

NIVELES DE CONTAMINACION POR PLAGUICIDAS EN ORNITOFAUNA DE SALINAS

Por

M^a Trinidad del Río-Jiménez
Hermelindo Castro-Nogueira
José Luis Martínez-Vidal

Los procesos de vertidó, solubilidad, estabilidad y eliminación configuran el ciclo de un pesticida en el medio ambiente acuático (1). Los pesticidas organoclorados son químicamente más estables que los organofosforados (2). La degradación puede tener lugar por vía química o bioquímica. Por la primera de ellas a través de procesos tales como hidrólisis (3, 4, 5), oxidación (6), formación de fenoles (7), desalquilación (3) o descomposición fotoquímica (8, 9) que, a su vez, dependen de diversos parámetros: temperatura, pH y presencia de microorganismos. El perfil del comportamiento de un pesticida en el medio acuático queda completado con otra serie de procesos que puede experimentar tales como volatilización, deposición (10-16) y absorción (17, 18, 19). En la figura 1 se representan las principales vías de distribución de un plaguicida en una zona costera. El primer paso se efectúa a través de la absorción del mismo por el fito y zooplancton de modo directo (21) o a través de sus alimentos. En los peces funciona generalmente el segundo de estos procesos (22, 23). Una vez realizada la entrada en el sistema biológico son transportados progresivamente hacia los niveles tróficos superiores.

Plaguicidas y aves. En la figura 2 se reúnen algunos datos sobre los procesos de bioacumulación de plaguicidas en un ecosistema marismeno homologable al estudiado por nosotros. Al ascender en la cadena trófica, en consumidores secundarios, tales como halcones y pelicanos, la acumulación de residuos de plaguicidas organoclorados aparece en altas concentraciones. Como consecuencia se producen trastornos en el comportamiento normal de cría y apareamiento, así como huevos excesivamente frágiles que no pueden sobrevivir. Descensos importantes en las poblaciones de aves correspondieron a zonas en las que se administraron grandes cantidades de POCL.

En 1950 se comprobó que un alto porcentaje de huevos de aves mostraban descensos en el grosor de su cáscara de hasta un 19% debido a la influencia del fósforo sobre el metabolismo del calcio. Unas pocas ppm de Dieldrín producían este efecto. Recuérdese que el DDE, metabolito del DDT, esta presente en el medio ambiente en una cantidad aproximada de mil millones de Kg. Todo ello hizo

que la OCDE llamase la atención de los países para que contribuyesen con sus estudios a la resolución de los problemas planteados por la presencia de plaguicidas en el medio.

En España se han realizado algunos trabajos de investigación sobre la puesta a punto de las técnicas analíticas (20, 21, 22) y sobre detección y estimación de pesticidas en aves y, especialmente, en huevos (23, 24, 25).

AREAS DE MUESTREO: LOS ENCLAVES SALINEROS

El litoral de la provincia de Almería con el rosario de pequeñas zonas húmedas que lo jalonan entre Pulpí y Adra constituye el conjunto de mayor relevancia ornitológica de Andalucía oriental.

La recogida de material para su análisis ha tenido lugar durante la primavera del 82 y el invierno del 83 en las salinas de Cabo de Gata y de Cerrillos, respectivamente, que son las zonas húmedas más extensas y representativas.

Las salinas de Cabo de Gata se localizan en el extremo oriental de la bahía de Almería, extendiéndose, paralelas a la playa, en dirección Noroeste-Sudeste. Constan de seis estanques sucesivos, comunicados por compuertas que completan un sistema inundable cercano a las 300 hectáreas. Una franja de 300 metros de anchura de terreno arenoso con dunas fosilizadas las separa del mar, estando rodeadas por un denso y estrecho cinturón de vegetación halófila y por terrenos estepáricos de escasa cobertura vegetal con abundancia de geófitos y comunidades de plantas anuales.

