

## RESIDUOS DE INSECTICIDAS ORGANOCLORADOS EN CERNÍCALO COMÚN (*FALCO TINNUNCULUS*) DE LA REGIÓN DE MURCIA.

Residues of organochlorine insecticides in European kestrels (*Falco tinnunculus*) from Murcia Region.

**María-Mojica, P.<sup>1</sup>; Jiménez, P.<sup>2</sup>; Barba, A.<sup>3</sup>; Navas, I.<sup>1</sup>; García Fernández, A.J.<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Área de Toxicología, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia. E-mail: ajgf@um.es

<sup>2</sup> Centro de Recuperación de Fauna Silvestre “El Valle”. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, 30071, Murcia.

<sup>3</sup> Química y Acción de Plaguicidas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia.

\*A quien dirigir correspondencia

Dirección para correspondencia: Dr. Antonio J. García Fernández. Departamento de Ciencias Sociosanitarias, Área de Toxicología, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia. Tel 968-367021; Fax 968-364147; E-mail ajgf@um.es

### RESUMEN

La Región de Murcia es una zona eminentemente agrícola donde el uso de plaguicidas, incluyendo los organoclorados, ha sido y es aún muy intenso. El uso de la mayoría de los insecticidas organoclorados ha sido restringido o prohibido, sin embargo, su alta persistencia en el medio ambiente y su capacidad de bioacumulación justifican aún su presencia en los seres vivos. El uso de aves silvestres como biomonitores de la contaminación ambiental se ha extendido en los últimos años, destacando las rapaces por la trascendencia que exposiciones a estos compuestos pueden tener sobre su éxito reproductivo. Para este trabajo hemos elegido al cernícalo vulgar (*Falco tinnunculus*) como especie biomonitora por varias razones: por su situación en las partes altas de la cadena trófica; porque en su alimentación forman parte importante los insectos y otros invertebrados, objeto diana del uso de estos productos; por su relativa abundancia con respecto a otras rapaces en la Región de Murcia; porque la mayoría de cernícalos que residen en la Región de Murcia lo hacen durante todo el año; y por su posible utilidad como indicador del grado de exposición del cernícalo primilla (*Falco naumanni*), especie en regresión en la Península Ibérica. Se han estudiado los niveles de residuos de un total de 15 compuestos organoclorados en tejidos (hígado, encéfalo y grasa) de 29 cernícalos vulgares. Casi todos los cernícalos

muestreados presentaron en los tres tejidos analizados residuos de *p,p'*-DDE, endrín,  $\delta$ -HCH y heptacloro; y un alto porcentaje presentó residuos de lindano ( $\approx$  50%) y endosulfán ( $\approx$  60%). La presencia de residuos de  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, aldrín, dieldrín, heptacloro epóxido, *p,p'*-DDT y *p,p'*-DDD fue muy baja (< 20%). Las concentraciones más altas correspondieron al *p,p'*-DDE (concentración media total= 0.95 mg/kg), seguido del endrín (concentración media total=0.3 mg/kg) y del  $\delta$ -HCH (concentración media de 0.12 mg/kg). Las concentraciones medias totales del resto de organoclorados fueron inferiores a 0.1 mg/kg. Los resultados revelaron una baja exposición a este tipo de compuestos probablemente como resultado de la aplicación de plaguicidas alternativos tras las prohibiciones de uso de los organoclorados en la década de los 80 con la consiguiente disminución de los niveles de éstos en el medio ambiente. Se ha observado un aumento de las concentraciones con la edad.

**Palabras clave:** Insecticidas organoclorados, cernícalo vulgar, *Falco tinnunculus*, residuos en tejidos, contaminación ambiental.

## ABSTRACT

Murcia Region (Southeastern Spain) is a mainly agricultural zone where the use of pesticides, including organochlorine insecticides, has been and it is still very intense. The use of most of organochlorine insecticides has been restricted or banned, however they are detected in all living beings due to their persistence in the environment and their potential for biological accumulation. The use of wild birds as biomonitoring units of the environmental pollution is very extended, mainly the studies that use raptors by the importance of these exposures on the reproductive function. We chosen European kestrel (*Falco tinnunculus*) as biomonitoring species for several reasons: their position in the upper of food chain; because insects and other invertebrates are important in its diet; because of their relative abundance with respect to other raptors in Murcia; and because this species is useful as indicator of Lesser kestrels (*Falco naummani*) which is in regression in Spain. In the present study we measured liver, brain and fat levels of 15 different organochlorine compounds in 29 kestrels. Closed to 100% of the animals sampled contained traces of *p,p'*-DDE, endrin,  $\delta$ -HCH and heptachlore. About 50% of the birds had traces of lindane and 60% had traces of endosulfan.  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, aldrin, dieldrin, heptachlore epoxide, *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDD presented low frequencies of appearance (< 20%). The highest organochlorine concentrations comprised *p,p'*-DDE (mean total concentration = 0.95 mg/kg), endrin (0.3 mg/kg) and  $\delta$ -HCH (0.12 mg/kg). The mean total concentrations of the rest of substances were each lower than 0.1 mg/kg. These results revealed a low exposure to these compounds, probably as consequence of the use of alternative non-organochlorine pesticides after their prohibitions on the eighties. We also observed an age-dependent increase in tissue organochlorine concentrations.

