En Francia son notables los trabajos de MESTRES et al, 1971, en los que el autor aparte de comunicar el grado de contaminación de los ríos franceses de la región central describe una técnica original de extracción de pesticidas de muestras de aguas.

En España los trabajos más destacados sobre este tema se deben a BALUJA et al, 1969, y FRANCO, 1973, y últimamente SANTIAGO et al, 1974, y SANTIAGO, 1976, que hacen referencia a los problemas de contaminación por hidrocarburos clorados de cursos fluviales de la Península Ibérica.

REDDY y KAN, 1975, tratan del destino de varios plaguicidas organoclorados en diferentes condiciones del medio ambiente en experiencias realizadas en la zona de Chicago.

ACHARI et al, 1975, abordan este problema en aguas subterráneas de Carolina del Sur.

CANONNE et MAMARBACHI, 1975, publican un estudio sobre la presencia de estos hidrocarburos en sedimentos del estuario del río St. Laurent (Francia).

Como podemos observar al considerar esta rápida revisión, en la mayoría de los países los estudios del grado de contaminación del medio acuático por residuos de insecticidas clorados han tenido su más espectacular desarrollo a partir de los últimos quince años. La explicación de este hecho hay que buscarla en el hallazgo de un método rápido y fiable y de alcance cuantitativo que permite detectar la presencia de sustancias químicas en cantidades tan extraordinariamente reducidas como 10^{-9} y 10^{-12} gramos. El método Gas-Cromatográfico llena estas exigencias y así a partir de la producción masiva de tales equipos instrumentales asistimos al despliegue de técnicas y métodos analíticos para la detección de insecticidas organoclorados.

Para la determinación de microcantidades de pesticidas clorados la mayoría de los investigadores precinden de una etapa fundamental en el análisis gas-cromatográfico de rutina: La purificación de los extractos orgánicos de las aguas después de su tratamiento con repetidas fracciones de un solvente adecuado. LAMAR et al, 1966, procedieron de esta manera e investigaron hasta un total de treinta compuestos de diversa naturaleza química con acción plaguicida. DEVINE and ZWEIG, 1969, precinden también de la purificación en la determinación de herbicidas derivados del ácido clorofenoxiacético antes de la introducción de la muestra en el gas-cromatógrafo.

Las diversas técnicas de purificación de los extractos orgánicos aparecen citadas en numerosos trabajos como los de LAW y GOERLITZ, 1970, en que se recomienda el uso de microcolumnas de florisil para la separación de los coextractivos no pesticidas que pudieran interferir los resultados finales del análisis cuando su concentración es elevada.

Todos los autores consultados han utilizado para la detección de plaguicidas organoclorados el mismo tipo de detector y los han separado empleando columnas rellenas con fases estacionarias del grupo de las siliconas.

En relación con el tipo de detector empleado en el análisis gas-cromatográfico, hay prácticamente unanimidad en la utilización de detectores de captura electrónica desde que WATTS y KLEIL, 1962, introdujeron esta modalidad de detector en análisis de pesticidas.

De la misma forma las columnas que sirvieron para la elución cromatográfica de los pesticidas en agua contenían las fases estacionarias típicas para la separación de compuestos de polaridad baja o media, SE-30, QF₁, OV-17 y OV-210.

MATERIAL Y METODOS

Para la realización de la parte experimental de este trabajo hemos dispuesto una pauta metodológica que comprende los siguientes puntos:

- Selección y recogida de muestras.
- Extracción de los pesticidas.
- Purificación.
- Análisis de las muestras por procedimientos gas-cromatográficos.
- Cuantificación de los cromatogramas.

Las muestras fueron recogidas personalmente durante los meses de di-

ciembre 1975, enero, febrero y marzo de 1976 sobre un total de 40 puntos diferentes distribuidos sobre los cuatro embalses objeto de nuestro estudio y que aparecen sobre el mapa de la zona norte de la provincia de Córdoba.

Los lugares de asentamiento de los puntos de muestreo se establecieron previamente sobre una carta topográfica de los citados embalses preferentemente en las colas de estos, lo que suponía a nuestro juicio la ventaja de poder constatar a lo largo del tiempo, el incremento del aporte de plaguicidas a la colección acuática global. Otros puntos correspondían a lugares próximos a las presas de donde parten las conducciones que suministran agua potable a los asentamientos urbanos (Sierra Boyera suministra agua a Belmez; Guadamuño abastece agua a Cerro Muriano).

La característica común de la zona muestreada considerada desde un punto de vista ecológico estriba en su pobre edafología para el aprovechamiento agrícola, el predominio del monte bajo y matorral así como grandes poblaciones de *Quercus ilex* que alimentan junto con los restantes recursos vegetales una ganadería extensiva de porcino y ovino, así como a diferentes especies silvestres (de interés cinegético), ciervos y jabalíes.

Los muestreos sobre cada uno de los puntos se repitieron cada cuatro semanas, durante el período de tiempo citado. Obtuvimos por tanto cuarenta muestras de cada uno de los embalses.

El volumen de agua tomado en cada muestra fue de un litro aproximadamente, cantidad suficiente para la realización de la extracción que se efectuaba sobre 700 ml de agua.

Los frascos de vidrio donde se recogieron las muestras eran lavados (antes de su empleo) con acetona redestilada y con hexano bidestilado, como recomienda BEVENUE et al, 1971.

Estos lavados previos tenían por objeto eliminar cualquier vestigio de pesticidas u otras sustancias orgánicas que pudieran interferir en la marcha analítica.

El proceso de extracción de los pesticidas para su posterior análisis cromatográfico sigue en todo momento la técnica expuesta por MESTRES et al, 1971, con algunas modificaciones sugeridas por SANTIAGO et al, 1974.

Diecisiete de las muestras procesadas, precisaron una purificación adicional, como se describe a continuación. La purificación se realizó en columnas de florisil de 40 cms de largo por 1,5 cms de diámetro interior. El florisil se activó someténdolo durante 48 horas a calentamiento de 20°C y después de 6 horas de reposo a la temperatura ambiente y en frasco cerrado se le añadía un 2 % de agua destilada lavada con hexano. La elución se efectuó en dos etapas, primero con 50 ml de una mezcla eluyente que contenía 6 % de éter etílico en hexano y posteriormente con 75 ml de una segunda mezcla que contenía 15 % de éter etílico en hexano. Las dos porciones del eluato se recogieron en un matraz y se agotaron por evaporización rotativa. El residuo

final se rediluyó en 5 ml de hexano y de éste se inyectaron partes alícuotas en el cromatógrafo.

El hexano empleado en todo el proceso fue de grado comercial y se rectificó en el laboratorio por doble destilación. Por ejemplo 67-69°C.

Para el estudio cromatográfico de las muestras hemos dispuesto el siguiente instrumental:

Gas-cromatógrafo Hewlett-Packard, mod. 5750 G, provisto de detector de captura electrónica de Ni⁶³, a corriente pulsante.

Hemos empleado una columna con las siguientes características: Tubo de vidrio neutro de 6 pies de longitud y 1/4 de pulgada de diámetro interior, relleno de 1,5 por cien de OV-17 y 1,95 por cien de QF¹ sobre Chromodorb W (DMCS AV) 100-120 mallas.

Condiciones de trabajo.

Temperaturas:

-Bloque de inyección 250°C

-Columna 210°C

-Detector 245°C

Flujo del gas portador, mezcla de argón/metano 90/10... 75 ml/min.

Ateñuaciones 8 × 10 y 16 × 10

Pulso 150

Cantidad inyectada 10 microlitros

La identificación de los residuos hallados se realizó por comparación de sus tiempos de retención, previamente calculados sobre una mezcla de concentración conocida que contenía Lindano, Heptacloro Aldrín, Dieldrín, p-p'DDE, p-p'TDE, y p-p'DDT.