Las salinas de Cerrillos se sitúan, casi simétricas de las anteriores, en el otro flanco de la bahía, estando constituidas por unas 15 lagunas que se alargan en sentido Noreste-Sudoeste delimitando un complejo que abarca más de 400 hectáreas de superficie encharcada. La situación de impacto ambiental sobre estas salinas puede considerarse crítica. Por su extremo Noreste limitan con la urbanización de Playa Serena y las instalaciones de un campo de golf. Hacia el Sur, en el área estepárica que las separa del mar, se produce desde hace varios años la extracción de arenas en fincas particulares como alternativa a la arena del dominio público, con más control y trabas legales. Por último, toda la vertiente norte limita con los invernaderos del Solanillo y de San Agustín, poblados de colonización cuya expansión agrícola ha alcanzado a lo largo de varios kilómetros la carretera asfaltada que limita dichas salinas.

La esencia de los procesos salineros de la cuenca mediterránea consiste en la progresiva concentración del agua del mar contenida en grandes estanques de profundidades muy someras, de modo que se alcancen en el momento oportuno los gradientes de concentración que provocan la precipitación del cloruro sódico que, posteriormente, será recolectado.

El diseño de las salinas se ajusta a la dinámica del proceso de evaporación del agua y precipitación fraccionada de la sal combinando las coordenadas de espacio y tiempo. El proceso puede dividirse en cinco períodos cronológicos que tienen su correspondencia en otros tantos espacios encharcados. En el primer período, el agua del mar penetra directamente aprovechando el viento dominante o mediante bombeo y ocupa los primeros estanques. Se produce un aumento de concentración de 3,6 grados Baumé a 7° Bé., se sedimentan la mayor parte de las materias en suspensión y se evapora casi el 50% del agua.

Durante el segundo período, más limitado en el espacio, el agua alcanza los 12° Bé, se evapora otro 18% de la misma y comienza la precipitación de los óxidos de hierro y el 55% del CO_3Ca .

En los tres períodos restantes que, como es lógico, dada la evaporación producida, ocupan superficies encharcadas todavía menores, tiene lugar la precipitación sucesiva de sulfatos y cloruros. El control del proceso implica que las aguas penetren en los cristalizadores del cloruro sódico por encima de los 25° Bé pero sin rebasar los 29° Bé para evitar la precipitación de las sales de magnesio.

IMPORTANCIA ORNITOLOGICA DE LOS ENCLAVES SALINEROS

La situación de estas salinas en una zona de confluencia de flujos migratorios les proporciona un interés ornitológico poco común. Como, además, el proceso salinero exige que los niveles hídricos se mantengan altos todo el año, excepto en invierno, el estatus que detentan ambas salinas entre las zonas húmedas andaluzas es triple: por un lado actúan como zonas de invernada y de cría, por otro, como estaciones de paso para los migrantes y, por último, sirven como recolectoras de aves no reproductoras procedentes de otras lagunas andaluzas o de las nidificantes que las abandonan, al progresar la desecación estival de las mismas.

Entre los limícolas nidificantes habituales se encuentran tres especies que no poseen el mismo estatus fenológico. La avoceta (*Recurvirostra avosetta*) permanece en las salinas durante todo el año y un buen grupo se reproduce en ellas distribuyendo por diques inaccesibles e islotes sus colonias de cría. La cigüeñuela (*Himantopus himantopus*), especie típicamente estival, llega en primavera y despliega una conducta reproductora que podemos considerar semicolonial desdibujando más que la avoceta sus territorios. El chorlito negro, también presente todo el año, aunque en menor número que la avoceta, dispersa sus nidos por toda la orilla e incluso por las dunas fósiles y estepa pedregosa limítrofe. Tratamiento especial exige el flamenco rosado (*Phoenicopterus ruber roseus*) cuya limitada población europea sólo se reproduce desde los años 30 en el delta del Ródano (Reserva de Camarga) y en la laguna malagueña de Fuente de Piedra.

Al igual que ha ocurrido en otras lagunas levantinas, el flamenco intenta casi todos los años nidificar en las de Cabo de Gata. A pesar de la ausencia de islotes apropiados y de la intranquilidad ambiental un moderado número de flamencos constituye casi todos los años una «frágil» colonia de cría que, en ocasiones ha llegado a construir varias docenas de nidos e incluso a realizar varias puestas, siempre malogradas.