**Key words:** Organochlorine insecticides, European kestrel, *Falco tinnunculus*, tissue residues, environmental pollution.

## INTRODUCCIÓN

Desde la introducción en la década de los 40 del DDT en la agricultura intensiva, los organoclorados han sido usados de forma intensa y muchas veces indiscriminada en todo el mundo; y aún hoy siguen usándose en los

países menos desarrollados. Su alta persistencia en el medio ambiente, la bioacumulación en la cadena trófica y la elevada toxicidad de algunos de ellos sobre el hombre y especies animales propiciaron la instauración de severas restricciones en el uso a partir de la década de los 80. En España, diversas órdenes minis-

teriales han restringido o prohibido el uso en cultivos de la mayoría de ellos (aldrín, dieldrín, endrín, DDT, mezcla de isómeros del HCH, heptacloro, dicofol y otros), sin embargo otros, como lindano y endosulfán, siguen autorizados en las prácticas agrícolas.

El descenso de poblaciones aviares, sobre todo rapaces, en diversos lugares del mundo se relacionó con la intensificación del uso del DDT y organoclorados ciclodiénicos (MOORE y RATCLIFFE 1962; HICKEY y ANDERSON 1968; NEWTON 1979; MORA y ANDERSON 1991). Fallos reproductivos y disminución del espesor de la cáscara del huevo han sido descritos como efectos directos de algunos de los insecticidas organoclorados más ampliamente usados (RATCLIFFE 1967; 1970; NISBET 1989). Tras las restricciones y prohibiciones se observó que algunas de estas poblaciones se recuperaron y que las concentraciones de organoclorados en tejidos y huevos descendieron (ANDERSON *et al.* 1975).

La monitorización de residuos mediante su determinación en aves ha sido ampliamente utilizada (HERNÁNDEZ *et al.* 1988; BECKER y SPERVELSLAG 1989; KUBIAK *et al.* 1989; McDOUGALL *et al.* 1989; STENDELL *et al.* 1989; COURT *et al.* 1990; FRANK y BRAUN 1990; PERRY *et al.* 1990; KING *et al.* 1991; KOZIE y ANDERSON 1991; MULLIÉ *et al.* 1992). La posición de las rapaces en la cadena trófica y su importancia ecológica hacen de este tipo de aves unos indicadores valiosos del grado de contaminación ambiental por estos compuestos (WIEMEYER y PORTER 1970; PORTER y WIEMEYER 1972). Sin embargo, la interpretación de la presencia de residuos en sus tejidos es, muchas veces, complicada debido a diversos factores, tales como la estación del año, la edad, el sexo, la alimentación, el tipo de organoclorado, la dosis, etc (ANDERSON y

HICKEY 1976; ANDERSON *et al.* 1984; CLARK *et al.* 1987; MORA y ANDERSON 1991).

En nuestro estudio hemos elegido el cernícalo vulgar (*Falco tinnunculus*) como monitor por diversas razones: 1. Ha sido utilizado anteriormente como monitor de la exposición a organoclorados en otros países (STENDELL *et al.* 1989; COURT *et al.* 1990; FRANK y BRAUN 1990); 2. Es la rapaz más abundante en la Región de Murcia, con 1000 parejas nidificantes, y en la que residen durante todo el año (SÁNCHEZ ZAPATA *et al.* 1995); 3. Su elevada posición en la cadena trófica con hábitos de alimentación que incluyen insectos y otros invertebrados (78% de la dieta) (SÁNCHEZ ZAPATA *et al.* 1995).

Además, este estudio ha tenido en cuenta la obtención de datos que, con consideraciones, podrían ser de aplicación a los cernícalos primillas (*Falco naumanni*), especie en peligro de extinción en España (BLANCO y GONZÁLEZ 1992). El cernícalo primilla y el cernícalo vulgar presentan similares hábitos alimenticios y comparten algunos hábitats de la Región de Murcia; sin embargo, tan solo 23 parejas del primero han sido censadas en Murcia (SÁNCHEZ ZAPATA *et al.* 1995).

