

Inv. Pesq.	37 (3)	págs. 593-620	diciembre 1973
------------	--------	---------------	----------------

Contaminación del medio
por plaguicidas organoclorados.
VI. Residuos de insecticidas y PCB en especies
marinas, significado ecológico y su relación
con la contaminación litoral nacional*

por

G. BALUJA,** J. M. FRANCO *** y M. A. MURADO **

INTRODUCCIÓN

En trabajos precedentes (BALUJA *et al.*, 1969a, 1969b), 1969d, 1970) fueron comunicados los resultados obtenidos dentro de un programa de colaboración internacional de intercambios de muestras para la puesta a punto de metodologías del análisis residual de muestras biológicas para el estudio de la contaminación ambiental por plaguicidas y productos relacionados (HOLDEN, 1970). Para la obtención de valores reales de los niveles residuales se prestaba especial atención a la recuperabilidad de los contaminantes y a la especificidad de los métodos de detección de la cromatografía gas-líquido. Si la transferencia de los componentes residuales del sustrato al extracto final era incompleta o el procedimiento implicaba pérdidas, los resultados venían afectados de un error sistemático negativo, y si la detección no era específica dicho error era positivo. La presencia generalizada en el medio de bifenilos policlorados (PCB) puede conducir a una interpretación falsa de los cromatogramas por el solapamiento de picos de estos productos con algunos insecticidas órgano-clorados, principalmente los del grupo del DDT y ciclodiénicos (BALUJA *et al.*, 1970, 1971). A este respecto cabe señalar que HOLMES

* Recibido el 19 de mayo de 1973.

** Instituto de Química Orgánica General. Juan de la Cierva, 3. Madrid.

*** Instituto de Investigaciones Pesqueras. Muelle de Bouzas. Vigo.

et al. (1967), HOLDEN *et al.* (1967) y KOEMAN *et al.* (1967, 1969) han reconocido residuos de PCB en tejidos y órganos de gran número de muestras biológicas de Gran Bretaña y Holanda. JENSEN *et al.* (1969a) realizaron el estudio sistemático de los componentes individuales e isómeros de PCB que entran a formar parte de mezclas industriales de Clophen, y hoy existe una copiosa bibliografía sobre las implicaciones de los PCB en el análisis residual y sus repercusiones en la contaminación general del medio, siendo el marino uno de los más afectados.

La aplicación de los métodos de determinación residual al estudio de la contaminación de especies marinas de nuestras costas nacionales ha permitido reconocer que existe un estado de contaminación litoral producido por la presencia de bajos niveles de residuos de insecticidas órgano-clorados, o sus metabolitos, y de niveles más significativos de los citados PCB. Parece haberse producido una gran dispersión residual en el agua de los estuarios y, aunque la solubilidad de los compuestos órgano-clorados es muy baja, se concentran sobre la materia particulada, principalmente en el plancton. Si se considera a éste como la base en la que se inician las cadenas alimenticias marinas, comienza aquí una magnificación residual que se incrementa gradualmente a través de los sucesivos niveles tróficos en el sentido de plancton, invertebrados filtradores, peces y aves. Sin embargo, cualquier especie puede estar afectada también por concentraciones residuales significativas, independientemente del escalón que ocupan en la cadena, por el hecho de la absorción de residuos por la piel y las branquias, si bien a un nivel posiblemente inferior al resultante de su hábito alimenticio.

Como consecuencia, las especies vivas constituyen el medio idóneo para el estudio de la contaminación ambiental, porque, al mismo tiempo, permiten conocer el significado biológico de los residuos que concentran y hacer aproximaciones sobre los efectos en las precedentes y posteriores al lugar que ocupa en la cadena trófica la especie estudiada. Es importante, entonces, seleccionar las especies atendiendo a sus hábitos alimenticios, posición en la cadena, abundancia y localización, con el objeto de obtener valores que puedan ser referibles a otros obtenidos de especies idénticas o de características biológicas análogas a las mismas o aproximadas latitudes geográficas. Los resultados que aquí se presentan fueron obtenidos dentro de un programa de colaboración internacional patrocinado por la OCDE para el estudio de la contaminación marina por hidrocarburos clorados (HOLDEN, 1970). Las especies estudiadas por nosotros fueron el mejillón (*Mytilus edulis*), común a todos los países participantes, la sardina (*Sardinia pilchardus*), que en los países nórdicos fue sustituida por el arenque (*Clupea harengus*) y la mielga, en sus dos especies *Squalus acanthias* y *S. blainwillei* = *S. fernandinus-montis*, del Mediterráneo y Atlántico.

PARTE EXPERIMENTAL

Características y procedencia de las muestras. Se tomaron muestras de mejillón roquero (salvaje) y cultivado en bateas, en varias zonas costeras del Mediterráneo, Atlántico y Cantábrico, según se describe en las tablas dedicadas a esta especie. Fueron realizados dos muestreos en 1968 y 1970, recogiendo ejemplares cuyos parámetros se anotan en las tablas. Las longitudes expresadas son las medias resultantes de la medida del eje máximo de la concha, y el peso es el del tejido blando y húmedo separado en fresco de la concha, que corresponde a un ejemplar o grupo de ejemplares que se analizan. En general son siempre ejemplares adultos de unos diez meses de desarrollo, capturados en su época de reposo sexual. En Blanes fueron tomados en la punta del espigón del puerto, en Barcelona en viveros naturales del puerto, en Ampolla (delta del Ebro) en el puerto, en Castellón en el puerto, en Vigo en bateas ancladas en el centro de la ría aproximadamente, y en Santander en cercanías del Cabo Menor.

La sardina fue capturada en zonas próximas a Palamós, Barcelona, Castellón, Vigo y Santander. De los lotes de cada procedencia se seleccionaron ejemplares de tamaños análogos, que luego fueron agrupados y sexados, y los análisis realizados sobre grupos homogéneos y del mismo sexo. Los pesos anotados en las tablas dedicadas a esta especie representan el peso medio por ejemplar de cada grupo de ocho. El período de captura se ha ajustado aproximadamente al de reposo sexual. Conviene recordar que la alimentación de ambas especies, mejillón y sardina, es de tipo microfágico.

La mielga es un escualo fácil de distinguir por su parecido a un tiburón de pequeño tamaño, que no suele sobrepasar un metro de longitud. Vive en los fondos litorales y costeros y se alimenta de peces pequeños, crustáceos y otros animales de vida sedentaria o poco activa. Suele efectuar migraciones estacionales y abunda en nuestras costas. Se capturaron ejemplares a poca distancia de las costas frente a Barcelona y Vigo, que fueron sexados, medidos, pesados y calculada su edad aproximada por el tamaño del aguijón anterior de las aletas dorsales, según se anota en las tablas dedicadas a esta especie. Dos ejemplares de la costa atlántica contenían huevos y embriones en diversos estados de desarrollo que fueron sometidos a reconocimiento analítico.

En principio se ha considerado que todas las zonas de muestreo estaban libres de los contaminantes objeto de estudio, si bien no se puede asegurar que los mejillones estuviesen sufriendo algún tipo de contaminación local debido a la influencia del vertido de aguas residuales o

la desembocadura de los ríos en el área del contorno. La obtención de datos de especies que habitan zonas de contaminación pasajera y elevada tienen poco valor para el estudio de los efectos sobre la ecología, si han de considerarse tales efectos a bajos niveles residuales y como resultado de una dinámica a través de los distintos escalones tróficos.

Preparación de muestras, extracción y purificación de extractos. Los disolventes y reactivos utilizados fueron previamente tratados hasta pureza cromatográfica (BALUJA, 1969e). Se seleccionaron ejemplares de mejillones de tamaños análogos para formar grupos de 5 o 10 individuos, se separa el tejido blando fresco con su humedad natural y se pesa lo más exactamente posible. Los ejemplares de mayor tamaño se tratan individualmente. A cada grupo o unidad, en cada caso, se añade arena fina (lavada al ácido y calcinada) y cantidad suficiente de sulfato sódico anhidro y se muele en un mortero hasta conversión en polvo seco y uniforme. Si la muestra fue conservada por congelación se toman precauciones para que el tejido no pierda su humedad natural (BALUJA, 1969c).

Las sardinas de cada procedencia, sexadas y clasificadas, se reúnen en grupos de ocho ejemplares del mismo sexo. Se toma una sección cilíndrica de la parte media del cuerpo de cada individuo, que interesa piel, músculo y vísceras, y la cabeza seccionada a nivel postbranquial. Cada porción se reúne con su semejante para formar tres grupos, que se tratan en mortero de forma análoga a la mencionada para el mejillón.