La referencia utilizada en todos los casos contenía tales pesticidas y en la siguiente concentración:

Lindano 0,01 mcg/ml

Heptacloro 0,01 mcg/ml

p-p'DDE 0,01 mcg/ml

Dieldrín 0,04 mcg/ml

p-p'TDE 0,02 mcg/ml

p-p'DDT 0,10 mcg/ml

Los tiempos de retención absolutos y relativos (Aldrín 1,00) de los pesticidas fueron:

| Compuesto | Tiempo de Retención absoluto (mm) | Tiempo de retención relativo |
|------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Lindano | 4,5 | 0,69 |
| Heptacloro | 5,5 | 0,84 |
| Aldrín | 6,5 | 1,00 |
| p-p'DDE | 13,0 | 2,00 |
| Dieldrín | 14,0 | 2,15 |
| p-p'TDE | 19,0 | 2,92 |
| p-p'DDT | 22,5 | 3,46 |

La cuantificación se realizó empleando como standard externo la mezcla de referencia y realizando los siguientes cálculos:

$$\frac{\text{Altura del pico de muestra (mm)} \times \text{Concentración del patrón ext.}}{\text{Altura del pico de patrón externo (mm)}}$$

La cifra resultante equivale a la concentración en mcg/ml de cada plaguicida contenido en el extracto hexánico de los 700 ml de agua.

RESULTADOS

Los resultados que aparecen en la tabla que sigue hacen referencia a dos aspectos primordiales de la cuestión. Identificación de residuos y cuantificación de los más abundantes y concentrados en las 149 muestras procesadas de un total de 160 que se habían programado, de acuerdo con la siguiente pauta; diez muestras de cada uno de los cuatro embalses, tomadas en cuatro intervalos de veintiocho días cada uno.

Todas las cifras expresadas corresponden a partes por billón (p.p.b.) de residuos; estos equivale a 10⁻³ microgramos por litro de agua.

En las columnas en las que aparecen los signos NC: queremos expresar que ha sido detectado el residuo correspondiente pero a concentración inferior a 10 p.p.b.

Los datos numéricos aparecen agrupados por embalses, y a su vez diferenciados según la fecha de toma de cada una de las muestras que han sido identificadas con una numeración correlativa de 1 a 10 que indica la localización exacta de cada punto de muestreo, que fueron siempre los mismos en cada embalse.

Sobre ellos se han realizado todos los cálculos y estimaciones estadísticas que se incluyen en la discusión de este trabajo.

Residuos de varios plaguicidas organoclorados hallados en muestras de aguas de embalses en la provincia de Córdoba. Las cifras expresan partes por billón (p.p.b. 10⁻¹²)

EMBALSE DE GUADANUÑO. Muestras tomadas el 18-12-75.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| 1 | | | | | | | |
| 2 | 17,81 | | | | | | 17,81 |
| 3 | 14,88 | 17,85 | | NC | NC | | 32,73 |
| 4 | NC | NC | | | NC | 107,14 | 107,14 |
| 5 | | NC | | | | | |
| 6 | 71,42 | | 18,25 | | | 95,23 | 184,90 |
| 7 | 32,46 | 27,47 | | 59,94 | | 97,40 | 217,27 |
| 8 | | 24,72 | 285,71 | | | 259,74 | 570,17 |
| 9 | NC | 13,73 | | | | | 13,73 |
| 10 | NC | NC | | | | | |

EMBALSE DE GUADANUÑO. Muestras tomadas el 18-1-76.

| | Lindano | Hoclor. | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|---------|--------|---------|----------|---------|---------|
| 1 | 16.50 | NC | | | | | 16.50 |
| 2 | 44.44 | NC | | | | | 44.44 |
| 3 | 154.02 | | | | 25.24 | 145.80 | 325.06 |
| 4 | NC | NC | NC | | | | |
| 5 | NC | NC | NC | | | | |
| 6 | | NC | NC | NC | | | |
| 7 | NC | NC | | | | | |
| 8 | NC | | | 31.42 | 26.07 | 82.41 | 139.90 |
| 9 | NC | | | 95.23 | | 315.93 | 411.16 |
| 10 | | | 13.57 | 12.85 | 11.42 | 109.89 | 147.73 |

EMBALSE DE GUADANUÑO. Muestras tomadas el 15-2-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| 1 | 62.50 | 60.20 | 25.97 | NC | | 124.22 | 272.89 |
| 2 | 67.17 | 18.16 | 25.97 | | NC | 62.11 | 173.41 |
| 3 | 28.57 | 19.38 | 21.81 | | | 155.27 | 225.03 |
| 4 | 26.78 | 20.40 | 20.77 | | | 124.22 | 192.17 |
| 5 | 40.67 | 24.48 | 22.33 | | | 98.90 | 186.38 |
| 6 | 34.28 | 19.05 | 14.28 | | | 86.25 | 153.86 |
| 7 | 31.42 | 19.64 | 22.85 | | | NC | 73.91 |
| 8 | 25.71 | 19.64 | 14.25 | | | 107.81 | 167.41 |
| 9 | 20.00 | 12.14 | NC | | | | 32.14 |
| 10 | 11.42 | 13.03 | 19.04 | | | NC | 43.49 |

EMBALSE DE GUADANUÑO. Muestras tomadas el 15-3-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|
| 1 | 67.09 | 33.33 | 25.39 | | | 125.81 |
| 2 | 35.71 | 23.80 | 19.04 | NC | | 78.55 |
| 3 | 19.48 | 20.47 | NC | | | 39.95 |
| 4 | 20.99 | 12.61 | 12.68 | | | 46.28 |
| 5 | 15.15 | 13.09 | 25.39 | 12.15 | | 65.78 |
| 6 | 23.80 | 18.57 | | NC | | 42.37 |
| 7 | 19.48 | 12.85 | | 10.63 | | 42.96 |
| 8 | 11.25 | 16.66 | 29.52 | 12.15 | NC | 69.58 |
| 9 | 19.48 | 11.90 | | | NC | 31.38 |
| 10 | 14.71 | 11.66 | 21.66 | NC | | 48.03 |

EMBALSE DE PUENTENUEVO. Muestras tomadas el 28-12-75.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| 1 | 27,38 | NC | NC | NC | | | 27,38 |
| 2 | NC | NC | NC | NC | | | |
| 3 | | 16,48 | | | | | 16,48 |
| 4 | NC | 16,48 | | | | | 16,48 |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | NC | 27,47 | | | | | 27,47 |
| 7 | 17,85 | 16,48 | NC | NC | | | 34,33 |
| 8 | 22,32 | 27,47 | | | | | 49,79 |
| 9 | 33,48 | 32,96 | 78,57 | | | | 145,01 |
| 10 | 35,71 | 19,23 | NC | | | | 54,94 |

EMBALSE DE PUENTENUEVO. Muestras tomadas el 18-1-76.

| | Lindano | Hoclor. | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|---------|--------|---------|----------|---------|---------|
| 1 | 22,85 | | | | | | 22,85 |
| 2 | 14,28 | | 11,90 | | | | 26,18 |
| 3 | 15,71 | | NC | | | | 15,71 |
| 4 | NC | 29,10 | | NC | NC | NC | 29,10 |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | NC | | 12,20 | | | NC | 12,20 |
| 7 | NC | | NC | | | | |
| 8 | NC | | NC | | | | |
| 9 | NC | | NC | | | | |
| 10 | NC | | NC | NC | | | |

EMBALSE DE PUENTENUEVO. Muestras tomadas el 15-2-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| 1 | 11,36 | 19,79 | | | | | 31,15 |
| 2 | 14,28 | 15,03 | | | | | 29,31 |
| 3 | 17,14 | 12,50 | | | | | 29,64 |
| 4 | 14,28 | 16,91 | | | | | 31,19 |
| 5 | 13,21 | 20,67 | | | | | 33,88 |
| 6 | 19,64 | 18,79 | | | | | 38,43 |
| 7 | 25,53 | 15,97 | | | | | 41,50 |
| 8 | 16,07 | 11,27 | NC | | | | 27,34 |
| 9 | 103,57 | | | | | | 103,57 |
| 10 | 75,00 | | | | | | 75,00 |