Entre las aves acuáticas invernantes sobresalen por su número los limícolas y las anátidas. La existencia en las salinas de Cerrillos de una laguna de origen endorréico con concentraciones moderadas y buena cobertura de cañaveral y carrizal hace que tradicionalmente se concentren a invernar algunos cientos de patos con predominio de porrones, ánades reales, cercetas, patos cuchara, silbones y otras anátidas nadadoras o buceadoras.

RECOGIDA DE MUESTRAS

Tanto las proteínas del huevo de las aves acuáticas como su grasa y las vísceras fundamentales (hígado, páncreas, cerebro, etc.) han demostrado constituir buenos indicadores biológicos de niveles elevados de contaminación. Por esta razón dividimos el muestreo en dos fases: recolección de huevos de limícolas (avocetas y cigüeñuelas) y flamencos durante la nidificación primaveral del año 82 y, análisis de grasa y vísceras de anátidas invernantes en Enero del 83. De este modo abarcábamos no sólo los dos grupos más importantes de aves acuáticas almerienses, sino también las dos zonas húmedas más relevantes.

a) *Huevos de limícolas.* — Elegimos para la recolección de huevos las salinas de Cabo de Gata porque es mayor el número de islotes inaccesibles y mejor garantizada su tranquilidad ambiental con lo que la nidificación suele tener éxito.

Se recogió sólo un huevo por nido evitando alterar lo más mínimo el proceso de incubación. También se recogieron varias docenas de huevos depositados fuera de los nidos y algunas puestas completas malogradas ante la subida de las aguas. La recolección tuvo lugar entre el 15 de Mayo y el 15 de Junio. Los dos huevos de flamenco recogidos fueron depositados a principios de Junio en nidos sin terminar de elaborar. Suponemos que son flamencos procedentes de Fuente de Piedra y desplazados ante la desecación de su laguna. Este dato es importante a la hora de interpretar los niveles de contaminación presentes en los mismos. En todos los casos los huevos fueron envueltos en papel de estaño y conservados en frigorífico a -30° C. hasta su análisis químico.

b) *Visceras de anátidas.*— La captura de anátidas se resolvió el 16 de Enero de 1983 en las salinas de Cerrillos.

Diez cazadores capturan esa mañana 27 ejemplares con predominio total de ánades reales y porrones comunes aunque también se cazó algún anade silbón. La escasez de las capturas, habiendo varios centenares de patos invernando, se atribuyó a lo espléndido del día y el estado de la mar que los ánades utilizan de inmediato como refugio.

Para nuestro estudio utilizamos dos ejemplares. Un macho de ánade real de 1.200 gramos de peso y un macho de porrón común de 950 gramos.

En ambos casos se extrajeron muestras de musculo, grasa intrapeitoral, así como de hígado, páncreas e intestino.

Al igual que los huevos, las vísceras fueron envueltas en papel de estaño y conservadas a -30° C. hasta su posterior análisis.

METODO OPERATORIO (20 - 25)

Se sometió una porción de la muestra de peso perfectamente conocido a un tratamiento con exceso de Na_2SO_4 anhidro, los huevos, y con Na_2SO_4 y arena de cuarzo, las vísceras de ánade real y porrón común. El proceso consistió en una maceración y posterior agitación durante treinta minutos, tiempo que se consideró suficiente para alcanzar una homogeneización total. El resultado fue una masa granulada y seca que se trasvasó cuantitativamente a un cartucho de extracción y se dispuso en un aparato de extracción continua sólido-líquido «Soxhlet». La extracción se realizó con una mezcla de hexano: acetona en la proporción 2 : 1. El proceso tuvo lugar durante seis horas. El extracto se deja enfriar y se seca sobre Na_2SO_4 en un embudo de decantación, repitiendo el proceso tres veces. Finalmente se concentra en un rotavapor, destilando parte del disolvente hasta un volumen final aproximado de 20 ml. Se recogen estos en un aforado de 50 ml, junto con los líquidos de loción procedentes de lavar el matraz del rotavapor con