De cada ejemplar de mielga se secciona una porción de tejido muscular lateral (100 g), hígados y riñones, y de dos de los ejemplares capturados en la costa de Vigo se separan huevos y embriones. Tejidos y órganos se muelen separadamente según lo indicado más arriba. De cada porción muscular se tratan los 100 g completos, de los hígados su peso total y los riñones, por su pequeño tamaño, se reúnen los de todos los ejemplares de cada procedencia.

Los homogeneizados de tejidos y órganos se trasvasan cuantitativamente a cartuchos de vidrio con fondo de placa filtrante y se extraen en aparato Soxhlet con 200 ml de n-hexano o con mezcla de n-hexano : acetona (40 :60), repitiendo los ciclos durante 10 horas. Se ha procedido, paralelamente, a la extracción directa en vasos de precipitados con cantidad suficiente de n-hexano que recubre el material, se remueve al mismo tiempo que se calienta hasta ebullición incipiente, se deja reposar y decanta el n-hexano sobrenadante. Esta operación se repite cinco veces con nuevas aportaciones de n-hexano, los extractos se reúnen en un evaporador de tipo Kuderna-Danish y se elimina el disolvente hasta obtener un volumen de 25 ml. Con la última extracción se comprueba que el homogeneizado queda agotado.

El extracto concentrado (25 ml en todos los casos) contiene material lipídico en diversa proporción según el tipo de muestra extraída, siendo más abundante en los extractos de sardina. Para eliminar este material se sigue un procedimiento de reparto en pares de disolventes inmiscibles de distinta polaridad. Los extractos de mejillones, sardina y órganos de mielga se reparten en hexano/acetonitrilo según un método propuesto por ONLEY y MILLS (1962) y el extracto de tejido muscular de mielga en hexano/dimetilformamida, de acuerdo con el método de DE FAUBERT MAUNDER *et al.* (1964). El reparto en hexano/acetonitrilo dio mejor rendimiento en extractos más limpios y recuperación de residuos órgano-clorados, con una proporción de acetonitrilo (saturado de hexano) dos veces superior en volumen al extracto de hexano y repitiendo la operación cuatro veces. Las porciones de acetonitrilo separadas se vierten en 300 ml de una solución acuosa que contiene 1 % de cloruro sódico, a la que se añade, al final, una nueva aportación de 50 ml de n-hexano para una más completa recuperación de residuos órgano-clorados. La fase orgánica se separa, lava dos veces con solución acuosa de 1 % de cloruro sódico y seca sobre sulfato sódico anhidro. Las fracciones de n-hexano procedentes de todos los repartos se concentran hasta unos 5 ml.

Algunas muestras de elevado contenido en grasa fueron extraídas directamente en un homogeneizador por un método propuesto por ONLEY y BERTUZZI (1966) con una mezcla de acetona, metil-celolve y formamida y adición final de estearato cálcico para coagular y retener material graso. El tejido disgregado y extraído y el estearato se separan por filtración a presión reducida y el extracto se vierte en 100 ml de n-hexano, lava con solución acuosa de 1 % de cloruro sódico, se seca y concentra a 5 ml, sin previo paso por el proceso de reparto.

Todos los extractos concentrados obtenidos en cada caso se someten a una posterior purificación y fraccionamiento por cromatografía de adsorción en columnas de Florisil previamente activado a 650°C. Se emplean columnas de vidrio de 2 x 20 cm y alturas de Florisil de 10 cm. El procedimiento es análogo a otros descritos en trabajos anteriores (BALUJA *et al.*, 1969b, 1969d), pero la elución de las columnas se hizo escalonadamente con el objeto de obtener fracciones con grupos de residuos órgano-clorados de polaridades comprendidas dentro de los mismos límites. A este respecto, REYNOLDS (1969, 1971) había propuesto un método para separar insecticidas órgano-clorados de bifenilos policlorados (PCB) por elución con n-hexano y n-hexano : éter etílico (9 : 1), con el fin de incrementar la polaridad del eluyente, por lo que, al obtener los residuos en fracciones separadas, se evita de otro modo ineludible interferencia de los PCB en la detección de insecticidas clorados con el detector de captura electrónica (BALUJA *et al.*, 1969e, 1971b). Por otra parte, resulta posible la determinación cuantitativa de los PCB sin necesidad

de recurrir al método de oxidación propuesto por JENSEN *et al.* (1969a, 1969b).

Se realizaron ensayos previos para conocer las condiciones óptimas de la elución y fraccionamiento de extractos de mezclas complejas de insecticidas y PCB, y se encontró que una primera elución con 10 ml de n-hexano separaba los PCB, aldrin y p,p'-DDE, y con una segunda elución con mezcla de n-hexano :éter etílico 80 :20 (200 ml) se obtenía la máxima recuperabilidad del resto formado por HCH (α y γ), heptacloro, heptacloro-epóxido, dieldrin, endrin, o, p-DDT, p,p'TDE y p,p'-DDT. Obtenido este conocimiento, los 5 ml de los extractos concentrados procedentes de los repartos se vierten cuantitativamente en las columnas de Florisil y se eluyen en las condiciones antes fijadas. Cada eluato fue concentrado finalmente hasta un volumen de 5 o 10 ml para el reconocimiento cuali- y cuantitativo de los residuos órgano-clorados.

En los extractos de algunas muestras se encontraron fracciones de PCB muy superiores a los demás residuos de insecticidas. Este hecho fue también observado en muestras biológicas estudiadas en otros países. Era imprescindible discernir en el problema de la separación de ambos tipos de residuos cuando uno de ellos (PCB) está presente en una proporción mucho más elevada. El estudio analítico fue realizado dentro de un programa internacional coordinado por la OCDE sobre una muestra obtenida de un ejemplar de cormoran (*Phalacrocorax carbo*) encontrado muerto por causas desconocidas en una región de Holanda. Se operó sobre una fracción de homogeneizado (preparado en la Universidad de Utrecht) que representaba 3,03 g del peso total del cuerpo (excluido plumas, pico y patas). La extracción se hizo en Soxhlet con una mezcla de n-hexano :acetona (40 :60) como ya fue indicado en otro lugar ; el volumen del extracto ajustado finalmente a 250 ml con más n-hexano, y dividido en porciones de 25 ml, equivalentes a 0,303 g de tejido. Dos porciones fueron sometidas a operaciones sucesivas de reparto con volúmenes de 50 ml de acetonitrilo, lavadas y concentradas a 5 ml y pasadas por una columna de Florisil, según el método arriba mencionado. Las condiciones operatorias de la cromatografía gas-líquido son las que se indican más adelante. Los primeros eluatos de n-hexano dieron cromatogramas característicos que demostraban un muy elevado contenido de PCB y fuerte solapamiento con residuos de p,p'-DDE. La fracción eluida con n-hexano :éter etílico 80 :20 no contenía residuos de PCB por lo que se evidenciaba la recuperación de PCB en una sola fracción. La identificación y determinación cuantitativa de residuos se había facilitado considerablemente porque en uno sólo de los eluatos hubo que hacer diluciones seriadas por la elevada concentración de PCB en la muestra original. Los resultados encontrados, expresados en ppm sobre el peso del cuerpo, fueron los siguientes : lindano 0,3, dieldrin 1,4, p,p'-

DDE 9,3, p,p'-TDE 2,7, p,p'-DDT 0,3 y PCB 320. Fue detectado también una cantidad muy significativa de hexaclorobenceno. Comparados nuestros resultados con los obtenidos por otros laboratorios se observó que existía una correspondencia en los valores medios, aunque en los niveles de PCB existía una mayor dispersión de valores dados por todos los países participantes.

Identificación de residuos y determinación cuantitativa. Se determinan previamente los parámetros óptimos de la cromatografía gas-líquido utilizando mezclas complejas de patrones de insecticidas y PCB y se seleccionan las fases estacionarias de las columnas y su eficacia en la separación de compuestos relacionados estructuralmente, así como las posibles pérdidas por isomerización o descomposición de productos termolábiles. Se obtienen de esta forma los factores de corrección que habrán de ser empleados en el cálculo de resultados (BALUJA y FRANCO, 1971a y 1972).

Se emplearon columnas cromatográficas de 1,8 m x 3 mm d.i. con las siguientes fases estacionarias y condiciones operatorias: A) 9,9 % de DC-200 sobre Gas Chrom Q de 60/80 mallas y fases mixtas de 2,01 % de Oronita polibuteno 128/1,5 % de OV-17 y 5 % de DC-200/7,5 % de QF-1 sobre Chromosorb W de 80/100 mallas respectivamente. Se utiliza también soporte de Varaport-30 de 80 mallas para la segunda fase mixta de DC-200/QF-1. Las columnas se montan en Cromatógrafos Perkin-Elmer F-11 provistos de detectores de captura electrónica de electrodo concéntrico con fuentes de radiación de tritio o Ni-63. Como gas portador se emplea indistintamente argón:metano 95:5 o nitrógeno con un flujo de 100 ml/min. El voltaje aplicado a los detectores es el óptimo para obtener el 50 % de inflexión en la escala para 0,6 ng de aldrin. Las temperaturas de trabajo son: con detector de tritio, inyector 220°C, columna 180°C, detector 190°C; con detector de Ni-63, inyector 220°C, columna 190°C, detector 205°C. El registrador es un Hitachi Perkin-Elmer modelo 159 de 2,5 mV a una velocidad de 5 mm/min.