La Región de Murcia dedica a las prácticas agrícolas unas 610.000 Has, lo que supone más de la mitad de su extensión. Es fácil comprender, por tanto, que el uso de todo tipo de plaguicidas ha sido y aún hoy es intenso, y en ocasiones, incorrectamente aplicado. Así pues nuestro estudio ha tenido por objetivos los siguientes: 1. Determinar las concentraciones de diversos organoclorados en los tejidos de los cernícalos, agrupados por edad; 2. Estudiar patrones de distribución de residuos de organoclorados en estas aves. Para el agrupamiento de individuos por edades se han seguido criterios biológicos. Así, se han considera-

do como pollos a aquellos individuos que viven en el nido y que tendrán menos de dos meses de edad; inmaduros a aquellos cernícalos que empiezan a independizarse y cuya edad está entre los dos meses y el año; y adultos, a aquellos individuos en edad reproductiva y autosuficientes.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se han estudiado un total de 29 cernícalos vulgares (12 machos, 13 hembras y 4 pollos) de una población total de casi mil parejas censadas en la Región de Murcia. Las aves objeto de este estudio corresponden a animales recogidos por el Centro de Recuperación de Fauna Silvestre de El Valle (Agencia Regional de Medio Ambiente de la Comunidad Autónoma de Murcia) durante los años 1993-94. Por razones éticas y experimentales las muestras solo fueron tomadas de aves con lesiones traumáticas recientes y cuya recuperación no era posible. Las aves anoréxicas y débiles fueron eliminadas del estudio con el fin de evitar resultados controvertidos. Inmediatamente tras el sacrificio, las aves fueron necropsiadas y se tomaron muestras de hígado (n=29), encéfalo (n=26) y grasa subcutánea (n=20). Las muestras fueron inmediatamente refrigeradas y enviadas al laboratorio de Toxicología de la Universidad de Murcia el mismo día de la toma, donde eran congeladas a -40°C hasta su procesado.

El método utilizado para la extracción de los compuestos organoclorados de las muestras es el de MES *et al.* (1980) modificado por LUNA *et al.* (1993). Básicamente consiste en la trituración a alta velocidad de una pequeña cantidad de muestra (0.2 g) fraccionada en pequeños trozos y utilizando como extractante benceno.

Al extracto bruto se le elimina el agua mediante filtración a través de sulfato sódico anhidro, evaporando la fase bencénica a sequedad. Se redisuelve en n-hexano y se purifica a través de microcolumna de Florisil (Sep-Pak, Waters). Finalmente el eluato final es concentrado a 5 ml.

La determinación cromatográfica se realizó con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem, equipado con un detector de captura de electrones (ECD) con fuente de Ni-63, e inyector automático de 100 viales. La columna usada era de tipo capilar de sílica fundida e impregnada con metil silicona RSL 200 (0.25  $\mu$ m) como fase estacionaria químicamente ligada (SPB-5, Supelco), de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno, con 0.25  $\mu$  film.

Para el análisis se utilizó helio como gas portador (1 ml/min) y nitrógeno en el *make-up* (60 ml/min). Las temperaturas del inyector y detector eran de 200 y 300°C, respectivamente. La programación de temperatura en la columna fue la siguiente: 1 min a 90°C, 10°C/min hasta 210°C, 5°C/min hasta 240°C, 30°C/min hasta 270°C, dejando durante 7 min a esta temperatura, y finalmente enfriando a 90°C. El tiempo total de análisis era de 27 min.

La cuantificación se realizó mediante el uso de un patrón externo, calidad análisis cromatográfico, suministrado por Supelco, el cual fue ensayado mediante pruebas de recuperabilidad y reproducibilidad del método utilizando diluciones del mismo. El patrón estaba compuesto por los siguientes organoclorados:  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, lindano,  $\delta$ -HCH, aldrín, dieldrín, endrín, endrín-aldehído, endosulfán I, endosulfán II, p,p-DDT, heptacloro, heptacloro-epóxido, p-p'-DDE y p-p'-DDD. Para la preparación de las diluciones de trabajo se utilizó n-hexano.