pequeñas proporciones de hexano. Se enrasa finalmente con hexano hasta 50 ml./20 ml de la disolución anterior se someten al método de reparto de acetónitrilo, según el procedimiento operatorio de Onley Mills. El eluato procedente del reparto se concentra en el rotavapor, llevando finalmente el extracto, en un aforado de 5 ml, hasta volumen. Este extracto se vierte sobre una columna de «Florisil» a fin de purificar y separar los plaguicidas por cromatografía por adsorción. Se eluye con 200 ml de una disolución del 15% v/v de éter etílico en hexano. Los eluatos se concentran, según las técnicas antes descritas, hasta un volumen final de 5 ml, previamente secados por tratamiento con Na₂SO₄ anhidro.

El análisis se llevó a cabo por el método del patrón externo.

El procedimiento se repitió diez veces con cada muestra, determinando mediante el integrador, el valor medio de dichos factores de respuesta. En la figura 3 se representa un cromatograma típico y en las tablas I y II se reúnen los resultados encontrados.

DISCUSION DE RESULTADOS

Contaminación en huevos de aves acuáticas.

El análisis de 20 huevos de las tres especies de aves acuáticas revela la presencia, en todos ellos, de ciertos niveles de contaminación por plaguicidas organoclorados, con mínimas diferencias cuantitativas dentro de cada especie y con una ligera progresión en la dirección avoceta-cigüeñuela-flamenco, que no podemos atribuir a potenciales diferencias de bioacumulación en función de su estatus trófico, al ser las tres aves palustres consideradas consumidores secundarios de crustáceos y otros invertebrados acuáticos. Los porcentajes de productos organoclorados hallados, deben ser considerados como moderados si se comparan con los encontrados en especies de limícolas que ocupan niveles tróficos semejantes en la Reserva Biológica de Doñana (23) o incluso bajos, si se pretenden homologar a los considerados por otros autores como desencadenantes de alteraciones graves en la fenología reproductora.

Los compuestos organoclorados que han sido controlados, se pueden agrupar, atendiendo a su estructura química, en ciclodiénicos y clorodifeniletanos. Si consideramos globalmente las proporciones de ambos grupos presentes en las proteínas del huevo, observamos que se ajustan a lo esperado, al ser mucho más elevado el nivel de clorodifeniletanos, cuya menor toxicidad y mayor persistencia, les confiere una mayor capacidad de bioacumulación en el seno de las cadenas tróficas.

Al ocupar los dos limícolas, avoceta y cigüeñuela, estatus tróficos intermedios y homologables en estos habitats hipersalinos, los niveles más elevados que se detectan en las proporciones de Heptacloro y p, p' DDT en el huevo de cigüeñuela, deben atribuirse a sus diferentes estatus fenológicos en el ecosistema. En efecto, las avocetas nidificantes, forman parte de una numerosa población sedentaria que ocupa durante todo el año este enclave. Por el contrario la mayoría de las cigüeñuelas son visitantes estivales que lo alcanzan en primavera, procedentes de otras zonas de invernada, en donde los niveles de contaminación por organoclorados pueden ser más elevados.

En el caso del flamenco, es de notar, no sólo los incrementos globales en la proporción de ciclodiénicos con respecto a los limícolas descritos, sino también la elevada proporción de los niveles de p, p' DDT. Al ser el flamenco una especie filtradora, con una dieta basada en el crustáceo «*Artemia salina*» y en el molusco «*Hydrobia acuta*» —invertebrados que completan su ciclo en las salinas—, debemos atribuir asimismo estos incrementos a su «importación» desde otros ecosistemas cercanos.

Como han demostrado otros autores, los compuestos clorodifeniletanos y, en especial, el DDE, afectan a los niveles de secreción de estrógenos, lo que interfiere de manera decisiva en el proceso reproductor al inhibir la acción de la anhidrasa carbónica, responsable del depósito de calcio en el oviducto, retardando deposiciones y adelgazando sensiblemente el grosor de las cáscaras. Teniendo en cuenta que los huevos analizados fueron puestos ambos en el mes de Junio, con cerca de dos meses de retraso y, presumiblemente, por ejemplares subadultos procedentes de la laguna malagueña de Fuente de Piedra, la elevada proporción de p, p' DDT, podría constituir un argumento sólido para explicar estas deposiciones tardías y malogradas, que se han repetido varias veces durante los últimos años.