Los residuos de insecticidas fueron identificados sobre la base de sus retenciones relativas al aldrin en columnas de diferente polaridad y luego confirmadas sus identidades por métodos químicos (BALUJA, 1969e) y cromatografía en capa fina (BALUJA *et al.*, 1969a y 1969d). Los residuos de PCB identificados por tratamiento químico y su cuantitativa realizada sobre los cromatogramas de los extractos tratados, utilizando patrones de Clophen A50 y Clophen A60 (BALUJA *et al.*, 1970, 1971b). La determinación de residuos de insecticidas se hizo sobre los cromatogramas obtenidos de las columnas de fases mixtas, por alturas y áreas de picos de patrones y problemas en todos los casos. Los resultados numéricos que se exponen en las tablas están corregidos en cuanto a pérdidas in-

curridas en la extracción y en la purificación de extractos según técnicas ya descritas (BALUJA *et al.*, 1971b).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las tablas que siguen se anotan los valores medios para cada clase de residuo en los tejidos y órganos analizados, ya individualmente o por grupos de ejemplares de cada especie. Cada valor puede representar dos o más determinaciones. Los niveles de contaminación están expresados en términos de ppm (mg/kg) sobre el peso del tejido fresco obtenido de las muestras.

Mejillón (Mytilus edulis). Para fines comparativos y con el objeto de facilitar la lectura de los datos contenidos en las tablas ha parecido conveniente reunir los residuos órgano-clorados en grupos de productos estructuralmente relacionados, asignándoles una denominación común.

Grupo del hexaclorociclohexano. Los dos productos aquí considerados α -HCH y γ -HCH (lindano) aparecen generalmente a niveles residuales muy bajos. Los límites mínimos y máximos de todas las determinaciones para ambos productos, en el orden que se señala arriba y para cada procedencia, son los siguientes: Blanes 0,001-0,004 y 0,007-0,014 ppm respectivamente; Barcelona: (muestreo 4-3-68) 0,015-0,030 y 0,015-0,11, (muestreo 11-2-70) 0,003-0,015 y 0,007-0,026; Ampolla: 0,009-0,019 y 0,015-0,043; Castellón: $< 0,001$ y 0,004-0,01; Vigo: (muestreo 10-1-68) 0,01-0,02 y 0,001-0,015, (muestreo 24-1-70) $< 0,001$ -0,001 y 0,002-0,004; Santander: 0,003-0,017 y 0,016-0,04. En las tablas 2 y 5 se observa que la diferencia entre los resultados corregidos y no corregidos supone niveles significativos de algún componente de PCB de bajo contenido en cloro, que probablemente interfiere en la determinación cuantitativa de los isómeros de hexaclorociclohexano, dando lugar a valores más altos que los reales. No se observan diferencias notables en los niveles de contaminación de las muestras mediterráneas y atlánticas, si bien las muestras de Vigo aparecen con los mínimos residuales para estos dos productos. Puede resumirse entonces que el mejillón está muy poco contaminado por α -HCH y lindano.

Grupo ciclodienico. No aparece contaminación por endrin en ninguna de las muestras examinadas y se encuentran muy bajos niveles residuales de aldrin y dieldrin, a excepción de las muestras tomadas en Castellón, en las que figuran valores significativos de dieldrin, con un intervalo de 0,02-0,03 ppm. En las demás zonas de muestreo mediterráneas y atlánticas los niveles residuales de estos dos productos están comprendidos entre $< 0,001$ y 0,001 ppm generalmente. La especie menos con-

TABLA 1
Niveles de contaminación en ppm en mejillones del puerto de Blanes (muestreo 20-1-70)

Grupos	Muestras ^(a)		α -HCH	γ -HCH	Hepta- cloro	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
	Long. cm	Peso g								
1	4,94	49,7	0,001	0,007	0,016	0,002	0,054	0,003	0,020	0,78
2	4,19	29,2	0,003	0,009	0,016	0,002	0,022	0,018	0,008	0,40
3	4,08	22,6	0,004	0,014	0,039	0,002	0,030	0,012	0,008	0,57

(a) La muestra está representada por grupos de 10 ejemplares de los que se anota la longitud media del eje mayor de la concha y el peso total del tejido blanco analizado de cada grupo.

El aldrin se ha detectado a niveles no superiores a 0,001 ppm y el heptacloro-epóxido y op-DDT en cantidades menores de 0,001 ppm o no detectados. El endrin no se detecta.

TABLA 2
Niveles de contaminantes en ppm en mejillones del puerto de Barcelona

Grupos	Muestras ^(a)		α -HCH	γ -HCH	Aldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB	
	Mues- tras	Long. cm								Peso g
1	4-3-68	4,16	29,3	0,023	0,015	0,005	0,045	0,46	0,20	nc ^(b)
2	»	5,30	51,1	0,020	0,110	0,030	0,030	0,20	0,20	nc
3	»	4,49	27,4	0,030	0,020	0,046	0,046	0,46	0,10	nc
4	»	4,88	34,5	0,015	0,020	0,010	0,030	0,20	0,10	nc
5	»	4,76	41,8	0,025	0,010	0,002	0,020	0,20	0,10	nc
1	11-2-70	3,80	17,6	0,015	0,026	0,006	0,075	0,075	0,022	1,50
2	»	4,98	49,6	0,004	0,008	0,002	0,058	0,014	0,005	1,00
3	»	6,20	95,4	0,003	0,007	0,001	0,030	0,014	0,007	0,66

(a) La misma leyenda que en la tabla 1.

(b) Presente pero no calculado

El heptacloro, heptacloro-epóxido, dieldrin y op-DDT, en cantidades menores de 0,001 ppm o no se detectan. El endrin no se detecta.

TABLA 3
Niveles de contaminantes en ppm en mejillones del puerto de Ampolla (delta del Ebro)
(muestreo 12-2-70)

Muestras (a)									
Grupos	Long. cm	Peso g	α -HCH	γ -HCH	Hepta- cloro	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
1	3,04	14,0	0,019	0,043	0,001	0,200		<0,005	1,80
2	4,03	29,6	0,009	0,015	0,001	0,070	0,062	<0,005	0,90
3	4,03	24,0	0,006	0,017	0,001	0,140	0,060	<0,005	1,40

(a) La misma leyenda que en la tabla 1.
El aldrin, dieldrin, heptacloro-epóxido y op-DDT en cantidades menores de 0,001 ppm o no se detectan. El endrin no se detecta.

TABLA 4
Niveles de contaminantes en ppm en mejillones del puerto de Castellón (muestreo 15-2-70)

Muestras (a)									
Grupos	Long. cm	Peso g	α -HCH	γ -HCH	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
1	6,6	96,3	<0,001	0,010	0,030	0,002	0,019	0,009	0,62
2	6,6		<0,001	0,040	0,020	0,001	0,009	0,015	0,60
3	6,5	79,6	<0,001	0,004	0,025	0,001	0,015	0,005	0,62

(a) La misma leyenda que en la tabla 1.
El heptacloro, heptacloro-epóxido, aldrin y op-DDT en cantidades no superiores a 0,001 ppm o no se detectan. El endrin no se detecta.

taminada es la procedente de la ría de Vigo ; las muestras tomadas en Blanes contienen un máximo de 0,002 ppm de dieldrin y las de Barcelona contienen niveles de aldrin comprendidos entre 0,001 y 0,01 y una media de 0,004 ppm. Aparecen niveles de heptacloro comprendidos entre 0,016 y 0,039 ppm en el mejillón de Blanes, pero en las demás zonas de muestreo no se detecta este producto ni su epóxido por encima de 0,001 ppm. Puede concluirse que, en general, la contaminación por cicloclodénicos es muy baja o muy poco significativa, si bien conviene diferenciar las zonas de muestreo atlánticas como las menos contaminadas y en las mediterráneas poner cierta reserva en la zona de Castellón.