Una vez obtenidos los resultados se realizó tratamiento estadístico utilizando como variables las concentraciones de organoclorados en las distintas muestras y datos biológicos tales como la edad y el sexo. En cuanto a la edad se clasificaron los animales en tres grupos según los siguientes criterios: pollos, aquellos animales que viven en el nido y cuya edad es inferior a los dos meses; inmaduros, aquellos cernícalos volantones que aún dependen del nido y cuya edad oscila entre los dos meses y el año de edad; y adultos, aquellos cernícalos autosuficientes. Para el tratamiento estadístico se utilizó el paquete estadístico SYSTAT 5.0. La comparación de medias se realizó mediante un análisis de varianza ANOVA 1.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se detallan las concentraciones de los organoclorados por grupos químicos en cada tejido y agrupados en función de la edad de los animales. En la Tabla 2 se detalla la frecuencia de aparición de residuos de cada uno de los organoclorados por separado y por grupos químicos en cada uno de los tejidos estudiados.

Más de la mitad ( $\approx 60\%$ ) de los organoclorados presentes en las aves se encontraron depositados en el tejido graso, a concentraciones medias próximas a 1 mg/kg; mientras que el resto se repartió, más o menos por igual, entre el hígado y el encéfalo ( $\approx 22\%$ ), con concentraciones medias de organoclorados totales de aproximadamente 0.35 mg/kg. Sólo 7 de los 29 hígados y 8 de los 26 encéfalos analizados superaron los 0.35 mg/kg y sólo una muestra de ambos tejidos presentó una concentración superior a 1 mg/kg (1.886 mg/kg en hígado y 1.832 mg/kg en encéfalo). Por

contra, en grasa, 12 de las 20 muestras analizadas tenían concentraciones superiores a 0.5 mg/kg, siendo 3 de ellas mayor de 1 mg/kg. Las concentraciones medias de organoclorados totales aumentaban con la edad (Tabla 1); aunque sin mostrar diferencias estadísticamente significativas.

Los residuos de organoclorados en cernícalos comunes en la Región de Murcia eran más altos que los descritos en otras regiones (STENDELL *et al.* 1989; FRANK y BRAUN 1990; KOZIE y ANDERSON 1991). Sin embargo, eran similares a otros que habían descrito un descenso de los organoclorados tisulares como consecuencia de las restricciones de uso (MORA y ANDERSON 1991; FRANK y BRAUN 1990). La Región de Murcia es una zona eminentemente agrícola con una superficie dedicada a esta actividad que supera el 50% de su extensión (aproximadamente unas 610.000 Has), y donde el uso de plaguicidas no clorados y algunos clorados ha sido y es aún muy intenso. Las propiedades químicas de cada compuesto y el uso de la mayoría de ellos en el tratamiento de suelos frente a plagas ha contribuido a su persistencia durante muchos años tras su prohibición; lo que justifica también su presencia en cualquier sistema biológico, incluidas las aves silvestres.

Los compuestos más frecuentemente detectados fueron *p,p'*-DDE, endrín,  $\delta$ -HCH y heptacloro, seguido del lindano (menos frecuente pero en mayor concentración que el heptacloro) y el endosulfán (Tabla 2). La presencia y concentraciones de  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, aldrín, dieldrín, *p,p'*-DDT y *p,p'*-DDD era baja, y sin embargo detectable, pudiendo ser consecuencia de la acumulación de dichos compuestos en las presas de los cernícalos, principalmente insectos e invertebrados que representan casi el 80% de su dieta

Tabla 1. Concentraciones de insecticidas organoclorados en tejidos de cernícalos comunes (*Falco tinnunculus*) de la Región de Murcia muestreados entre 1993 y 1994, agrupados en función de la edad.

Tejido	Edad <sup>a</sup>	Concentraciones de insecticidas organoclorados (mg/Kg) <sup>b</sup>			
		Ocls totales	HCH	Ciclodienos y derivados	Endosulfan
Hígado	Pollos (4)	0.12 ± 0.016	0.03 ± 0.007	0.043 ± 0.016	0.015 ± 0.006
		0.09-0.16	0.02-0.05	0.02-0.09	ND-0.03
	Inmaduros (14)	0.29 ± 0.08	0.052 ± 0.012	0.075 ± 0.012	0.005 ± 0.001
Adultos (11)		0.04-0.906	0.01-0.17	0.01-0.19	ND-0.02
		0.505 ± 0.164	0.058 ± 0.011	0.152 ± 0.039	0.015 ± 0.004
		0.09-1.886	0.008-0.126	0.02-0.51	ND-0.05
Encéfalo	Pollos (1)	0.16	0.03	0.10	ND
Grasa	Inmaduros (14)	0.277 ± 0.08	0.06 ± 0.012	0.065 ± 0.010	0.003 ± 0.001
		0.05-0.887	0.01-0.16	0.01-0.14	ND-0.019
	Adultos (11)	0.484 ± 0.157	0.053 ± 0.009	0.117 ± 0.042	0.006 ± 0.002
	0.057-1.832	0.007-0.1	0.019-0.53	ND-0.04	
Grasa	Inmaduros (9)	0.353 ± 0.127	0.043 ± 0.017	0.075 ± 0.015	0.023 ± 0.01
		0.146-0.675	0.01-0.085	0.05-0.12	ND-0.04
	Adultos (11)	1.337 ± 0.501	0.157 ± 0.06	0.311 ± 0.185	0.031 ± 0.02
	0.097-3.5	0.007-0.33	0.06-1.22	ND-0.13	