Cualquier consideración o análisis crítico de los resultados hallados, debe tener muy en cuenta el hecho de que todos los huevos fueron recolectados en las salinas de Cabo de Gata, en cuyo entorno próximo no existen explotaciones industriales o agrícolas a las que se pudiese atribuir una contaminación por pesticidas. Su clara presencia, aunque sean niveles discretos de contaminación, debe atribuirse a los porcentajes presentes en el Mediterráneo —fuente del proceso salinero—, o a su «importación», dada la conducta migratoria de las tres especies, desde otras zonas marismas más o menos próximas, como ocurre con la Albufera de Adra, en donde la contaminación ambiental de origen agrícola debe ser importante.

Contaminación en tejidos de aves acuáticas.

Los niveles de compuestos organoclorados detectados en tejidos de Anade Real y Porrón común, anátidas genuinas invernantes en las zonas húmedas almerien-

ses, demuestran la existencia en todos ellos de residuos contaminantes que delatan la presencia de los mismos en el ecosistema salinero.

Los únicos datos encontrados en bibliografía referentes a especies y ecosistemas semejantes en Andalucía, señalan resultados sensiblemente más elevados. Parece evidente pues, que la aparición de los cultivos forzados bajo plástico y su contaminación potencial, que ocupan desde hace pocos años toda la vertiente norte de las Salinas de Cerrillos, todavía no han afectado con incidencia clara, a través de los procesos de transporte presentes en el área, a las aguas de origen marino embalsadas en los estanques salineros.

Al igual que ocurría con los niveles de contaminación en huevos, también en los tejidos, la proporción de ciclodiénicos es sensiblemente inferior a la de clorodifeniletanos, confirmando la hipótesis anterior.

La comparación entre ambas anátidas señalan niveles similares de acumulación de residuos que aumentan ligeramente en el Anade Real, sobre todo para los clorodifeniletanos. La presencia en la molleja del Porrón común de gran cantidad de invertebrados típicos del fango de los charcones salinos y el contenido exclusivamente vegetal en el caso del Anade Real revela comportamientos alimenticios diferenciados. Mientras el Porrón común obtiene gran parte de su dieta en el seno del ecosistema acuático, o en el mar limítrofe, el Anade Real, fitófago más estricto, realiza desplazamientos nocturnos para buscar parte de su alimento en los campos estepáricos circundantes, en donde, sin duda, la contaminación de origen agrícola es mucho mayor.