Grupo del DDT. Se observan diferencias notables en los niveles residuales de pp'-DDT, pp'-TDE y pp'-DDE. El op-DDT no se detecta más que a muy pequeños niveles. En los mejillones del puerto de Barcelona se encontraron cantidades de pp'-TDE y pp'-DDT con límites mínimo y máximo de 0,2-0,46 y 0,1-0,2 ppm respectivamente, pero en el segundo muestreo realizado dos años después, estos mismos productos se encontraron a niveles de 0,14-0,075 y 0,002-0,022 ppm, es decir, considerando la media para ambos productos en los dos muestreos supone una concentración 10 y 16 veces menor en el segundo. Este notable descenso habría que atribuirlo a dos causas ; la primera a una posible descontaminación y la segunda, que parece ser la más probable, al efecto de reducción producido por algún componente de PCB que interfería en la determinación cuantitativa de pp'-TDE y pp'-DDT. Las mismas consideraciones podrían hacerse a los valores anotados en la tabla 5 para los mejillones de Vigo, si bien aquí los niveles residuales son notablemente inferiores.

Puede resumirse, entonces, que las cifras de contaminación por los residuos de este grupo son significativas en Barcelona y Ampolla, poco significativas en Blanes y Castellón y no significativas en Vigo y Santander y, en general, puede concluirse que las costas muestreadas del Mediterráneo están 10-12 veces más contaminadas que las del Atlántico por residuos de DDT total, tomando como base de deducción los valores de las medias de cada conjunto de resultados y a esta especie como indicadora.

Grupo de los PCB. Se han encontrado componentes de PCB en todas las muestras, de forma más significativa en los mejillones de los puertos de Ampolla (delta del Ebro) y Barcelona, con intervalos de 0,9-1,8 y 0,66-1,5 ppm respectivamente. En los mejillones de Blanes, Castellón y Santander se encontraron residuos de PCB a niveles muy parecidos, que oscilaban entre 0,4 y 0,78 ppm. Los mejillones procedentes de la bahía de Vigo contenían niveles con un intervalo de 0,08 a 0,14 ppm. Comparados estos valores, se deduce que las muestras de Ampolla y Barcelona están diez veces más contaminadas que las de Vigo, y las de

TABLA 5

Niveles de contaminantes en ppm en mejillones de la ría de Vigo

Unidad	Muestras ^(a)		Peso g	α -HCH	γ -HCH	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
	Muestras	Long. cm								
1	10-1-68	8,3	18,8	0,010	0,001	<0,001	0,020	0,040	<0,005	nc ^(b)
2	»	9,0	23,3	0,012	0,008	<0,001	0,020	0,040	0,005	nc
3	»	9,2	40,3	0,010	0,010	<0,001	0,020	0,050	0,100	nc
4	»	8,1	19,2	0,020	0,010	0,003	0,010	0,050	0,100	nc
5	»	8,2	26,1	0,015	0,010	<0,001	0,010	0,050	0,100	nc
6	»	8,0	18,3	0,020	0,015	<0,001	0,020	0,050	0,050	nc
7	»	8,3	23,9	0,010	0,005	(?)0,010	0,020	0,070	0,100	nc
8	»	8,1	26,3	0,010	0,008	<0,001	0,020	0,030	0,040	nc
9	»	9,0	35,7	0,010	0,010	<0,001	0,010	0,020	<0,005	nc
<i>Grupos</i>										
1	10-1-68	7,6	160,2	0,010	0,006	<0,001	0,010	0,030	0,020	nc
2	»	7,5	120,3	0,007	0,010	<0,001	0,010	0,035	0,050	nc
3	»	8,8	161,0	0,005	0,004	<0,001	0,010	0,060	0,030	nc
4	24-1-70	8,9	154,7	<0,001	0,003	<0,001	0,004	0,009	0,005	0,14
5	»	8,3	142,5	<0,001	0,004	nd ^(c)	0,005	0,002	0,007	0,09
6	»	8,0	120,0	0,001	0,002	nd	0,005	0,008	0,005	0,08

(a) Mejillones cultivados. Se analizan individuos y grupos, los dos primeros de 5 individuos y los 4 últimos de 10 individuos. De los pesos totales de grupos se toman partes alícuotas para el análisis.

(b) Presente pero no calculado.

(c) No detectado.

El heptacloro, heptacloro-epóxido y op-DDT no fueron detectados o en cantidades inferiores a 0,001 ppm. El aldrin fue detectado en cantidades muy poco significativas en sólo 4 muestras. El endrin no fue detectado.

Blanes, Castellón y Santander la superan en cinco veces. Por otra parte, los niveles de contaminación por PCB son muy superiores a los encontrados para los insecticidas considerados individualmente y, en la mayor parte de los casos, en su conjunto. Esto se hace más patente en Santander, que por ser una zona litoral muy poco contaminada por insecticidas clorados, sin embargo, lo está por bifenilos policlorados.

Sardina (Sardinia pilchardus). Se prestó atención a los niveles de contaminantes en dos secciones del cuerpo bien diferenciadas con el fin de obtener datos que pudieran significar algún proceso de acumulación selectiva.

Grupo del hexaclorociclohexano. No se aprecian variaciones notables en los niveles de contaminación de cabeza y cuerpo y, en general, puede considerarse que la contaminación por estos productos es muy poco significativa en todas las muestras de cada procedencia, si bien puede observarse que las especies procedentes de Castellón y Vigo contienen niveles de γ -HCH más altos que las de otras zonas de muestreo. La sardina de Santander es la más limpia de estos contaminantes.

Grupo ciclodiénico. El aldrin y endrin no aparecen en las muestras analizadas a excepción de las sardinas de Palamós que contienen trazas de aldrin comprendidas entre 0,001 y 0,008 ppm y una media de 0,002 ppm. Existen niveles significativos de dieldrin en las muestras de Barcelona y Palamós, con intervalos de 0,002-0,140 y 0,002-0,090 ppm respectivamente. En las muestras de Vigo aparece el dieldrin con un intervalo de 0,000-0,016 ppm, representando el nivel máximo una contaminación poco significativa. Las muestras de Castellón y Santander no superan los 0,001 ppm o no están contaminadas.

Grupo del DDT. Apenas aparece contaminación de pp'-DDT en todas las muestras analizadas, encontrándose generalmente niveles inferiores a 0,005 ppm. El pp'-TDE aparece casi siempre a muy bajos niveles, no superiores a una media de 0,020 ppm (Barcelona), y en la mayor parte de los casos inferiores a 0,001 ppm. Sin embargo, el pp'-DDE se presenta en cantidades significativas en Palamós y Barcelona, con intervalos de 0,27-0,56 y 0,20-0,63 ppm respectivamente y muy poco significativas en Castellón (0,08-0,15) y Vigo (0,001-0,019 ppm). En Santander aparece casi siempre a niveles no superiores a 0,001 ppm. No se aprecian diferencias constantes en los niveles de acumulación de cabeza y cuerpo, pero ha de tenerse en cuenta que en este último se han incluido piel, tejido muscular y vísceras.

Grupo de los PCB. La acumulación de estos productos es muy superior a la suma de todos los insecticidas detectados, por lo que, comparativamente, estos últimos representan una contaminación minoritaria. Las muestras de Barcelona y Palamós presentan las mayores concen-

TABLA 6

Niveles de contaminantes en ppm en mejillones de la costa de Santander (cabo Menor) (Muestreo 17-5-70)

Muestras ^(a)		α -HCH	γ -HCH	Aldrin	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
Grupos	Long. cm	Peso g							
1	3,72	12,9	0,003	0,030	0,001	0,002	0,002	0,007	0,74
2	3,83	15,8	0,017	0,040	0,001	0,001	0,009	0,005	0,71
3	3,81	13,5	0,004	0,016	0,001	0,002	0,003	0,005	0,56

(a) La muestra está representada por grupos de 10 ejemplares de los que se anota la longitud media del eje mayor de la concha y el peso total del tejido blanco analizado de cada grupo.

El heptacloro, heptacloro-epóxido y op-DDT no se detectan o en cantidades inferiores a 0,001 ppm. El endrin no se detecta.

TABLA 7

Niveles de contaminantes en ppm en sardina de Palamós (muestreo 20-1-70)

Muestras ^(a)		α -HCH	γ -HCH	Aldrin	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
Grupos	Peso g								
1 H ^(b)	36,0	cabeza	0,009	0,004	0,001	0,002	0,45	<0,001	3,7
		cuerpo	0,015	0,005	0,001	0,020	0,56	<0,001	1,3
2 H	36,3	cabeza	0,002	0,010	0,002	0,050	0,27	0,005	6,9
		cuerpo	0,009	0,005	0,008	0,020	0,53	<0,001	6,3
3 H	36,0	cuerpo	0,014	0,016	0,001	0,090	0,45	<0,001	5,0

(a) Grupos de 8 ejemplares y peso medio de cada ejemplar.

(b) H=hembras.

El endrin no se detecta y el heptacloro, heptacloro-epóxido y op-DDT en cantidades menores de 0,001 ppm o no se detectan.