<sup>a</sup> (número de muestras)

<sup>b</sup> Media ± error standard; debajo concentración mínima y máxima. OCl's totales (media de las concentraciones de todos los organoclorados); HCH ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH y lindano); Ciclodienos y derivados (aldrin, dieldrin, endrin y endrin-

**Tabla 2.** Porcentaje de muestras que contienen residuos de insecticidas organoclorados en tejidos de cernícalos comunes muestreados en el sudeste español durante 1993-94.

	Porcentaje de muestras con residuos de organoclorados		
	HÍGADO (n=29)	ENCÉFALO (n=26)	GRASA (n=20)
<b>isómeros del HCH</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>
a-HCH	7 %	8 %	40 %
b-HCH	3 %	8 %	40 %
d-HCH	100 %	100 %	100 %
Lindano	38 %	50 %	50 %
<b>CICLODIENOS y derivados</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>
Aldri	21 %	17 %	20 %
Dieldrín	10 %	3 %	0 %
Endrín	100 %	96 %	100 %
Endrín-aldehído	38 %	7 %	80 %
Heptachoro	90 %	92 %	100 %
Heptacloro epóxido	14 %	8 %	20 %
<b>ENDOSULFÁN</b>	<b>59 %</b>	<b>35 %</b>	<b>70 %</b>
Endosulfán I	55 %	27 %	70 %
Endosulfán II	17 %	15 %	40 %
<b>DDT y derivados</b>	<b>76 %</b>	<b>65 %</b>	<b>100 %</b>
p,p-DDT	0 %	4 %	30 %
p,p-DDE	69 %	65 %	100 %
p,p-DDD	17 %	0 %	10 %

(SÁNCHEZ ZAPATA *et al.* 1995; HIRALDO *et al.* 1986).

El *p,p'*-DDE destaca por su alta frecuencia de aparición, así como por sus elevadas concentraciones, en comparación con el resto de compuestos. Concretamente este organoclorado representa el 60% de las concentraciones totales de organoclorados, con una concentración total media próxima a 1 mg/kg y con concentraciones totales máximas cercanas a 3 mg/kg. Resultados similares han sido descritos por otros autores sobre diversas especies de aves (RUIZ *et al.* 1982;

HERNÁNDEZ *et al.* 1988; KOZIE y ANDERSON 1991; MORA y ANDERSON 1991; MULLIÉ *et al.* 1992). Los resultados obtenidos con el *p,p'*-DDE podrían ser consecuencia del uso en el pasado de compuestos capaces de generarlos y de su elevada persistencia en los suelos. Sin embargo, existen también fundadas sospechas de un mercado negro de DDT y otros compuestos organoclorados prohibidos en algunas zonas. También es posible que la presencia de DDE en tejidos de aves pudiera ser consecuencia de la transformación metabólica de otros com-

puestos, como el dicofol con cantidades excesivas de DDT o derivados en su composición, tal y como sugieren RISEBROUGH *et al.* (1986). El dicofol es un acaricida ampliamente utilizado en la Región de Murcia, el cual fue regulado en España dos años antes del muestreo.

Nuestros resultados confirman la presencia de  $\delta$ -HCH en todas las muestras. Este compuesto fue el isómero de HCH con las concentraciones más altas en hígado y encéfalo (media = 0.045 mg/kg). El lindano se presentó en la mitad de las muestras con concentraciones ligeramente más bajas que las del anterior (<0.01 mg/kg). Sin embargo, en muestras de grasa, las concentraciones de lindano (media = 0.32 mg/kg) eran mayores que las de  $\delta$ -HCH (0.6 mg/kg). Estas diferencias podrían ser debidas a la estabilidad química de cada uno de los isómeros. El lindano es el isómero del HCH menos persistente en el suelo, mientras que los isómeros  $\beta$ -HCH y  $\delta$ -HCH son los más persistentes (CHESSELLS *et al.* 1988; BARBERÁ 1989; MORA y ANDERSON 1991). Otra razón sería la acumulación en los alimentos básicos de los cernícalos. El isómero  $\delta$ -HCH estaba presente en todas las muestras de lombrices analizadas por HERNÁNDEZ *et al.* (1992), mientras que el lindano solo se detectó en el 78% de las muestras. El uso de la mezcla de isómeros del HCH está prohibido en España desde finales de los 80; mientras que el lindano, aunque ha sido desplazado por otros insecticidas no clorados, sigue comercializándose, solo o en asociación, para el tratamiento de suelos y contra diversas plagas de cultivos muy extendidos por la Región de Murcia, lo que explicaría su presencia en los animales a pesar de su menor persistencia. Las concentraciones de HCH se incrementaron con la edad en tejido graso y encefálico, pero sin alcanzar significación estadística (Tabla 1).