EMBALSE DE PUENTENUEVO. Muestras tomadas el 15-3-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|
| 1 | NC | 13,57 | | | | 13,57 |
| 2 | 12,98 | 13,78 | | | | 26,76 |
| 3 | 13,63 | 11,19 | | | | 24,82 |
| 4 | 17,31 | 12,55 | | | | 29,86 |
| 5 | NC | 17,71 | | | | 17,71 |
| 6 | 12,98 | 12,45 | | | | 25,43 |
| 7 | 29,22 | 13,09 | 25,39 | 12,15 | | 79,85 |
| 8 | | | | | | |
| 9 | 18,39 | 14,28 | 22,85 | | | 55,52 |
| 10 | 30,00 | 23,80 | | | | 53,80 |

EMBALSE DE SIERRA BOYERA. Muestras tomadas el 4-1-75.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| 1 | NC | NC | | | | | |
| 2 | NC | NC | | | | | |
| 3 | 25,39 | 10,00 | NC | | | | 35,39 |
| 4 | NC | NC | | NC | | | |
| 5 | 11,58 | NC | NC | NC | | | 11,58 |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | |
| 8 | NC | NC | NC | | | | |
| 9 | 10,15 | 15,87 | 21,09 | | 11,42 | NC | 58,53 |
| 10 | | | | | | | |

EMBALSE DE SIERRA BOYERA. Muestras tomadas el 1-2-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| 1 | 24,28 | 26,30 | NC | | NC | NC | 50,58 |
| 2 | 10,00 | 19,64 | | | | NC | 29,64 |
| 3 | 42,85 | 19,64 | | 15,87 | | 142,85 | 221,21 |
| 4 | 12,85 | 12,67 | NC | | | 57,14 | 82,66 |
| 5 | 107,14 | | | | | NC | 107,14 |
| 6 | 37,14 | 16,07 | NC | | | 71,42 | 124,63 |
| 7 | 10,00 | 17,08 | | | | | 27,08 |
| 8 | NC | 11,16 | | | | | 11,16 |
| 9 | | NC | | | | | |
| 10 | 47,85 | NC | NC | | | | 47,85 |

EMBALSE DE SIERRA BOYERA. Muestras tomadas el 29-2-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| « | 15,41 | 10,23 | | | | | 25,64 |
| 2 | 111,11 | 26,19 | | | | | 137,30 |
| 3 | 110,11 | 32,07 | | | | | 142,18 |
| 4 | 41,66 | 16,66 | | NC | NC | | 58,32 |
| 5 | 26,78 | 16,66 | | | NC | | 43,44 |
| 6 | 36,50 | 26,19 | NC | | | | 62,69 |
| 7 | 22,42 | 10,00 | | | | | 32,42 |
| 8 | 23,80 | 15,47 | NC | | | | 39,27 |
| 9 | 66,06 | 14,52 | | NC | NC | | 80,58 |
| 10 | 37,68 | NC | | | | | 37,68 |

EMBALSE DE SIERRA BOYERA. Muestras tomadas el 28-3-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|
| 1 | 30,30 | 20,85 | NC | | 51,15 |
| 2 | 32,46 | 14,28 | | | 46,74 |
| 3 | | | | | |
| 4 | 22,51 | 14,28 | | | 36,79 |
| 5 | 21,64 | 11,42 | | | 33,06 |
| 6 | 19,48 | 13,87 | NC | | 33,35 |
| 7 | 15,15 | 12,08 | | | 27,23 |
| 8 | 23,80 | 18,85 | | | 42,65 |
| 9 | 21,64 | 12,00 | NC | | 33,64 |
| 10 | 10,00 | NC | | | 10,00 |

EMBALSE DE SAN PEDRO. Muestras tomadas el 4-1-75.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| 1 | NC | NC | 21,97 | 10,63 | | NC | 32,60 |
| 2 | 11,42 | NC | 13,18 | NC | NC | NC | 24,60 |
| 3 | NC | 10,04 | 27,69 | 27,25 | | NC | 64,98 |
| 4 | NC | | | | | | |
| 5 | NC | 19,36 | 16,92 | | | | 36,28 |
| 6 | NC | NC | | 23,80 | | 189,28 | 213,08 |
| 7 | 10,00 | NC | NC | 14,92 | | 146,42 | 171,34 |
| 8 | NC | NC | | 15,87 | | NC | 15,87 |
| 9 | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |

EMBALSE DE SAN PEDRO. Muestras tomadas el 1-2-76.

| | Lindano | Hoclor. | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|---------|--------|---------|----------|---------|---------|
| 1 | 20,00 | | NC | 18,18 | | | 38,18 |
| 2 | NC | | | NC | | | |
| 3 | 74,28 | | 16,07 | 28,57 | 10,24 | NC | 129,16 |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | | | | | | 102,04 | 102,04 |
| 6 | 37,14 | NC | NC | | | | 37,14 |
| 7 | 107,03 | | NC | | | 105,82 | 212,85 |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | 17,14 | | 10,00 | | | | 27,14 |
| 10 | 23,71 | | 17,85 | | | NC | 41,56 |

EMBALSE DE SAN PEDRO. Muestras tomadas el 29-2-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| 1 | | | | | | | |
| 2 | 33,96 | 19,04 | | | | | 53,00 |
| 3 | 25,79 | 10,88 | | | | | 36,67 |
| 4 | 11,11. | 13,33 | | | | | 24,44 |
| 5 | 14,57 | 13,64 | | | NC | | 28,21 |
| 6 | 10,31 | 11,90 | NC | | | | 22,21 |
| 7 | 11,90 | 12,61 | | | | | 24,51 |
| 8 | 16,40 | 26,19 | | | | | 42,59 |
| 9 | 26,78 | 10,71 | NC | NC | | | 37,49 |
| 10 | 13,88 | 11,51 | NC | | | NC | 25,39 |

EMBALSE DE SAN PEDRO. Muestras tomadas el 28-3-76.

| | Lindano | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | Totales |
|----|---------|--------|---------|----------|---------|
| 1 | 20,12 | 34,28 | 16,82 | 21,71 | 92,93 |
| 2 | 17,31 | 14,28 | | | 31,59 |
| 3 | 15,15 | 14,28 | 31,74 | 12,85 | 74,02 |
| 4 | 22,51 | 15,14 | 12,68 | NC | 50,33 |
| 5 | 32,46 | 32,57 | NC | | 65,03 |
| 6 | 13,63 | 10,00 | | | 23,63 |
| 7 | 93,07 | 37,14 | 50,79 | 23,51 | 204,51 |
| 8 | 14,06 | 14,28 | 1904 | 14,28 | 61,66 |
| 9 | NC | 11,42 | | NC | 11,41 |
| 10 | | | | | |

DISCUSION

Sobre la consideración de los resultados anteriores vamos a establecer algunos criterios iniciales sobre la importancia cuali y cuantitativa de los niveles de contaminación por plaguicidas organoclorados que hemos hallado en los embalses de Guadalupe, Puente Nuevo, Sierra Boyera y S. Pedro.

Cualquier intento de estudio de la evolución del nivel de concentración de plaguicidas organoclorados en las aguas de estos embalses precisa el manejo de una gran masa de datos cuantitativos sobre los que el estudio estadístico oportuno permita establecer estimaciones de cifras promedios entre los cuales se puedan señalar diferencias más o menos significativas.