TABLE 8
Niveles de contaminantes en ppm en sardina de Barcelona (muestreo 11-2-70)

Muestras ^(a)									
Grupos	Peso g	α -HCH	γ -HCH	Aldrin	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
1 M ^(b)	40,7	0,002	0,017	nd ^(c)	0,120	0,58	<0,001	<0,005	6,1
		0,002	0,003	0,001	0,140	0,63	<0,001	0,005	6,2
2 H	48,1	0,009	0,005	nd	0,056	0,38	0,002	<0,005	2,8
		0,002	0,004	nd	0,004	0,54	0,063	nd	5,2
3 M	44,8	0,001	0,005	nd	0,002	0,20	0,035	nd	3,3

(a) Grupos de 8 ejemplares y peso medio de cada ejemplar.

(b) M = macho, H = hembra.

(c) No detectado.

El heptacloro, heptacloro-epóxido y op-DDT no detectados o menores de 0,001 ppm. El endrin no se detecta.

TABLE 9
Niveles de contaminantes en ppm en sardina de Castellón (muestreo 19-6-70)

Muestras ^(a)									
Grupos	Peso g	α -HCH	γ -HCH	Aldrin	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
1	32,0	0,010	0,025	nd ^(b)	0,001	0,14	<0,001	nd	0,90
		0,009	0,020	nd	<0,001	0,15	<0,001	nd	0,70
2	28,8	0,009	0,018	nd	<0,001	0,08	<0,001	nd	0,54
3	29,4	0,002	0,015	nd	<0,001	0,13	<0,001	nd	0,60

(a) Grupos de 8 ejemplares y peso medio de cada ejemplar.

(b) No detectado.

No se detectan el heptacloro, heptacloro-epóxido, endrin y op-DDT.

TABLA 10

Niveles de contaminantes en ppm en sardina de Vigo (muestreo 25.1-70)

Muestras ^(a)		α -HCH	γ -HCH	Aldrin	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
Grupos	Peso g								
1 M ^(b)	cabeza	0,008	0,042	nd ^(c)	<0,001	0,07	0,002	<0,0005	0,28
	cuerpo	0,006	0,018	nd	nd	0,07	0,019	0,007	0,38
2 H	cabeza	0,009	0,006	nd	0,016	0,06	0,002	0,005	0,34
	cuerpo	0,065(?)	0,190(?)	nd	0,014	0,10	0,001	<0,0005	0,26

(a) Grupos de 8 ejemplares y peso medio de cada ejemplar.

(b) M=macho, H=hembra.

(c) No detectado.

Tampoco se detectan el heptacloro, heptacloro-epóxido, endrin y op-DDT.

TABLA 11

Niveles de contaminantes en ppm en sardinas de Santander (muestreo 1-7-70)

Muestras ^(a)		α -HCH	γ -HCH	Aldrin	Dieldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT	PCB
Grupos	Peso g								
1	85,3	cabeza	0,002	0,003	nd ^(b)	<0,001	0,002	<0,001	0,69
		cuerpo	0,002	0,003	nd	<0,001	0,001	<0,001	0,50
2	86,0	cabeza	0,002	0,002	nd	<0,001	0,001	nd	0,21
		cuerpo	0,001	0,002	nd	nd	0,001	nd	nd ^(c)
3	82,8	cuerpo	0,001	0,001	nd	nd	0,001	nd	0,21

(a) Grupos de 8 ejemplares y peso medio de cada ejemplar.

(b) No detectado.

(c) Presente pero no calculado.

No se detectan el heptacloro, heptacloro-epóxido, endrin y op-DDT.

traciones, con intervalos de 2,8-6,2 y 1,3-6,9 ppm y medias de 4,72 y 4,64 ppm respectivamente. Las de Castellón, Santander y Vigo con intervalos de 0,54-0,90, 0,21-0,69 y 0,26-0,38 y medias de 0,68, 0,40 y 0,34 ppm. Es interesante señalar que siendo la sardina de Santander una especie casi limpia de residuos de insecticidas clorados (la suma de todos ellos puede considerarse no superior a 0,01 ppm) presenta, sin embargo, niveles de PCB francamente significativos.

Mielga (Squalus acanthias y S. blainvillei). En las tablas 12 y 13 se anotan los valores de contaminación encontrados en las dos especies muestreadas en el Mediterráneo y Atlántico. Se observa, en general, que la especie mediterránea acumula más contaminantes, existiendo diferencias notables según clase de residuos.

Grupo del hexaclorociclohexano. La contaminación por α -HCH y γ -HCH es generalmente muy baja, observándose cantidades inferiores a 0,001 ppm del primero y un intervalo de 0,000-0,11 ppm para el segundo en tejido muscular de la especie mediterránea, mientras que en la atlántica se aprecia un intervalo de $< 0,001$ -0,007 ppm para ambos productos en el mismo tejido. La acumulación debe considerarse también poco significativa en hígado y riñón.

Grupo ciclodiénico. No se aprecia la presencia de endrin en ninguna de las muestras y el dieldrin se detecta sólo en forma de trazas no significativas en hígado y músculo, pero en una de las hembras grávidas de la zona atlántica se ha encontrado aldrin y dieldrin en huevos y embriones en cantidades totales de 0,110 y 0,084 ppm respectivamente, que refleja un estado de contaminación que se transmite a la descendencia. El aldrin se encuentra en tejido muscular a niveles no superiores a 0,001 ppm en la especie mediterránea y máximos de 0,024 en la especie atlántica. Se observa una superior acumulación de aldrin en el hígado de esta última, en un intervalo de concentraciones de 0,014-0,390 y una media de 0,16 ppm. Se deduce de las medias calculadas que, en general, la especie atlántica está contaminada unas 5-6 veces más que la mediterránea por este grupo de productos.

Grupo del DDT. Se encuentran niveles de contaminación más significativos de los productos de este grupo y acumulaciones notables en el hígado. El pp'-DDT existe en huevo y embrión a niveles de 1,09 y 0,25 ppm respectivamente de la hembra grávida capturada en la zona atlántica de Vigo. Este mismo insecticida se encuentra en tejido muscular e hígado en intervalos de 0,2-0,4 (media 0,3) y 1,02-8,5 (media 4,8) respectivamente en la especie mediterránea, y en la atlántica estos niveles son de $< 0,005$ -0,05 y 0,26-2,10 (media 1,15 ppm). Los intervalos de pp'-TDE y pp'-DDE son de 0,32-0,38 (media 0,35) y 0,24-0,47 (media 0,32) respectivamente en tejido muscular y 0,23-3,40 (media 1,9) y

TABLA 12
Niveles de contaminantes en ppm en tejidos y órganos de mielga de Barcelona (muestreo 18-1-68)

Número y sexo	Edad años	Long. cm	Peso g	Sub- muestra	α -HCH	γ -HCH	Aldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT
1 H ^(a)	3	53	590	músculo	<0,001	0,009	<0,001	0,29	0,32	0,40
2 H	3	53	588	músculo higado	nd ^(b) 0,031	nd 0,110	nd 0,052	0,47 0,67	0,38 0,22	1,02
3 M	3	60	735	músculo higado	<0,001 <0,001	0,006 0,001	0,001 0,006	0,24 6,20	0,32 3,40	0,20 8,50
4 M	3	56	642	músculo mígado riñón ^(c)	<0,001 <0,001 0,006	nd 0,001 0,015	<0,001 0,001 0,010	0,28 4,20 0,07	0,38 2,16 0,08	0,31 5,04 0,10

(a) H = hembra, M = macho.

(b) No detectado.

(c) Los riñones de los 4 ejemplares forman una sub-muestra común.

El heptacloro, heptacloro-epóxido, dieldrin y op-DDT se detectan a niveles inferiores a 0,001 ppm o no se detectan. El endrin no se detecta en ningún caso. Los PCB se detectan en cantidades significativas pero no pudieron ser calculados.

TABLA 13
Niveles de contaminantes en ppm en tejidos yórganos de mielga de Vigo (muestreo 26-1-68)

Número y sexo	Edad años	Long. cm	Peso g	Sub- muestra	α -HCH	γ -HCH	Aldrin	pp'-DDE	pp'-TDE	pp'-DDT
1 H ^(a)	5	61	1090	músculo hígado	0,004 0,003	0,001 0,003	0,007 0,390	0,005 0,690	0,04 0,47	0,05 0,92
2 H	5	64	1870	músculo hígado huevo embrión	0,007 0,035 0,024 0,019	<0,001 0,001 0,012 0,036	<0,001 0,300 0,100 0,056	nd ^(b) 0,410 0,220 0,110	0,01 0,33 0,15 0,08	0,005 0,67 1,09 0,25
3 H	4	55	770	músculo hígado	0,006 0,001	0,003 0,110	0,001 0,014	nd 1,500	0,01 0,34	0,005 1,80
4 H	4	54	769	músculo hígado	<0,001 <0,001	0,007 0,014	0,024 0,025	nd 1,200	nd 0,49	<0,005 2,10
5 M	5	56	920	músculo hígado riñón ^(c)	0,001 0,013 0,010	0,007 0,012 0,022	0,024 0,064 0,006	nd 0,250 0,030	nd 0,10 0,03	<0,005 0,26 0,17

(a) H=hembra, M=macho.