Del 23 al 28% de las concentraciones de organoclorados en las aves pertenecían a compuestos ciclodiénicos. Es de destacar la presencia de residuos de endrín (y su aldehído) en todas las muestras analizadas, a concentraciones relativamente altas en comparación con el resto de organoclorados, aunque siempre por debajo de las de *p,p'*-DDE (concentración media total de 0.3 mg/kg). El aldrín y su epóxido (el dieldrín) fueron detectados en muy pocas muestras y en concentraciones muy bajas (más del 90% por debajo de 0.01 mg/kg), y ninguna por encima de los 0.03 mg/kg. Los residuos de estos dos últimos organoclorados pueden explicarse por una progresiva desaparición de estos compuestos del medio ambiente desde que se prohibió su utilización. Por contra, la presencia en todas las muestras de endrín, y a las concentraciones encontradas, sugiere su mayor estabilidad en el ambiente. El aumento de concentraciones hepáticas con la edad fue significativo cuando se comparó el grupo de adultos con el de inmaduros ( $p < 0.05$ ).

La presencia de heptacloro en prácticamente todas las muestras y su baja concentración (<0.1 mg/kg en todos los tejidos, media en hígado y encéfalo 0.02 mg/kg, media en grasa 0.015 mg/kg) nos hacen suponer que este producto ha dejado de utilizarse, aunque persiste aún en el ambiente a pesar de su prohibición hace casi 20 años. Este compuesto es rápidamente eliminado del organismo vivo y no tiende a acumularse en grandes cantidades.

El endosulfán es otro de los insecticidas organoclorados que aún hoy se comercializa en España para su uso en el tratamiento de suelos y contra plagas de los cultivos, sobre todo durante los meses de primavera y verano. A pesar de ello su frecuencia en las muestras analizadas no era elevada y sus concentraciones eran las más bajas. Esto podría explicarse



MARÍA-MOJICA P.; JIMÉNEZ, P.; BARBA, A.; NAVAS I.; GARCÍA FERNÁNDEZ, A.J.

por su relativa baja persistencia en relación a los otros ciclodiénicos (BARBERÁ 1989), por su rápida metabolización y fácil excreción (DOROUGH *et al.* 1978) y por la tendencia de los agricultores a utilizar plaguicidas alternativos. Su uso recomendado en ciertas épocas del año y para muchos cultivos de nuestra Región explicarían las diferencias encontradas en los residuos presentes en los tejidos en relación a la estación del año en que se tomaron las muestras. Las concentraciones de endosulfán en hígado aumentaban con la edad, siendo las diferencias entre grupos significativamente estadísticas todas ellas ( $p < 0.05$ ).

Teniendo en cuenta la situación de estas aves en la cadena trófica y la presencia en su alimentación de organismos muy en contacto con los plaguicidas presentes en el medio, los resultados encontrados sugieren que la Región de Murcia presenta unos niveles de contaminación ambiental por insecticidas organoclorados relativamente bajos, comparables con los referidos en otros países de similar grado de industrialización y desarrollo, y en donde al igual que en nuestro país la prohibición de uso de estos compuestos ha provocado un descenso importante en los niveles de residuos presentes en el medio ambiente. A pesar de ello, su amplia utilización en el pasado, su persistencia en el medio y su bioacumulación a lo largo de la cadena trófica han justificado y siguen justificando aún hoy el estudio de estos residuos en el medio y en los seres vivos. En España, la puesta en marcha de regulaciones legislativas sobre el uso y comercialización de organoclorados ha sido lenta en comparación con otros países de Europa Occidental.