Nosotros presentamos en primer lugar (Tabla I) las distribuciones de las frecuencias de diferentes rangos de concentración de lindano, heptacloro, aldrín, p-p'DDE, dieldrín, p-p'TDE y p-p'DDT en 149 muestras de las 160 recogidas. Señalamos cómo por diversos motivos, rotura de envases, extravío de muestras y errores en la técnica, las once muestras restantes no se procesaron.

| Concentraciones en p.p.b. | Frecuencias | | | | | | |
|---------------------------|-------------|------------|--------|---------|----------|---------|---------|
| | Lindano | Heptacloro | Aldrín | p-p'DDE | Dieldrín | p-p'TDE | p-p'DDT |
| Negativos | 10 | 141 | 19 | 86 | 113 | 139 | 110 |
| NC | 31 | 7 | 30 | 27 | 17 | 9 | 17 |
| Positivos | 139 | 8 | 130 | 63 | 36 | 10 | 39 |
| 10- 30 | 74 | 1 | 93 | 31 | 18 | 1 | - |
| 30- 50 | 20 | - | 6 | 2 | 1 | - | - |
| 50- 70 | 4 | - | 1 | - | - | - | 2 |
| 70- 90 | 3 | - | - | 1 | - | - | 3 |
| 90-110 | 3 | - | - | 1 | - | - | 8 |
| 110-130 | 3 | - | - | - | - | - | 2 |
| 130-150 | - | - | - | - | - | - | 3 |
| 150-170 | 1 | - | - | - | - | - | 1 |
| 170-190 | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 190-210 | - | - | - | - | - | - | - |
| 210-230 | - | - | - | - | - | - | - |
| 230-250 | - | - | - | - | - | - | - |
| 250-270 | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 270-290 | - | - | - | 1 | - | - | - |
| 290-310 | - | - | - | - | - | - | - |
| 310-330 | - | - | - | - | - | - | 1 |

En esta distribución hemos incluido globalmente todos los resultados sobre los que hemos trabajado con el fin de presentar a través de ella una imagen del problema en la zona geográfica estudiada durante los 4 meses que van de diciembre a marzo.

Las distribuciones de tales frecuencias son netamente asimétricas para las concentraciones halladas de lindano, aldrín, p-p'DDE y dieldrín a diferencia de la que se observa en el caso del p-p'DDT, que presenta una notable simetría sobre una distribución posiblemente normal.

En ella observamos como lindano, aldrín, p-p'DDE y dieldrín se han hallado con frecuencia elevada entre las muestras consideradas positivas a concentraciones entre 10 y 50 p.p.b.

En efecto el 72,4 por ciento de las muestras positivas en las que detectamos lindano por encima de 10 p.p.b., las concentraciones se hallaron com-

prendidas en estos márgenes. Para aldrín estas frecuencias se detectaron en 99 por ciento de muestras, en tanto que para p-p'DDE y dieltrín las correspondientes cifras de esta proporción frecuencial se fijaron en 88,8 y 100 por cien respectivamente.

A diferencia de ello para p-p'DDT las concentraciones se sitúan entre 90 y 150 p.p.b. que se registraron en el 59,0 por ciento de los valores positivos cuantificados.

En cuanto a heptacloro y p-p'TDE, de 8 y 10 muestras positivas y cuantificadas, únicamente una contenía en cada caso el plaguicida correspondiente por encima del límite de la 10 p.p.b. que establecimos al principio.

En relación con datos anteriores obtenidos en la misma área geográfica por nosotros, 1974, en una investigación realizada en los meses de abril, mayo, junio y agosto de 1974, observamos un significativo incremento de la tasa de muestras positivas como se deduce de la comparación de la Tabla II con las cifras aportadas por este autor.

En aquel trabajo se citan los siguientes plaguicidas con este orden de frecuencia: lindano en el 55,1 por cien de las muestras, p-p'DDT en el 48,9 por ciento heptacloro en el 38,7 por ciento, p-p'DDE en el 30,6 por ciento y aldrín en el 20,4 por ciento, no habiéndose detectado en ningún caso dieltrín.

De la comparación de estos porcentajes se puede estimar que la presencia de lindano, aldrín y dieltrín se ha intensificado en las aguas de esta zona, en tanto que se registra un ligero incremento de la incidencia de p-p'DDE y una disminución del número de muestras que contienen p-p'DDT y especialmente heptacloro.

Las cifras medias que se han obtenido para las concentraciones de plaguicidas citados se expresan en la Tabla II con indicación de los intervalos de confianza del 95 por ciento. Contrasta poderosamente la concentración media de p-p'DDT que alcanza $124,54 \pm 22,34$ p.p.b. frente a las calculadas para lindano, aldrín y p-p'DDE que han sido respectivamente $34,23 \pm 5,15$, $34,01 \pm 1,19$ y $33,14 \pm 15,11$.

Estas medias han sido obtenidas sobre los datos dispersos como se indica en los correspondientes coeficientes de variabilidad, dentro de rangos de amplitud que han oscilado entre las 10 p.p.b. y las 330 p.p.b., concentración esta última que incluye una muestra que contenía 315,93 p.p.b. de p-p'DDT.

Hemos de destacar como el dieltrín, compuesto que no fue hallado por nosotros en la investigación anterior ha sido detectado en esta ocasión con un bajo porcentaje de incidencia y presenta un valor medio de gran fiabilidad obtenido sobre el 13 por ciento únicamente de las 36 muestras que lo contenían. Este plaguicida es el más uniformemente distribuido de todos los encontrados, si bien es de destacar que su presencia en los ecosistemas explorados es muy baja con respecto a otros plaguicidas organoclorados.

TABLA II
Valores medios, rango de variabilidad y tanto por ciento de incidencia de las concentraciones de Lindano, Aldrín, p-p'DDE, Dieltrín, p-p'DDT

| Compuesto | Número de muestras | | | Media (con intervalo de confianza del 95 %) p.p.b. | % de variabilidad | Rango | % de incidencia | | |
|-----------|--------------------|-------|----|--|-------------------|--------|-----------------|-------|----|
| | Total | V. C. | NC | | | | Total | V. C. | NC |
| Lindano | 139 | 108 | 31 | $34,23 \pm 5,15$ | 93 | 10-170 | 93 | 77 | 15 |
| Aldrín | 100 | 100 | 30 | $34,01 \pm 1,19$ | 20 | 10- 70 | 87 | 67 | 20 |
| p-p'DDE | 63 | 35 | 28 | $33,14 \pm 15,11$ | 184 | 10-290 | 42 | 23 | 19 |
| Dieltrín | 36 | 19 | 17 | $21,05 \pm 1,77$ | 25 | 10- 50 | 24 | 13 | 11 |
| p-p'DDT | 39 | 22 | 17 | $124,54 \pm 22,34$ | 57 | 50-330 | 26 | 14 | 12 |

Considerando aisladamente cada embalse, estudiaremos a continuación la evolución de las concentraciones de cada uno de los plaguicidas hallados a lo largo del período de tiempo que ha durado la indagación. Así para el embalse de Guadalupe (Tabla III) la incidencia de los pesticidas es muy elevada ya que en todas las tomas realizadas al menos registramos la presencia de cuatro de los siete pesticidas indagados por nosotros, por encima del límite de cuantificación, 10 p.p.b.

Las concentraciones medias tomadas a lo largo de las cuatro tomas han sido señaladas para el lindano, donde las cifras evolucionan como se observa en la tabla incrementándose después de la primera toma, para alcanzar el valor máximo en la segunda y descender después a cantidades prácticamente iguales a las iniciales en la tercera y disminuir francamente en la cuarta. Las cifras señaladas se han mantenido siempre por debajo de la media de concentración comunicada por SANTIAGO et al, 1976, para este plaguicida en el embalse de Guadalupe en abril de 1974, y que fue de 85,81 p.p.b.