(b) No detectado.

(c) Los riñones de los 5 ejemplares forman una sub-muestra común.

El op-DDT, heptacloro y heptacloro-époído se detectan a niveles muy bajos y no se calculan.
El dieldrin se detecta en cantidades aproximadas a 0,001 ppm, excepto que en huevo y embrión del ejemplar 2 H se encuentran 0,010 y 0,028 ppm, respectivamente El endrin no se detecta. Los PCB se detectan en cantidades significativas pero no pudieron ser calculados.

0,67-6,20 (media 3,66) en hígado de la especie mediterránea. En la especie atlántica estos mismos productos figuran con los siguientes intervalos y medias: tejido muscular 0,0-0,4 (0,01) y 0,0-0,005; hígado 0,1-0,49 (0,34) y 0,25-1,5 (0,8). En el conjunto de riñones se encuentra el pp'-DDT, pp'-TDE y pp'-DDE a niveles de 0,1, 0,08 y 0,07 ppm en la especie mediterránea y 0,17, 0,03 y 0,03 ppm en la atlántica. De la confrontación de las sumas de los valores medios se obtiene la conclusión de que la especie mediterránea está contaminada por estos productos unas veinte veces más que la atlántica, habida cuenta que en ésta las cifras de contaminación son poco significativas en tejido muscular, y que la concentración en el hígado es superior en unas 100 veces con respecto al tejido muscular en la especie atlántica.

Cabe indicar que los PCB se han detectado de forma significativa en todos los ejemplares analizados pero no pudieron ser calculados, si bien se han deducido sus aportaciones por solapamiento con algunos de los insecticidas de los grupos anteriormente mencionados.

CONCLUSIONES

En la tabla 14 se hace un resumen de los niveles más significativos por grupos de contaminantes, que por separado fueron anotados en su detalle en las tablas 1 a 13. Se observa que los residuos de insecticidas órgano-clorados presentan, aparentemente, valores poco importantes al relacionar cada uno de ellos con la escala de toxicidades para mamíferos. Es importante destacar, no obstante, que los niveles de PCB superan a todos los demás contaminantes anotados, por lo que la contaminación por estos productos adquiere un nuevo significado en la contaminación del medio ambiente.

Queda demostrado que la contaminación por residuos órgano-clorados está muy extendida a bajos niveles, y cabe considerar que si sus efectos sobre la salud humana son imprevisibles, no parece suceder lo mismo en la fauna marina, de la que algunas especies pueden estar ya pasando por un esfuerzo de supervivencia, a tenor de los efectos observados en la experimentación controlada de laboratorio. Sin embargo, a pesar de los numerosos datos ya disponibles, no existe aún un criterio común que permita relacionar causa y efecto de forma cuantitativa, debido a que cada especie responde de modo diferente a un mismo producto y demás factores que concurren en el modo de acción. Por otra parte, resulta problemático trasladar cuantitativamente el efecto observado al medio natural, en donde la acción conjunta puede desarrollarse de modo diferente.

La actividad de los insecticidas órgano-clorados sobre las especies

TABLE 14. — Niveles medios e intervalos de contaminación más significativa que se obtienen de los valores más representativos de las tablas I a 13, expresados en ppm sobre el peso de tejido fresco (muestreos 1970)

Zona lítor.	HCH ($\alpha + \gamma$) ^(b)	Aldrin	Dieldrin	DDT _T ^(c)	PCB
Blanes mej.	0,012 (0,008-0,018)	<0,001 (nd-<0,001)	0,002 (0,002-0,002)	0,055 (0,040-0,077)	0,58 (0,40-0,78)
Barcelona mej.	0,020 (0,010-0,041)	0,003 (0,001-0,006)	<0,001 (nd-<0,001)	0,100 (0,046-0,172)	1,05 (0,66-1,50)
Ampolla mej.	0,036 (0,028-0,062)	<0,001 (nd-<0,001)	<0,001 (nd-<0,001)	0,180 (0,137-0,205)	1,36 (0,90-1,80)
Castellón mej.	0,020 (0,004-0,041)	0,025 (0,020-0,030)	0,025 (0,020-0,030)	0,025 (0,021-0,030)	0,61 (0,60-0,62)
Vigo mej.	0,003 (0,003-0,004)	<0,001 (nd-<0,001)	<0,001 (nd-<0,001)	0,017 (0,014-0,020)	0,10 (0,08-0,14)
Santander mej.	0,036 (0,020-0,057)	0,001 (0,001-0,001)	0,001 (0,001-0,001)	0,012 (0,010-0,015)	0,67 (0,56-0,74)
Palamós sar.	0,017 (0,012-0,030)	0,002 (0,001-0,008)	0,036 (0,002-0,090)	0,450 (0,270-0,560)	4,64 (1,30-6,90)
Barcelona sar.	0,009 (0,004-0,019)	<0,001 (nd-<0,001)	0,064 (0,002-0,140)	0,480 (0,230-0,630)	4,72 (2,80-6,20)
Castellón sar.	0,027 (0,017-0,035)	nd	<0,001 (nd-<0,001)	0,011 (0,080-0,150)	0,68 (0,54-0,90)
Vigo sar.	0,029 (0,015-0,050)	nd	0,007 (nd-0,016)	0,084 (0,067-0,101)	0,34 (0,26-0,38)
Santander sar.	0,004 (0,002-0,005)	nd	<0,001 (nd-<0,001)	<0,005 (nd-<0,001)	0,40 (0,21-0,69)
Barcelona ^(a) mie. M	0,004 (nd-0,010)	<0,001 (nd-<0,001)	<0,001	0,900 (0,760-1,010)	nc ^(e)
Barcelona ^(a) mie. H	0,047 (<0,001-0,141)	0,029 (0,006-0,052)	<0,001	10,470 (1,910-18,10)	nc
Vigo ^(a) mie. M	0,007 (0,005-0,009)	0,011 (0,001-0,024)	<0,001	2,310 (nd-0,095)	nc
Vigo ^(a) mie. H	0,038 (0,003-0,111)	0,158 (0,014-0,390)	0,001	2,310 (0,610-3,790)	nc

(a) M=muestras: mej.=tejido blando de mejillón; sar.=sardina total (cabeza y cuerpo); mie. M=tejido muscular de mielga, mie. H=bigado de mielga.

(b) Suma de los isómeros α y γ .

(c) DDT_T=total de p,p'-TDE+pp'DDE+pp'+pp'DDT.

(e) Existe en cantidades significativas pero no pudo calcularse.

acuáticas ha puesto de manifiesto que, en general, su toxicidad es muy superior a la de los insecticidas fosforados, carbamatos y herbicidas, pudiendo considerarse a algunos de aquéllos como venenos específicos de peces (el endrin es unas 150 veces más tóxico que el malation y 4000 veces más tóxico que el sevin para la trucha arco iris). Una idea de la magnitud tóxica de los insecticidas clorados sobre peces queda reflejada en la escala de toxicidades dada por TARZWELL (1963), en la que la concentración en ppb (partes por mil millones) en agua capaz de matar el 50% de una población de trucha (arco iris) y carpa dorada, en 96 horas de exposición, viene ordenada de la forma siguiente: endrin 0,6 y 1,9 respectivamente, toxafeno 8,4 y 56, dieldrin 10 y 37, aldrin 17,7 y 28, DDT 42 y 27, heptacloro 19 y 230, clordano 44 y 82, metoxicloro 62 y 56, lindano (γ -HCH) 38 y 152. Los más tóxicos para estas dos especies son el endrin y toxafeno, comparativamente 70 veces y 5 veces más activos, respectivamente, que el DDT.

Algunas especies de moluscos pueden ser afectadas seriamente por concentraciones de 0,1 ppb de residuos de insecticidas clorados en el agua de su entorno. Algunos compuestos inciden notablemente en el desarrollo del embrión. Las ostras y almejas son especialmente sensibles en estado larvario. DAVIS (1961) ha observado que una concentración de 0,05 ppm de DDT es capaz de producir una mortalidad del 90% de larvas de ostras y aún impedir el crecimiento de las que han sobrevivido. Sin embargo, anota este autor que la presencia de 5 ppm de lindano favorecía el crecimiento de larvas de almeja, probablemente por eliminación de especies parasitarias. BUTLER *et al.* (1964) informan que el crecimiento de ostras jóvenes queda impedido por la presencia en el medio de 0,01 ppm de endrin y clordano, 0,1 ppm de aldrin, dieldrin, DDT y toxafeno y 1 ppm de TDE. Siguiendo a BUTLER conocemos que la presencia de insecticidas clorados en un intervalo de concentraciones de 0,007-0,05 ppm durante un período de 96 horas, se produce una inhibición del 50% en el crecimiento de ostras. Estas mismas ostras recuperaban su desarrollo normal después de estar 2-4 semanas en un medio no contaminado.