Tabla I

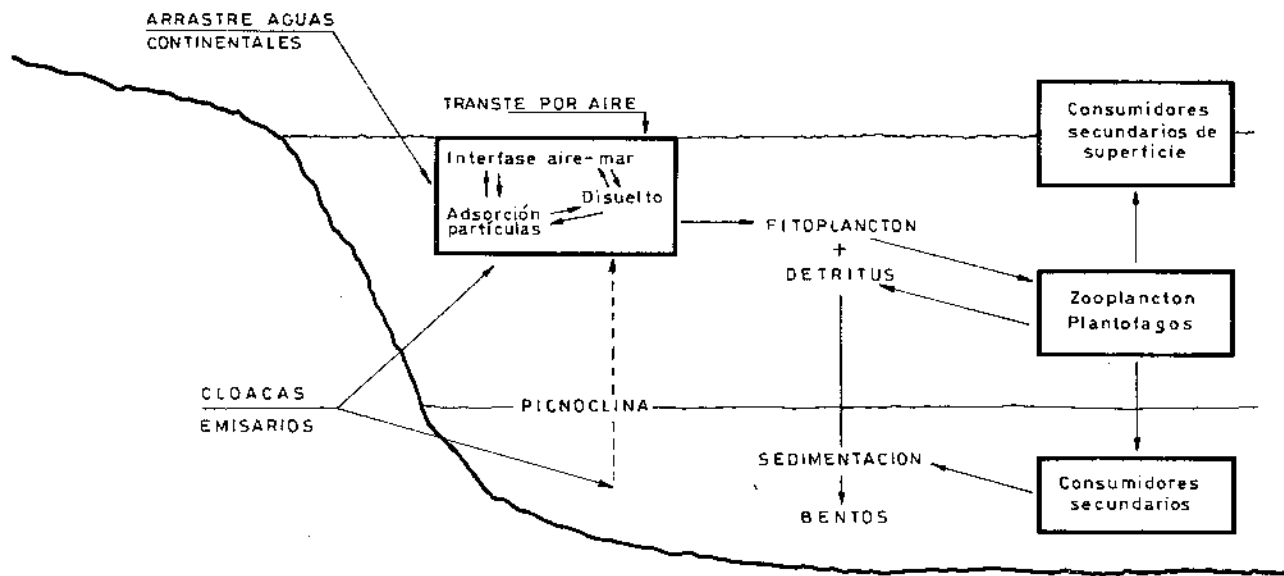
MUESTRA	PESTICIDA (ppm)					
	Heptacloro	Heptacloro epóxido	p,p' DDT	p,p' DDE	Dieldrin	Dicofol
ANADE REAL						
Cerebro	0,06	N.D.	0,07	0,06	0,001	0,003
Intestino	0,05	N.D.	0,010	0,06	N.D.	0,006
Hígado	0,08	0,001	0,09	0,09	0,001	0,09
Músculo	0,07	N.D.	0,08	0,06	0,003	0,13
<hr/>						
PORRON COMUN						
Cerebro	0,05	N.D.	0,05	0,03	N.D.	N.D.
Hígado	0,06	0,003	0,007	0,03	0,009	0,003
Intestino	0,06	N.D.	0,008	0,06	0,003	0,008
Músculo	0,07	0,005	0,009	0,009	0,005	0,09

N.D. = No se detecta.

Tabla II

MUESTRA	PESTICIDA (ppm)						
	Heptacloro	Aldrin	Dicofol	Malation	Heptacloro epóxido	Diedrin p,p'DDT	
CIGUEÑUELA	0,004	0,003	0,006	0,001	0,006	0,003	0,4
"	0,004	0,002	0,007	0,001	0,007	0,002	0,5
"	0,006	0,004	0,009	N.D.	0,003	0,001	0,3
"	0,004	0,002	0,010	0,003	0,005	0,001	0,2
"	0,005	0,001	0,009	N.D.	0,003	N.D.	0,2
"	0,002	0,001	0,006	0,002	0,001	0,002	0,3
"	0,001	0,001	0,008	0,001	0,002	0,002	0,4
"	0,02	N.D.	0,004	N.D.	0,007	0,001	0,4
"	0,003	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,4
AVOCETA	0,002	0,001	0,006	N.D.	0,005	0,002	0,20
"	0,002	0,002	0,008	N.D.	0,004	0,003	0,30
"	0,001	0,001	0,006	N.D.	0,003	0,003	0,10
"	0,001	0,001	0,006	N.D.	0,003	0,003	0,10
"	0,002	0,033	0,001	N.D.	0,004	0,001	0,10
"	0,003	0,002	0,005	N.D.	0,004	0,001	0,20
"	0,002	0,001	0,004	N.D.	0,005	0,001	0,20
"	0,002	0,002	0,005	N.D.	0,004	0,002	0,20
"	0,001	0,003	0,003	N.D.	0,005	0,001	0,15
"	0,001	0,001	0,002	N.D.	0,005	0,001	0,20
FLAMENCO	0,09	0,006	0,006	0,01	0,03	0,001	0,8
"	0,010	0,007	0,004	0,009	0,05	N.D.	0,9

*Temperatura columna 210° C. Temperatura inyector 180° C. Temperatura detector 160° C.
Flujo columna 60 ml./min. Flujo detector 85 ml./min. Velocidad registro 0.1 cm./min.
Atenuación 256×100.*



«NIVEL DE CONTAMINACION POR PLAGUICIDAS»

Fig. 1. Esquema de las vías y distribución de un pesticida en una zona costera.