TABLA III
Concentraciones de plaguicidas hallados en las aguas del Embalse de Guadalupe. Valores medios con intervalo de confianza del 95 %, evolución cronológica

| Compuesto | 1.ª Toma | 2.ª Toma | 3.ª Toma | 4.ª Toma |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| Lindano | $34,14 \pm 19,47$ | $71,71 \pm 59,42$ | $34,65 \pm 8,97$ | $24,71 \pm 8,45$ |
| Aldrín | $20,94 \pm 4,70$ | - | $22,61 \pm 7,10$ | $17,49 \pm 3,58$ |
| p-p'DDE | - | $46,59 \pm 35,28$ | $20,80 \pm 2,34$ | $22,27 \pm 3,82$ |
| Dieltrín | - | $20,91 \pm 6,71$ | - | $11,64 \pm 0,71$ |
| p-p'DDT | $139,87 \pm 59,90$ | $163,45 \pm 78,56$ | $108,39 \pm 18,23$ | - |

TABLA IV

Concentraciones de plaguicidas hallados en las aguas del Embalse de Puente Nuevo. Valores medios con intervalo de confianza del 95 %, evolución cronológica

| Compuesto | 1. ^a Toma | 2. ^a Toma | 3. ^a Toma | 4. ^a Toma |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Lindano | 27,34 ± 5,17 | 17,61 ± 3,74 | 31,00 ± 16,42 | 19,21 ± 4,48 |
| Aldrín | 22,36 ± 4,12 | - | 16,36 ± 1,92 | 11,71 ± 2,09 |
| p-p'DDE | - | - | - | - |
| Diadrín | - | - | - | - |
| p-p'DDT | - | - | - | - |

Del resto de los plaguicidas hallados en este embalse señalemos que únicamente aldrín, p-p'DDT y p-p'DDE han sido registrados en tres de las cuatro tomas a niveles superiores a las 10 p.p.b. y siempre con una tendencia similar. Incremento de la concentración de la primera a la segunda toma y descenso posterior para el p-p'DDT y p-p'DDE, señalándose siempre que las cifras medias se mantienen por debajo de las comunicadas en el trabajo que anteriormente comentábamos, en el que p-p'DDT se halló a concentración de 308,97 p.p.b. y p-p'DDE, 69,41 p.p.b.

Además el diadrín fue señalado en la segunda y cuarta toma a concentraciones de las más bajas anotadas para cualquiera de los productos encontrados en este embalse.

Como ya señaló, SANTIAGO, 1976, en este embalse se dan siempre las incidencias más elevadas de plaguicidas y las concentraciones más importantes.

Para, el embalse de Puente Nuevo hallamos que las diferentes tomas reflejadas en la Tabla IV, muestran que sólo el lindano y aldrín superaron la concentración de 10 p.p.b. Estimamos que ello es debido a un factor de dilución dada la mayor extensión y capacidad de este embalse en relación con los restantes.

Los valores correspondientes a la concentración de estos plaguicidas son algo menores que los registrados en el embalse de Guadalupe, aunque la evolución de las cifras medias de lindano presenta oscilaciones que marcan el máximo de concentración en la tercera toma. Para aldrín las concentraciones descendieron de la primera toma de muestras a la última no registrándose valores por encima de 10 p.p.b. en la segunda de éstas.

Las cifras medias de lindano y aldrín obtenidas en este embalse son, como hemos señalado, no muy elevadas, pero en general muy homogéneas con unos intervalos de confianza del 95 por ciento, muy reducidos.

Los datos expresivos de las cifras medias de concentraciones de plaguicidas en las aguas del embalse de Sierra Boyera se reflejan en la Tabla V y son

muy similares a los de Puente Nuevo. La concentración de lindano es superior en las tres últimas tomas a las halladas en este embalse. La concentración media máxima se halló también en las muestras de la tercera toma. En las aguas recogidas en la toma segunda aparecen cantidades apreciables de p-p'DDT, aunque inferiores a las recogidas en las muestras de Guadalupe. Las cifras que indican los valores medios que comentamos han sido obtenidas de datos ampliamente dispersos como podemos apreciar al considerar los intervalos de confianza del 95 por ciento.

En cuanto a aldrín, observamos cómo en las recogidas segunda, tercera y cuarta aparecen cantidades pequeñas, entre 14,7 y 18,6 p.p.b. cifras medias muy homogéneas con variabilidad moderada.

Por último tenemos en la Tabla VI, los valores medios de las concentraciones de plaguicidas hallados en cada una de las tomas realizadas en el embalse de S. Pedro.

Aparecen en este embalse cantidades superiores a las 10 p.p.b. de lindano, aldrín, p-p'DDE y diadrín, con una distribución análoga a la observada en el resto de los pantanos de la zona. En efecto, los valores de aldrín y diadrín aparecen prácticamente constantes y muy similares a los obtenidos en el embalse de Guadalupe.

La concentración de p-p'DDE observada en la segunda toma de muestras supera sin embargo con notable diferencia a todas las anotadas en el citado embalse para el mismo pesticida, en tanto que las restantes cifras medias son comparables a las reflejadas en la Tabla III.

Señalemos finalmente que al comparar el número global de muestras que han resultado positivas con cifras medias superiores a las 10 p.p.b., en cada embalse y para cada uno de los plaguicidas, observamos que esta cifra ha sido de 15 para Guadalupe, 10 para S. Pedro, 8 para Sierra Boyera y 7 para Puente Nuevo. Estos números suponen a nuestro juicio un índice global indicativo del grado de contaminación en orden jerárquico de más a menos, de estos embalses.

TABLA V

Concentraciones de plaguicidas halladas en las aguas del Embalse de Sierra Boyera. Valores medios con intervalo de confianza del 95 %. Evolución cronológica

| Compuesto | 1. ^a Toma | 2. ^a Toma | 3. ^a Toma | 4. ^a Toma |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Lindano | 15,70 ± 6,87 | 36,51 ± 18,49 | 49,14 ± 18,30 | 21,88 ± 3,74 |
| Aldrín | - | 17,50 ± 3,05 | 18,66 ± 4,18 | 14,70 ± 1,95 |
| p-p'DDE | - | - | - | - |
| Diadrín | - | - | - | - |
| p-p'DDT | - | 90,47 ± 37,49 | - | - |

TABLA VI
Concentraciones de plaguicidas hallados en las aguas del Embalse de San Pedro.
Valores medios con intervalos de confianza del 95 %. Evolución cronológica

| Compuesto | 1. ^a Toma | 2. ^a Toma | 3. ^a Toma | 4. ^a Toma |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Lindano | - | 63,21 ± 28,40 | 18,30 ± 4,57 | 28,53 ± 15,37 |
| Aldrín | - | 14,64 ± 3,36 | 14,71 ± 2,66 | 20,37 ± 5,92 |
| p-p'DDE | 19,94 ± 4,71 | - | - | 26,21 ± 10,72 |
| Dieldrín | 18,49 ± 0,85 | - | - | 18,08 ± 3,97 |
| p-p'DDT | - | - | - | - |

Hemos de estimar como factor importante a la hora de estudiar la evolución de las concentraciones anteriormente señaladas el índice pluviométrico de la zona. En ella se registra un régimen de lluvias escasas y concentradas habitualmente en los tres primeros meses del año. Por tal motivo consideramos al iniciar nuestras indagaciones que la recolección de muestras en esta época del año, reflejan de alguna manera la importancia del factor pluviométrico.

En la tabla adjunta elaborada con datos suministrados por la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir señalamos las cifras totales mensuales de precipitación en los meses de enero y febrero, expresadas en litros por metro cuadrado en 11 estaciones de recogida de datos que corresponden a puntos topográficamente ubicados en las inmediaciones o sobre las mismas márgenes de los embalses. La señalada con la letra A corresponde a Guadalupe, las denominadas B, C y D a Puente Nuevo, E, F, G, H e I se hallan próximas a Sierra Boyera y finalmente las estaciones J y K miden la pluviometría en el perímetro del embalse de S. Pedro.