La presencia de residuos de insecticidas clorados afecta del mismo modo a la reproducción de peces. Algunas especies pueden reproducirse en medios contaminados con cantidades subletales de DDT, pero los alevines se mueren después de algunas horas o días. El endrin es particularmente tóxico pues es suficiente la presencia en el agua de 0,0005 ppm para impedir completamente su reproducción (MOUNT, 1962). BERNICK *et al.* (1960) observaron que en algunos lagos contaminados con DDT se producían anomalías en la reproducción de truchas y sobre todo en el desarrollo de los alevines recién nacidos. La causa fue atribuida a la acumulación de residuos de DDT en los huevos, en los que se apreciaban concentraciones significativas, con mínimos de 2,9 ppm. Debe

ser señalado que la mayor parte de la labor experimental sobre la reproducción de peces fue realizada sobre especies fluviales, y apenas si existen datos sobre peces marinos. Muchos autores afirman, sin embargo, que cada especie se comporta de modo diferente en medios de niveles de contaminación análogos, por lo que resulta problemático trasladar datos de unas especies a otras. La media por nosotros encontrada en huevos de mielga atlántica fue de 1,09 ppm d pp'-DDT y 1,46 ppm de DDT total, y de 0,1 y 0,01 ppm de aldrin y dieldrin respectivamente, y en el embrión estos últimos se traducían en cantidades de 0,056 y 0,028 ppm, lo que revela una transmisión de los efectos residuales a la descendencia que, lógicamente, pueden ejercer algún efecto en el desarrollo de la especie.

Los crustáceos son muy sensibles en medios en los que existen cantidades subletales de insecticidas clorados. Es interesante citar a este respecto que BUTLER y SPRINGER (1964) encontraron que concentraciones de 0,3 a 0,4 ppb de heptacloro, endrin o lindano en el agua matan o paralizan el 50 % de poblaciones adultas de especies comerciales de camarones en 48 horas, y efectos similares fueron producidos por concentraciones de 1,5 ppb de clordano, toxafeno y DDT. Por otra parte, el DDT en concentraciones de 0,5 ppm puede eliminar el 50 % de una población de cangrejos, y las larvas de éstos mueren en su totalidad después de estar 72 horas en un medio que contiene 5 ppb de dicho producto. Efectos análogos sobre larvas fueron producidos por concentraciones de 10 ppb de endrin y baytex y 50 a 100 ppb de toxafeno y sevin.

Puede resumirse que los efectos de la intoxicación aguda en peces producida por residuos de insecticidas clorados se traduce en inestabilidad, dificultad respiratoria, lentitud de movimientos y en algunos casos la muerte, mientras que la intoxicación crónica motivada por la presencia de dosis subletales conduce a una variedad de efectos, entre otros, la acumulación de residuos en los tejidos, sobre todo grasos, lesiones hepáticas y renales, daños en las branquias, inhibición en la reproducción, respuesta lenta a los estímulos externos, por lo que pueden ser fácilmente depredados, pérdida de apetito, crecimiento retardado, disminución de la resistencia a las enfermedades, inactivación de la colinesterasa, mayor consumo de oxígeno, cambios en la composición de la sangre, modificación del metabolismo salino y la necesidad anormal de aguas más calientes.

Por lo que respecta a los bifenilos policlorados (PCB) se ha puesto de manifiesto que su toxicidad para las especies del medio ecológico varía de acuerdo con el proceso de fabricación de las mezclas industriales, y, en general, aumenta con el contenido de cloro. Se ha comprobado que los PCB con 60 % de cloro presentan distinta actividad tóxica según su procedencia, así los productos industriales Phenochlor DP6 (Francia) y Clophen A60 (Alemania) son más tóxicos que el Arochlor 1260 (USA),

debido fundamentalmente a la presencia en ellos de componentes minoritarios de policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos de gran incidencia tóxica. Los efectos biológicos se caracterizan por la manifestación de necrosis hepática y cloracné en mamíferos, la primera producida por una inducción masiva de enzimas hidroxilantes, y en aves se manifiestan cuadros clínicos caracterizados por edemas, atrofia del bazo y excreción de grandes cantidades de porfirinas, así como interferencias en los procesos de reproducción.

Las especies marinas son afectadas por la presencia de cantidades subletales residuales de PCB en el agua. Los crustáceos son muy sensibles a bajas concentraciones de estos residuos; por ejemplo, una población de camarones en presencia de 100 ppb de Arochlor 1254 (54 % de cloro), durante 48 horas en un flujo de agua de mar, se muere en su totalidad. En los ejemplares muertos se encontró en su tejido una concentración de 3,9 ppm de PCB. Si la concentración en el agua se rebajaba a 10 ppb no se producía muerte alguna y en los tejidos se detectaba un nivel de 1,3 ppm. Sin embargo, cuando una población de camarones jóvenes se sometía a una concentración de 5 ppb durante 20 días, el 72 % de la población se moría, y en los tejidos de los ejemplares muertos se concentraban 16 ppm de PCB (DUKE *et al.*, 1970). La acumulación en tejidos es notablemente alta como puede deducirse de la relación de concentraciones de agua/tejido, y a este respecto cabe señalar que SANDERS & CHANDLER (1972) observaron que una especie de cangrejo concentraba unas 27 500 veces el nivel de PCB existente en el agua, después de permanecer 14 días en un medio contaminado con 1,6 ppb de Arochlor 1254; la acumulación en un tejido se elevó a 44 ppm de PCB. Los residuos de PCB acumulados en su cuerpo se eliminan muy lentamente, pues se observó que después de permanecer siete días en aguas descontaminadas, los ejemplares que contenían 23 ppm de PCB pasaban a 22 ppm y después de cuatro semanas todavía se detectaban 11 ppm.

Los moluscos son también afectados por la presencia de PCB en el medio acuático, DUKE *et al.* (1970) observaron que las ostras detienen completamente el crecimiento de la concha después de estar 96 horas en un medio que contiene 100 ppb de Arochlor 1254. Con una dosis de 10 ppb el crecimiento de la concha se reducía en un 40 % y aparecía una acumulación de 33 ppm de PCB en su tejido. Estos resultados sugieren que los PCB penetran fácilmente en el cuerpo a través de la concha de crustáceos y moluscos y que no sólo son adquiridos por vía alimenticia.

La acumulación de los distintos residuos órgano-clorados por las especies aquí estudiadas no parece que revistan significados biológicos considerables, pero debe tenerse en cuenta que se ha operado con especies vivas que, aparentemente, mostraban un estado saludable, y en ningún caso se ha procedido con especies muertas. Los intervalos residuales en-

contrados en los niveles tróficos muestreados reflejan que existe un estado permanente de contaminación a muy bajas concentraciones y de diverso grado, en las distintas zonas litorales nacionales, siendo las mediterráneas las más contaminadas, con índices de contaminación de cinco a veinte veces superiores. Parece probable que algunas especies de moluscos, crustáceos y peces de nuestro litoral están sufriendo algún cambio biológico irreversible, a tenor de los niveles de carga residual encontrados, y que, según BUTLER (1968), aún a bajos niveles residuales parece evidente que se está produciendo un retroceso a largo plazo en la producción marina.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Instituto de Investigaciones Pesqueras de Barcelona y sus delegaciones en Castellón y Vigo, y al Instituto Español de Oceanografía de Santander su colaboración en la toma de muestras, así como a todas aquellas personas que anónimamente contribuyeron a la realización de este trabajo.

SUMMARY

ENVIRONMENT CONTAMINATION BY ORGANOCHELORINE PESTICIDES. VI. INSECTICIDE AND PCB RESIDUES IN MARINE SPECIES, ECOLOGICAL SIGNIFICANCE AND THEIR RELATION WITH NATIONAL LITTORAL CONTAMINATION. — Residue levels were determined in tissues and organs of mussels (*Mytilus edulis*), sardine (*Sardinia pilchardus*), and dogfish (*Squalus acanthias* and *S. Blainvilliei*) from various national coastal areas. In mussel sampled in the Mediterranean coast were found ranges of hexachlorocyclohexane (α , γ) of 0.012-0.036 ppm on the base of the weight of the fresh soft tissue, and in those from the Atlantic coast the range was 0.003-0.036 ppm. The ranges of cyclodienics (aldrin, dieldrin) were < 0.001-0.025 ppm in the mediterranean species and < 0.001-0.001 ppm in the atlantic species. Total DDT ranges (pp'-DDE, pp'-TDE, pp'-DDT) were 0.025-0.18 ppm (Mediterranean) and 0.012-0.017 ppm (Atlantic) PCBs were found at ranges of 0.58-1.36 ppm (Mediterranean), and 0.1-0.67 ppm (Atlantic).