Se ha especulado que dosis subletales de hidrocarburos clorados provocan retención de huevos y esterilidad en aves adultas, y que el

nivel sin efecto estimado estaba próximo a 2 mg/kg de *p,p'*-DDE en huevos de falcónidos (COOPER, 1991). Comparando nuestros resultados con los de ENDERSON y BERGER (1968) en muestras de grasa y en huevos viables de halcón peregrino de Canadá, los cernícalos de nuestro estudio no parecen estar expuestos a concentraciones elevadas de estos compuestos. Somos conscientes de la importancia de las diferencias interespecíficas (COOPER, 1991). Sin embargo, la proximidad filogenética entre el cernícalo común (*Falco tinnunculus*) y el cernícalo primilla (*Falco naumanni*) puede ser útil en la aplicación de los datos obtenidos, habida cuenta que el escaso número de parejas de esta última especie impide su estudio. Probablemente la exposición a compuestos organoclorados no sea la principal causa del descenso poblacional del cernícalo primilla en nuestra Región, sin embargo, los resultados obtenidos sugieren que se ha de realizar en el futuro un seguimiento para evaluar su presencia y los posibles efectos.

## AGRADECIMIENTOS

A la CICYT por la financiación del estudio a través del proyecto AGF97-526. A P. Espinosa, T. Rosique y S. Eguía por su ayuda en la toma de muestras. A I. Riboni por su ayuda en la preparación de las muestras para su análisis.

## BIBLIOGRAFÍA

- ANDERSON D.W., HICKEY J.J. 1976  
Dynamics of storage of organochlorine pollutants in herring gulls. *Environ. Pollut.* 10: 183-200.

- ANDERSON D.W., JEHL JR. Jr, RISEBROUGH R.W., WOODS Jr L.A., DEWEESE L.R., EDGEComb W.G. 1975. Brown pelicans: improved reproduction off the Southern California Coast. *Science* 190: 806-808.
- ANDERSON D.W., RAVELING D.G., RISEBROUGH R.W., SPRINGER A.M. 1984 Dynamics of low-level organochlorines in adult cackling geese over the annual cycle. *J. Wildl. Manage.* 48: 1112-1127.
- BARBERÁ C. (1989) *Pesticidas Agrícolas*. Ediciones Omega, Barcelona, pp 76-110.
- BECKER P.H., SPERVESLAGE H. 1989. Organochlorines and heavy metals in herring gull (*Larus argentatus*) eggs and chicks from the same clutch. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 42: 721-727.
- BLANCO J.C., GONZÁLEZ J.L. 1992. *Libro Rojo de los Vertebrados Españoles*. ICONA. Monografías. Madrid.
- CLARK T.P., NORSTROM R.J., FOX G.A., WON H.T. 1987. Dynamics of organochlorines in herring gulls (*Larus argentatus*):II. A two compartment model and data for ten compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* 6: 547-559.
- COOPER K. 1991. Effects of pesticides on wildlife. En: Hayes, W.J.Jr, Laws, E.R.Jr. *Handbook of Pesticide Toxicology*, Vol I, *General Principles*. Academic Press, San Diego. pp. 463-496.
- COURT G.S., GATES C.C., BOAG D.A., MACNEIL J.D., BRADLEY D.M., FESSER A.C., PATTERSON J.R., STENHOUSE G.B., OLIPHANT L.W. 1990. A toxicological assessment of peregrine falcons, *Falco peregrinus tundrius*, breeding in the Keewatin district of the Northwest Territories, Canada. *Can. Field-Nat.* 104(2): 255-272.
- CHESSELLS M.J., HAWKER D.W., CONNELL D.W., PAPAJSIK I.A. 1988 Factors influencing the distribution of lindane and isomers in soil of an agricultural environment. *Chemosphere* 17: 1741-1749.
- DOROUGH H.W., HUHTAREN K., MARSHALL T.C., BRYANT H.E. 1978. Fate of endosulfan in rats and toxicological considerations of apolar metabolites. *Pestic. Biochem. Physiol.* 8: 241-252.
- ENDERSON J.H., BERGER D.D. 1968. Chlorinated hydrocarbons residues in peregrines and their prey species from northern Canada. *Condor* 70: 149-153.
- FRANK R., BRAUN H.E. 1990. Organochlorine residues in bird species collected dead in Ontario 1972-1988. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44: 932-939.
- HERNÁNDEZ L.M., FERNÁNDEZ M.A., GONZÁLEZ M.J. 1992. Organochlorine pollutants in water, soils, and earthworms in the Guadalquivir River, Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 49: 192-198.
- HERNÁNDEZ L.M., GONZÁLEZ M.J., RICO M.C., FERNÁNDEZ M.A., ARANDA A. 1988 Organochlorine and heavy metal residue in Falconiforme and Ciconiforme eggs (Spain). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 40: 86-93.
- HICKEY J.J., ANDERSON D.W. 1968. Chlorinated hydrocarbons and eggshell changes in raptorial and fish-eating birds. *Science* 162:271-273.
- HIRALDO F., MAÑEZ M., FRANCO A. 1986. El cernícalo vulgar. En: Hiraldo, F., ed. *Las Rapaces Ibéricas*. Ediciones Centro de Fotografía de la Naturaleza, Madrid, pp. 143-149.
- KING K.A., CUSTER T.W., QUINN J.S. 1991. Effects of mercury, selenium, and