Totales mensuales de precipitación registrada en las proximidades de los embalses de Guadalupe, Puente Nuevo, Sierra Boyera y S. Pedro. Datos procedentes de la C. H. del Guadalquivir. Litros por metro cuadrado.

| Estación meteorológica | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K |
|------------------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|
| Enero 1976 | 37 | 36 | 28 | 15 | 14 | 45 | 17 | 8 | 0 | 17 | 2 |
| Febrero 1976 | 112 | 92 | 53 | 65 | 72 | 54 | 44 | 57 | 19 | 51 | 7 |

Los incrementos del volumen de lluvia precipitada han sido particularmente ostensibles en la zona de Puente Nuevo y Sierra Boyera, donde se han anotado en febrero precipitaciones 7,1, 5,14 y 4,3 veces más abundantes que en enero. Al observar sobre las cifras de concentración de los plaguicidas las variaciones recogidas en las fechas que coinciden con el aumento de la pluviometría, admitimos cómo las cantidades de lindano halladas en Puente

Nuevo y Sierra Boyera se incrementan ostensiblemente entre mediados o finales de enero y mediados y finales de febrero. A nuestro juicio ello podría ser motivado junto con otras causas al aumento de la acción lavante del agua de lluvia sobre los residuos de plaguicidas depositados sobre el suelo y la vegetación. Análogo efecto creemos observar al comprobar cómo la aparición de cantidades de aldrín por encima de 10 p.p.b. se hace patente en el embalse de Puente Nuevo en la recogida de muestras del 15 de febrero, en tanto en las muestras de 15 de enero sólo aparecían residuos inferiores a esta concentración. Señalemos también cómo la red fluvial que abastece a estos dos embalses es muy extensa en comparación con las que afluyen a Guadalupe y S. Pedro.

Seguidamente en la Tabla VII hallamos un resumen de cuanto hemos discutido con anterioridad en relación con las concentraciones medias de cada plaguicida en todos y cada uno de los embalses. Estas cifras indican las cantidades medias halladas de lindano, aldrín, p-p'DDE, dieldrín y p-p'DDT en todas las muestras analizadas.

TABLA VII
Valores medios con intervalo de confianza del 95 % de las concentraciones globales de plaguicidas hallados en cada embalse.

| Compuesto | Guadalupe | Puente Nuevo | Sierra Boyera | S. Pedro |
|-----------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| Lindano | 35,01 ± 9,68 | 25,36 ± 7,07 | 34,25 ± 8,87 | 31,71 ± 10,66 |
| Aldrín | 19,93 ± 3,39 | 17,07 ± 1,85 | 16,69 ± 1,81 | 17,32 ± 2,76 |
| p-p'DDE | 39,22 ± 22,92 | 42,27 ± 25,67 | - | 23,41 ± 5,49 |
| Dieldrín | 21,8 ± 9,73 | - | - | 17,50 ± 3,14 |
| p-p'DDT | 131,47 ± 29,59 | - | 90,47 ± 38,48 | 135,89 ± 30,61 |

TABLA VIII
Tanto por ciento de muestras que contenían plaguicidas sobre el total de cada toma

| Tomas | Guadalupe | | Puente Nuevo | | Sierra Boyera | | S. Pedro | |
|-----------------|-----------|--------|--------------|--------|---------------|--------|----------|--------|
| | + | Cuant. | + | Cuant. | + | Cuant. | + | Cuant. |
| 1. ^a | 100 | 77 | 90 | 100 | 77 | 42 | 100 | 87 |
| 2. ^a | 100 | 60 | 100 | 55 | 100 | 90 | 87 | 85 |
| 3. ^a | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 4. ^a | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Se observa en primer lugar que de todos los pesticidas encontrados es el aldrín el que más uniformemente se encuentra distribuido. Ya anotamos este hecho al comparar entre las distintas recogidas de muestras de cada embalse las concentraciones de este plaguicida. En la tabla VII se evidencia de nuevo

que los valores medios de las concentraciones correspondientes al aldrín son muy similares para los cuatro embalses muestreados.

En cuanto al lindano se refiere, los valores son también muy próximos excepto para el embalse de Puente Nuevo que registra la cifra más baja debido probablemente a su mayor capacidad de embalse.

Como se ve, estos dos primeros plaguicidas son los más frecuentes a niveles de 10 p.p.b. entre las aguas de estos embalses, no ocurriendo así con los restantes plaguicidas que aparecen de manera más o menos esporádica a lo largo de todo el muestreo. El p-p'DDE, procedente de la declorinación del DDT no se detectó nunca en Sierra Boyera por encima de las 10 p.p.b., y los $42,27 \pm 25,67$ p.p.b. que se señalan para Puente Nuevo representan la media de las concentraciones halladas únicamente en tres muestras de las 37 procesadas en este embalse. Las concentraciones halladas en Guadalupe y S. Pedro son ligeramente superiores a las de aldrín y lindano.

El derivado oxigenado de aldrín aparece sólo en los dos embalses más pequeños, Guadalupe y S. Pedro.

El plaguicida que aparece a mayores concentraciones es el p-p'DDT, cuyo uso se limitó en los últimos años; estimamos que la magnitud de estas concentraciones se debe a su mayor poder residual y persistencia en el medio acuático. En el embalse de Puente Nuevo únicamente hemos registrado la presencia de esta sustancia en dos muestras por debajo de 10 p.p.b. de concentración.

La concentración de este último plaguicida supera ampliamente el centenar de p.p.b. para los dos embalses de menor capacidad y se aproxima a esta cifra en el embalse de Sierra Boyera.

Comparando estas cifras medias que comentamos podemos asegurar que el embalse de Guadalupe es el más contaminado por residuos de plaguicidas organoclorados. En este sentido el embalse de S. Pedro también contiene en sus aguas cinco plaguicidas aunque a menores concentraciones globales. Le siguen a continuación los dos embalses, Puente Nuevo y Sierra Boyera con mayor capacidad y con menores concentraciones de algunos de los plaguicidas antes citados.

Finalmente podemos observar en la Tabla VIII como a partir de la tercera recogida de muestras en los embalses que hemos estudiado, todas ellas contenían al menos uno de los hidrocarburos clorados que se citan y siempre a concentración superior a las 10 p.p.b.

En los muestreos anteriores, especialmente en el primero aparecen porcentajes variables de muestras negativas. Estos índices por tanto vienen a confirmar la influencia del aumento de precipitaciones de lluvia en la aparición de plaguicidas organoclorados en todas las muestras de agua analizadas.

Si enfrentamos las cifras discutidas hasta aquí con los datos publicados por otros autores sobre concentración de plaguicidas organoclorados en ríos y

embalses de España y otros países europeos y americanos podemos establecer algunos criterios comparativos acerca de la concentración de estas sustancias y de la trascendencia ecológica de este problema en la zona geográfica que hemos estudiado.

Nosotros en dos trabajos anteriores, 1974 y 1976 citamos concentraciones de plaguicidas organoclorados en aguas de ríos y embalses de la provincia de Córdoba, muy similares a las que publicamos ahora. Las concentraciones de lindano en esta misma zona han oscilado entre 10 y 200 p.p.b.; los valores que aportamos ahora se distribuyen entre 10 y 170 p.p.b. y son por tanto equiparables en rango absoluto y en frecuencia. En cuanto a p-p'DDT las cifras de concentración se situaron entre 10 y 9264,3 p.p.b., límite éste notablemente superior al fijado en este trabajo que no ha rebasado nunca las 330 p.p.b. Esto indica a nuestro juicio una notable disminución en los dos últimos años del empleo de p-p' DDT en la zona de los embalses, probablemente a causa de las medidas oficiales tomadas en cuanto al uso de plaguicidas de alta persistencia.

También en España, FRANCO, 1973, estudió para el río Llobregat la incidencia de plaguicidas organoclorados en muestras de agua obtenida a la altura de diversos perfiles de nivel y cifró la concentración media de todos los plaguicidas hallados, ciclodienicos, isómeros del DDT y policlorobifenilos, en 20.000 p.p.b. Las cifras más altas en este sentido comunicadas para la zona que estudiamos las hemos dado en 1976, y alcanzan 9,282 p.p.b. (p-p'DDT más lindano), en una muestra de agua del río Guadiato, eje fluvial de la cuenca hidrográfica estudiada por nosotros.