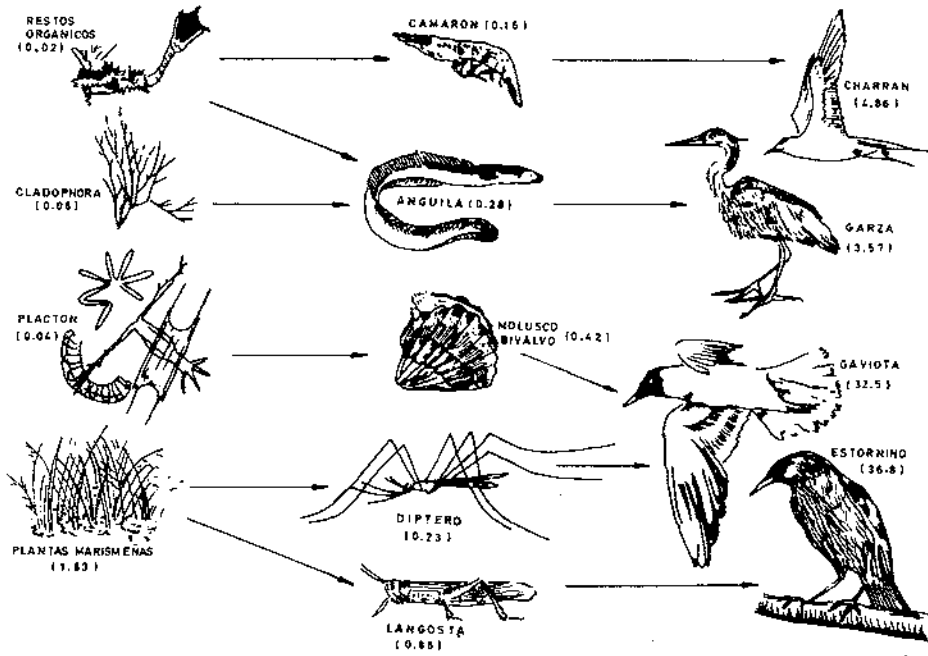


Fig. 2. ppm de DDT en un ecosistema marismeno.

«NIVEL DE CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS»

Temperatura columna 210° C. Temperatura inyector 180° C. Temperatura detector 160° C. Flujo columna 60 ml/min. Flujo detector 35 ml/min. Velocidad registro 0.1 cm/min. Atenuación 256 x 100.