The range of hexachlorocyclohexanes, cyclodienics, total DDT and PCBs in sardine and dogfish were found as follows: sardine, sampled in Mediterranean areas 0.009-0.027, < 0.001-0.064, 0.011-0.48, and 0.68-4.72 ppm respectively, sampled in Atlantic areas 0.004-0.029, < 0.001-0.007, < 0.005-0.084 and 0.34-0.40 ppm respectively; dogfish: Mediterranean nd-0.01, nd-< 0.001, 0.76-1.01 and nc in muscle tissue, and 0.001-0.141, 0.006-0.052, 1.91-18.1 and nc respectively in liver (nd=non detected, nc=present but not calculated), Atlantic 0.005-0.009, 0.001-0.024, nd-0.095 and nc in muscle tissue, and 0.003-0.111, 0.014-0.39, 0.61-3.79 and nc in liver.

The levels of contamination are generally not very significative but it is observed that the mediterranean species show index of contamination from five to twenty times higher than the atlantic species, according to rank of pesticide residues and areas of sampling. The highest levels were shown by the PCBs residues that overcome the insecticide residues altogether, and it is concluded that the range of residues in the trofic levels sampled show a permanent occurrence of very low levels of pullutants in the marine environment of probable incidence on some sector of the marine biology.

BIBLIOGRAFÍA

- BALUJA, G., M. DABRIO, M.^a E. PEREIRO, J. M. FRANCO & M. A. MURADO. — 1969a. Contaminación del medio por plaguicidas organoclorados. I. Métodos de determinación residual de insecticidas y metabolitos en una muestra controlada. *Agroquim. Tecnol. Aliment.*, 9 (1): 137-144.
- BALUJA, G., M. DABRIO, J. M. FRANCO, M. A. MURADO & M.^a E. PEREIRO. — 1969b. Contaminación del medio por plaguicidas organoclorados. II. Determinación de residuos de insecticidas en una muestra de aceite de hígado de bacalao. *Ibid.*, 9 (2): 266-275.
- BALUJA, G. — 1969c. Métodos para la extracción y purificación de residuos de plaguicidas y metabolitos para la determinación múltiple por cromatografía gas-líquido. I. Plaguicidas de naturaleza no iónica. *Ibid.*, 9 (3): 377-387.
- BALUJA, G., J. M. FRANCO, M. A. MURADO & M.^a E. PEREIRO. — 1969d. Contaminación del medio por plaguicidas organoclorados. III. Residuos de insecticidas y metabolitos en huevos de gallinas sometidas a dietas dosificadas con una mezcla de insecticidas. *Ibid.*, 9 (4): 578-585.
- BALUJA, G. — 1969e. Métodos para la extracción y purificación de residuos de plaguicidas y metabolitos para la determinación múltiple por cromatografía gas-líquido. II. Plaguicidas ionizables, interferencias. *Ibid.*, 9 (4): 536-545.
- BALUJA, G., J. M. FRANCO, M. A. MURADO & M.^a E. PEREIRO. — 1970. Contaminación del medio por plaguicidas organoclorados. IV. Bifenilos policlorados y su interferencia en la detección de insecticidas clorados por cromatografía gas-líquido. *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* LXVI (2): 157-166.
- BALUJA, G. & J. M. FRANCO. — 1971a. Influencia de algunas mezclas de fases de polaridad media en la detección múltiple y en la degradación térmica de insecticidas organoclorados por cromatografía gas-líquido. *Agroquim. Tecnol. Aliment.*, 11 (1): 152-160.
- BALUJA, G., S. CASTRO, J. M. FRANCO & M. A. MURADO. — 1971b. Aportación al problema de la identificación y determinación cuantitativa de insecticidas y bifenilos policlorados que se interfieren mutuamente en la cromatografía gas-líquido. *Ibid.*, 11 (2): 260-266.
- BALUJA, G. & J. M. FRANCO. — 1972. Thermal decomposition of labile chlorinated pesticides and efficiency of mixed stationary phases in gas-liquid chromatography analysis. *Fate of Pesticides in Environment*. Proceed. 2nd Intern. IUPAC Congr. Pest. Chem., vol. 6. A. S. Tahori Ed.; Ed. Gordon & Breach Publ., 571 pp. (263-271).
- BURDICK, G. E., H. J. DEAN & E. J. HARRIS. — 1960. Effect of sevin upon aquatic environment. *N. Y. Fish Game J.*, 7: 14-25.
- BURDICK, G. E. — 1964. The accumulation of DDT in lake trout and the effect on reproduction. *Trans. Amer. Fish. Soc.*, 93 (2): 127.
- BUTLER, P. A. & SPRINGER, P. F. — 1964. *Trans. 28th N. Am. Wildlife Natural Resources Conf.*, pp. 387-390.
- LOOSANOFF, V. L. — 1965. *Research in Pesticides*, Academic Press, 380 pp. (135-145).
- BUTLER, P. A. — 1968. Pesticides in the Estuary. *Proceed. of the marsh and estuary management Symposium*, Louisiana State University, 1967. Ed John D. Newsom, 252 pp. (120-124).
- DAVIS, H. C. — 1961. *Commercial Fisheries Rev.*, 23: 8-22.
- DE FAUBERT MAUNDER, M. J., H. EGAN, E. V. CODLY, E. W. HAMMOND, J. ROBURN & J. THOMPSON. — 1964. Clean-up of animal fats and dairy products for the analysis of chlorinated pesticide residues. *Analyst*, 89: 168-174.
- DUKE, T. W., J. I. LOWE & A. J. WILSON, JR. — 1970. A polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) in the water, sediment and Biota of Escambia Bay, Florida. *Bull. Environm. Contm. & Toxicol.*, 5: 171-180.
- HOLDEN, A. V. & K. MARSDEN. — 1967. Organochlorine pesticides in seals and porpoises. *Nature*, 216: 1274-1276.

- HOLDEN, A. V. — 1970. International cooperative study of organochlorine pesticide residues in terrestrial and aquatic wild-life, 1967-1968. *Pesticides Monitoring J.*, 4 (3): 117-135.
- HOLMES, D. C., J. H. SIMMONS & J. O'G. TATTON. — 1967. Chlorinated hydrocarbons in British wildlife, *Nature*, 216: 227-229.
- JENSEN, S., NUCCI, B. & WIDMARK, G. — 1969a. Study of analysis of PCBs. *Sweden Report to the OECD/TNO Meeting on Occurrence and Significance of Pesticide Residues in the Environment*. De Guldenberg/Helvoirt, Holanda (Comunicación restringida).
- JENSEN, S., A. G. JOHNELS, M. OLSON & G. OTTERLIND. — 1969b. DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. *Nature*, 224: 247-250.
- KOEMAN, J. H., M. C. ten NOEVER de BRAUW & R. H. de VOS. — 1969. Chlorinated biphenyls in fish, mussels and birds from the River Rhine and the Netherlands coastal area. *Nature*, 221: 1126-1128.
- KOEMAN, J. H., A. A. G. OSKAMP, J. VEEN, E. BROWVER, J. ROUTH, P. ZWART, E. v. d. BROEK & H. v. GENDEREN. — 1967. Insecticides as a factor in the mortality of the sandwich tern. (*Sterna sandvicensis*.) *Meded. Regksfac. Landbou-wetensch. Gent*, 32: 841-854.
- MOUNT, D. I. — 1962. Chronic effects of endrin on bluntnose minnows and guppies. *U. S. Bureau of Sport Fisheries and Wildlife, Research Report*, 58. 38 pp.
- ONLEY, J. H. & P. A. MILLS. — 1962. *J. Ass. Off. Agr. Chemists*, 45: 983-987.
- ONLEY, J. H. & P. F. BERTUZZI. — 1966. Rapid extraction procedure for chlorinated pesticide residues in raw animal tissues and fat and meat products. *J. Ass. Off. Agr. Chemists*, 49 (2): 370-374.
- REYNOLDS, L. M. — 1969. Polychlorobiphenyls (PCBs) and their interference with pesticide residue analysis. *Bull. Environm. Contamin. & Toxicol.*, 4: 128-143.
- 1971. Pesticide residue analysis in the presence of polychlorobiphenyls (PCBs). *Residue Reviews*, 34: 27-57.
- SANDERS, H. O. & J. H. CHANDLER. — 1972. Biological magnification of a polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) from water by aquatic invertebrates. *Bull. Environm. Contamin. & Toxicol.*, 7: 257-263.
- TARZWELL, C. M. — 1963. *Pesticides. Their Use and Effect*. N. Y. State Legislative Symposium, Albany, New York. Ed. G. A. Swanson, p. 30.