En nuestros resultados actuales el valor más elevado de concentración de todos los hidrocarburos clorados contenidos en una muestra de las procesadas ha sido de 570,17 p.p.b. obtenida en el primer muestreo del embalse de Guadalupe. No obstante el hecho de que las cantidades de contaminantes totales para las aguas de esta zona se mantengan muy por debajo de las que ha señalado FRANCO, 1973, halla su explicación al comparar las zonas de influencias de ambos ríos Llobregat y Guadiato; en tanto el primero discurre por una región superpoblada en la que se asientan numerosas explotaciones agrícolas y ganaderas, el segundo se puede considerar un río de montaña, de régimen episódico y sometido a intensas fluctuaciones de estiaje.

Los datos que aportan autores europeos y americanos sobre presencia y concentraciones de hidrocarburos clorados en aguas dulces, difieren en algunos casos sensiblemente de los resultados que hemos obtenido.

Así MILES y HARRIS, 1971, señalaron la ausencia de lindano y aldrín en aguas de ríos del sur de Canadá, que sostenían cantidades apreciables de p-p'DDT, 19 a 79 p.p.b. de heptacloro, producto éste presente en todas las muestras analizadas. Estos hallazgos controvierten los señalados por nosotros, en relación con aquellos plaguicidas que son los que con más frecuencia se han encontrado en nuestros embalses.

Las indagaciones realizadas en Canadá por CANONNE y MAMARBACHI, 1973, permiten detectar residuos de p-p'DDT en concentraciones que oscilaban entre 9 y 31 p.p.b. sensiblemente inferiores a las encontradas por nosotros, no hallándose en ninguna de las muestras cantidades cuantificables de heptacloro, resultado similar al obtenido por nosotros.

En Alemania, HERZEL, 1970, obtuvo concentraciones apreciables de lindano en todas las muestras sensiblemente inferiores a las obtenidas por nosotros. Para este autor por tanto también es el lindano el plaguicida organoclorado más frecuente y uniformemente distribuido.

Sobre los efectos toxicológicos de estas concentraciones de plaguicidas en los individuos integrantes de los ecosistemas acuáticos, principalmente la comunidad piscícola, cabe destacar unas breves consideraciones.

En los embalses indagados por nosotros la presencia de peces de aprovechamiento deportivo se ha incrementado en los últimos años a través de repoblaciones realizadas por diversos organismos oficiales; las especies más abundantes y comunes son la carpa (*Cyprinus carpio*), black-bass (*Micropterus salmoides*) y trucha (*Salmo irideus*) así como barbos (*Barbus barbus*) y otras especies propias de zonas eutróficas como son los recodos del embalse con elevada cantidad de materia orgánica.

El trabajo ya citado de FRANCO, 1973, indica cómo en un ecosistema fluvial, el río Llobregat, se establece una cadena trófica que partiendo de los fondos del río y pasando por lombrices y caracoles llega hasta anfibios y peces, determinando una concentración media de plaguicidas organoclorados de 1,73 p.p.m. partiendo de 0,02 p.p.m. en agua y 0,25 p.p.m. en sedimentos.

Nosotros en este trabajo no nos ha sido posible realizar esta verificación que estimamos muy interesante. Anotamos sin embargo cómo por diferentes autores se han fijado para los plaguicidas organoclorados encontrados por nosotros las concentraciones letales 50 de estos compuestos para peces que habitan las aguas contaminadas. Ello nos permitirá adelantar alguna precisión sobre la nocividad de estos residuos para las especies piscícolas que habitan estas aguas.

Observamos en la tabla adjunta cómo en todos los casos las concentraciones se han mantenido muy por debajo de las concentraciones letales cincuenta.

No parece por tanto constituir un problema ecológico inmediato la diseminación de estos residuos en las aguas estudiadas, si bien son innegables las repercusiones que en las funciones tróficas y reproductoras de los organismos que en ellas viven van a producir algunos de los compuestos detectados actualmente.

| Pesticida | Concentración máxima detectada (p.p.m.) | Localización | Concentración letal | | Especie test |
|------------|---|--------------|------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| | | | media CL ₅₀ 24 h. | (p.p.m.) 48 h. | |
| Lindano | 0,000154 | Guadalupe | 0,075 | 0,045 | Rasbora heteromorpha ¹ |
| Dieldrín | 0,0005494 | Guadalupe | - | 0,0034 | Rasbora heteromorpha ¹ |
| p-p'DDT | 0,000315 | Guadalupe | 0,0038 | 0,0031 | Rasbora heteromorpha ¹ |
| Heptacloro | 0,000029 | Puente Nuevo | 0,09 | 0,05 | Rasbora heteromorpha ¹ |
| Aldrín | 0,000067 | Guadalupe | - | 0,003 | Salmo irideus ² |

¹ Datos tomados de J. S. Alabaster.

² Datos tomados del Handbook of Analytical Toxicology. 1969. I. Sunshine ed.

CONCLUSIONES

De todo lo anteriormente expuesto en la discusión de este trabajo, hemos llegado a las siguientes conclusiones.

En una aportación al conocimiento de la contaminación por residuos de plaguicidas organoclorados en los embalses de la cuenca del río Guadiato, Guadalupe, Puente Nuevo, Sierra Boyera y San Pedro, se ha podido comprobar la presencia de cantidades residuales de los siguientes compuestos: lindano, heptacloro, aldrín, p-p'DDE, dieldrín, p-p'TDE y p-p'DDT en 149 muestras de agua tomadas entre los meses de diciembre de 1975 y abril de 1976.

Las concentraciones más elevadas han sido encontradas para el p-p'DDT, 259,74 p.p.b. en el embalse de Guadalupe.

Los anteriores plaguicidas han sido hallados en las muestras con la frecuencia siguiente:

| | |
|----------------|------|
| Lindano | 93 % |
| Aldrín | 87 % |
| p-p'DDE | 42 % |
| p-p'DDT | 26 % |
| Dieldrín | 24 % |

Los embalses de Guadalupe y S. Pedro aparecen como los más contaminados, en tanto que los de Puente Nuevo y Sierra Boyera lo están en poca intensidad, pocos residuos y a bajas concentraciones.

El 12 por ciento de los resultados positivos que se han registrado han correspondido a concentraciones traza, por debajo del límite establecido por nosotros de 10 p.p.b.

El incremento de los porcentajes de muestras positivas y de las concentraciones halladas dependen en cierta medida de las oscilaciones de la pluviometría en la zona a través de un fenómeno de arrastre mecánico.

Las máximas concentraciones halladas por nosotros se mantienen por debajo de las CL₅₀ dadas para las especies de peces dulceacuicolas más comunes en esta zona.

RESUMEN

Se ha estudiado por cromatografía de gases la presencia de plaguicidas organoclorados en aguas de cuatro embalses, Guadalupe, Puente Nuevo, Sierra Boyera y San Pedro, de la zona norte de la provincia de Córdoba. Procesándose un total de 149 muestras distribuidas en cuatro tomas de cada embalse.

Se ha encontrado en todos los embalses, lindano, aldrín, p-p'DDE, diel-drín, p-p'TDE y p-p'DDT a concentraciones comprendidas entre 10 p.p.b. y 330 p.p.b. Una muestra que contenía más de 10 p.p.b. de heptacloro fue obtenida del embalse de Puente Nuevo.

El porcentaje total de incidencia de los pesticidas en las muestras fue de 93 por ciento para lindano, 5 por ciento para heptacloro, 87 por ciento para aldrín, 42 por ciento para p-p'DDE, 24 por ciento para diel-drín, 6 por ciento para p-p'TDE y 26 por ciento para p-p'DDT.

La concentración media de pesticidas en toda el agua de esta zona ha sido estimada en $34,23 \pm 5,77$ p.p.b. para lindano, $34,01 \pm 1,19$ p.p.b. para aldrín, $33,14 \pm 15,11$ p.p.b. para p-p'DDE, $21,05 \pm 1,77$ p.p.b. diel-drín y $124,54 \pm 22,34$ p.p.b. para p-p'DDT.