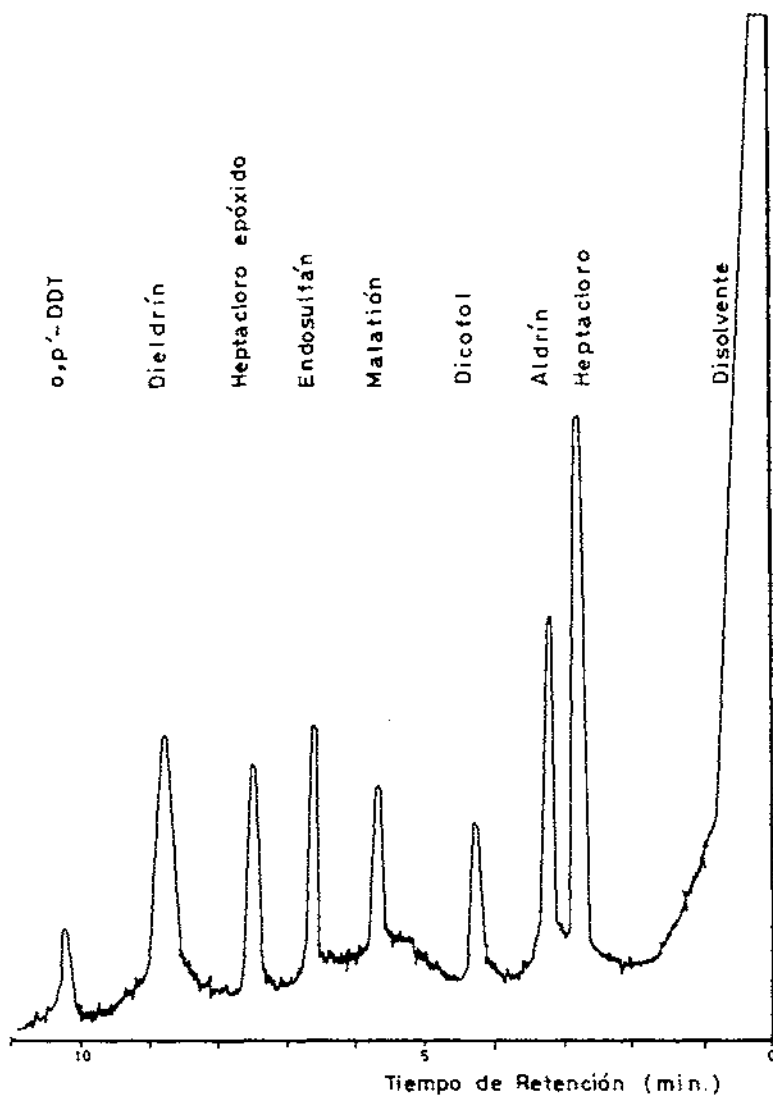


Fig. 3. Cromatograma de la mezcla patrón de Pesticidas.

BIBLIOGRAFIA

- (1).— M. Río-Jiménez; J. Martínez Vidal. Paralelo 37 (1981).
- (2).— J. Lhoste.- «Les insecticides de Synthèse». Fac. Med. et Pharm. Marseille (1962).
- (3).— M. Browman; M. Beroza. J. Agr. Food. Chem. 16, 399 (1968).
- (4).— I. Suffet; G. Dosza; D. Faust. Water Res. (1971).
- (5).— R. Mestres; M. Leonard; M. Charelier. «Etude sur les mesure des resi- dues de pesticides dans les eaux naturelles». Fac. Pharm. Montpellier (1968).
- (6).— J. Eichelberger; J. Lichtenberg. Environ. Sci. Technol., 6, 541 (1971).
- (7).— R. Baker. J. Am. Water Works. Assoc., 55, 913 (1963).
- (8).— J. Rosen; J. Sutherland; R. Lipton. Bull. Environ. Contamination Toxi- col., 1, 133 (1966).
- (9).— S. Safe; J. Brunce; O. Hutzinger. «Identification and Analysis of orga- nic pollutants in water». Ann. Arbor Science. michigan (1976).
- (10).— F. Boucher; G. Lee.- Environ. Sci. Technol., 6, 538 (1972).
- (11).— W. Aungs; G. Bailey.- Engeneering Bull of Purdue Univ. Proceedings of the 4 th Indus. water 121, (1) 4 (1966).
- (12).— J. Chang Huang.- Journal WPCF., 1739 (1971).
- (13).— G. Hoffman.- Gieseva., 16, 857 (1956).
- (14).— D. Peck.- Chem and Ind., 526 (1948).
- (15).— G. Pradas.- Tesis Doctoral. Pub. Univ. Granada (1979).
- (16).— L. González, V. Calahorra.- Ann. Quim., 73, 4 (1977).
- (17).— R. Calvet, M. Tercé Arvien.- Ann. Agrom., 31 (4) 413 (1980).
- (18).— R. Frank; H. Thomas; G. Braun.- J. Great. Lakes. Res., 7 (1) 42 (1981).
- (19).— S. Mulla, S. Mian; A. Kawecki.- Res. Rev. vol. 81 (1981).
- (20).— G. Baluja; et al.- A.T.A., 9 (1) 137 (1969).
- (21).— A. Mills.-Annual. Meeting. of the Assoc. of Off. Agr. Chem., Oct. 15-17 (1962).
- (22).— G. Baluja et. al.- A.T.A., 9 (2) 266 (1969).
- (23).— L. Hernández; G. Baluja.- Doñana, Acta Vertebrata, 3 (2) 157 (1976).
- (24).— G. Baluja et al.- A.T.A. 9 (4) 578 (1969).
- (25).— L. Hernández; A. Murado; G. Baluja.- Doñana, Acta Vertebrata, 2 (1) 83 (1975).