Se ha señalado la influencia del factor pluviométrico en el incremento de la concentración de pesticidas y de su frecuencia en las muestras analizadas.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont fait l'étude de l'incidence des plaguicides organochlorés dans 149 échantillons d'eau prélevés de quatre barrages, Guadalupe, Puente Nuevo, Sierra Boyera et San Pedro, sur la fleuve Guadiato au nord de Cordoue au cours de l'hiver 1975-76.

Avec une méthode chimique comprenant une épuration, puis l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, d'après Mestres et al., 1971, on a décelé dans tous les quatre barrages la présence de microquantités de lindane, aldrine, p-p'DDE, diel-drine, p-p'TDE, et p-p'DDT, dont les concentrations rangeaient dès 10 jusque 330 ppb. Dans un échantillon prélevé de Puente Nuevo, on a trouvé 29 ppb d'heptachlore.

On a fixé la taux d'apparition des différents pesticides dans la totalité des prises étant pour lindane 93 %, pour l'heptachlore 5 %, pour aldrine 87 %, pour p-p'DDE 42 %, pour diel-drine 24 % pour p-p'TDE 6 % et 26 % pour p-p'DDT.

Les chiffres moyennes des concentrations des pesticides ont été évaluées: lindane $34,33 \pm 5,77$; aldrine $34,01 \pm 0,19$; p-p'DDE $33,14 \pm 15,11$; diel-drine $21,05 \pm 1,77$; p-p'DDT $124,54 \pm 22,34$ ppb.

La pluviométrie a été trouvée parmi les facteurs agissant sur les concentrations et la fréquence des plaguicides.

SUMMARY

The incidence of seven organochlorinated pesticides into the water from four barrages, Guadalupe, Puente Nuevo, Sierra Boyera and San Pedro, in the north of Córdoba county has been studied. One hundred forty nine samples were analyzed by means of a gas-chromatographic procedure. The samples were withdrawn during december 1975, january, february and march 1976.

Lindane, aldrin, p-p'DDE, diel-drin, p-p'TDE and p-p'DDT has been found into all barrages at concentrations ranging from 10 to 330 p.p.b. One sample containing more than 10 p.p.b. of heptachlore, was obtained from Puente Nuevo.

The rate of the total incidence of pesticides into the samples has been set in 93 per cent for lindane, 5 per cent for heptachlore, 87 per cent for aldrin, 42 per cent for p-p'DDE, 24 per cent for diel-drin, 6 per cent for p-p'TDE and 26 per cent for p-p'DDT.

The average concentration of pesticides occurring mainly into the water of this area has been estimated in $34,01 \pm 5,15$ p.p.b. for lindane, $34,23 \pm 1,19$ p.p.b. for aldrin, $33,14 \pm 15,11$ p.p.b. for p-p'DDE, $21,05 \pm 1,77$ p.p.b. for diel-drin and $124,54 \pm 22,34$ p.p.b. for p-p'DDT.

The influence of the pluviometric factor on the increase of the concentration of pesticides and its frequency into the samples analyzed has been pointed out.

BIBLIOGRAFIA

- ACHARI, R. G. et al. (1975).-Bull. Environment. Cont. and Toxicol. **13**, (1), 94-97.
BALUJA, G. et al. (1969).-Revista de Agroquímica y Tecnología de alimentos. **9**, (2), 266.
BARBERA, Cl. (1974).-Pesticidas Agrícolas. Omega. Barcelona.
BEVENUE, T. et al. (1971).-Pest. Monitoring. J. **6**, (1), 56.
CANONNE, P. and G. MAMARBACHI (1975).-Bull. of Environment. Cont. and Toxicol. **14**, (1), 83-88.
CARSON, R. (1964).-Primavera Silenciosa. Luis de Caralt. Barcelona.
CRUMPS-WEISNER, J. et al. (1974).-Pest. Monitoring. J. **8**, (3), 157.
DAJOZ, R. (1974).-Tratado de Ecología. Mundi-Prensa. Madrid.
DEICHMANN, W. B. and J. L. RODOMSKI (1968).-Industrial Medicine and Surgery. **37**, (3), 218-219.
DRADSHAW, J. S. et al. (1971).-Pest. Monitoring. J. **6**, (3), 166.
FELTZ, H. R. and J. K. CULBERTSON (1971).-Pest. Monitoring. J. **6**, (3), 171.
FERRERO, S. H. (1974).-Depuración Biológica de las aguas. Edit. Alhambra, S. A. Madrid.
GOLDBERG, E. G. (1972).-A guide to Marine Pollution. Ed. Gordon and Breach. New York.
HERZEL, F. (1971).-Pest. Monitoring. J. **6**, (3), 179.
KALAYANOVA-SIMEONOVA, F. et E. FOURNIER (1971).-Les pesticides et L'homme. Masson et cie. Paris.
LENON, H. et al. (1970).-Pest. Monitoring. J. **6**, (3), 188.
LESHNIOWSKY L. et al. (s. d.).-Office of Water Resources Research. Grant. No-WP-00713.
LUCKENS, M. M. (1969).-Industrial Medicine and Surgery. **38**, (3).
MARGALEF, R. (1974).-Ecología. Edit. Omega. Barcelona.
MCKETTA, S. S. (1975).-I. Q. **77**, 45.
MELNIKOW, N. N. (1971).-Chemistry of Pesticides. Springer-Verlag. New-York.
MESTRES et al. (1971).-Travaux de la Société de Pharmacie de Montpellier. **31**, (2), 85-96.
MILES, J. R. W. and C. R. HARRIS (1973).-Pest. Monitoring. J. **6**, (4), 363.

- MUIRHEAD-THOMSON, R. C. (1971).-*Pesticides and Freshwater fauna*. Academic-Press. London and New York.
- O'BRIEN, R. D. and I. YAMAMOTO (1970).-*Biochemical Toxicology of insecticides*. Academic-Press. New-York.
- ODUM, E. P. (1972).-*Ecología*. 3.^a Ed. Interamericana. México.
- OGG, A. G. (1972).-Pest. Monitoring. J. **5**, (4), 356.
- O. M. S. (1970).-*Resistencia a los insecticidas y lucha contra los vectores*. 17.^o informe del Comité de expertos en insecticidas. Ginebra.
- O. M. S. (1970).-*Especificaciones para plaguicidas utilizados en salud pública*. Ginebra.
- PFISTER, R. M. et al. (1969).-*Science*. **166**, 878-879.
- PLUNKETT, E. R. (1968).-*Manual de Toxicología Industrial*. Edit. Urmo. Bilbao.
- PRESTON, S. T. Jr. (1968).-*A guide to the analysis of pesticides by Gas Chromatography*. 2nd ed. Polyscience Corporation. Evanston. Illinois. (USA).
- RADELEFF, R. D. (1967).-*Toxicología Veterinaria*. Edit. Academia. León.
- REDDY, G. and M. A. C. KHAN (1975).-Bull. of Environment. Cont. and Toxicol. **13**, (1), 63-73.
- SALMERÓN DE DIEGO, J. y JOSÉ SALMERÓN DE DIEGO (1968).-*Intoxicaciones producidas por pesticidas*. Publicaciones de capacitación agraria. Madrid.
- SANTIAGO LAGUNA, D.-*Primera aportación al conocimiento de la contaminación por residuos de Plaguicidas Organoclorados de los Cursos Fluviales de la Provincia de Córdoba*. En Prensa.
- SANTIAGO, D. et al. (1974).-Monografías médicas. II Jornadas Toxicológicas Españolas. 359-361. Lab. Liade. Sevilla.
- SEOANEZ CALVO, M. (1972).-*La contaminación atmosférica y la vegetación*. Editado por el autor. Madrid.
- TAHORI, A. S. (1971).-*Pesticide terminal residues*. Butterworth and Co. London.
- TURK et al. (1972).-*Ecology, Pollution and Environment*. W. B. Saunders Company. Philadelphia.
- VILLALÓN, A. y A. MONCLUS (1974).-*Contaminación ambiental: causas y valoración*. Edit. Jims. Barcelona.
- WHITTEN, J. L. (1966).-*Para que podamos vivir*. Edit. Diana. México.