- organochlorine contaminants on reproduction of Forster's terns and black skimmers nestling in a contaminated Texas Bay. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 20: 32-40.
- KOZIE K.D., ANDERSON R.K. 1991. Productivity, diet, and environmental contaminants in bald eagles nesting near the Wisconsin shoreline of Lake Superior. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 20: 41-48.
- KUBIAK T.J., HARRIS H.J., SMITH L.M., SCHWARTZ T.R., STALLING D.L., TRICK J.A., SILEO L., DOCHERTY D.E., ERDMAN T.C. 1989. Microcontaminants and reproductive impairment of the Forster's tern on Green Bay, Lake Michigan-1983. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 18: 706-727.
- LUNA A., MOLINA C., BARBA A., NAVARRO GARCÍA S., CÁMARA M.A. 1993. Determinación de residuos de insecticidas organoclorados en grasa humana. Comparación de métodos analíticos. *Rev. Toxicol.* 10: 47-49.
- McDOUGALL K.W., AHMAD N., HARRIS C.R., HIGGINSON F.R. 1989. Organochlorine insecticide residues in fish and birds from three rivers systems on the North Coast Region of New South Wales. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 42: 884-890.
- MES J., DAVIES D., TRUELOVE J. 1980. The determination of polychlorinated biphenyl in small samples of monkey milk and tissues. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 8: 89-98.
- MOORE N.W., RATCLIFFE D.A. 1962. Chlorinated hydrocarbons residues in the egg of a peregrine falcon (*Falco peregrinus*) from Perthshire. *Bird Study* 9: 242-244.
- MORA M.A., ANDERSON D.W. 1991. Seasonal and geographical variation of organochlorine residues in birds from Northwest Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21: 541-548.
- MULLIÉ W.C., MASSI A., FOCARDI S., RENZONI A. 1992. Residue levels of Organochlorines and mercury in cattle egret, *Bubulcus ibis*, eggs from the Faiyum Oasis, Egypt. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48: 739-746.
- NEWTON I. 1979. DDT and other organochlorines. En: Newton I (ed) *Population ecology of raptors*. Buteo Books, Vermillion, South Dakota, pp 229-253.
- NISBET I.C.T. 1989. Organochlorines, reproductive impairment and declines in bald eagle *Haliaeetus leucocephalus* populations: mechanisms and dose-response relationships. In Meyburg, B.U. and Chancellor, R.D., eds., *Raptors in the Modern World*. Proceedings of the III World Conference on Birds of Prey and Owls. Berlin, pp 483-490.
- PERRY A.S., SIDIS I., ZEMACH A. 1990. Organochlorine insecticide residues in bird and bird eggs in the Coastal Plain of Israel. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 45: 523-530.
- PORTER R.D., WIEMEYER S.N. 1972. DDE at low dietary levels in captive American kestrels. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8: 193-199.
- RATCLIFFE D.A. 1967. Decrease in eggshell weight in certain birds of prey. *Nature* 215: 208-210.
- RATCLIFFE D.A. 1970. Changes attributed to pesticides in egg breakage frequency and eggshell thickness in some British birds. *J. Appl. Ecol.* 7: 67-115.

- RISEBROUGH R.W., JARMAN W.M., SPRINGER A.M., WALKER II W., HUNT W.G. 1986. A metabolic derivation of DDE from kethane. *Environ Toxicol. Chem.* 5: 13-19.
- RUIZ X., LLORENTE G.A., NADAL J. 1982 Incidence des compés organochlorés sur la viabilité de l'oeuf du *Bubulcus ibis* dans le Delta de l'Ebre. Proc VIth ICSEM/IOC/UNEP Workshop on pollution of the Mediterranean, Cannes: 807-811.
- SÁNCHEZ-ZAPATA J.A., SÁNCHEZ-SÁNCHEZ M.A., CALVO J.F., ESTEVE M.A. 1995. *Ecología de la aves de presa de la Región de Murcia*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Murcia. pp 51-53.
- STENDELL R.C., BEYER W.N., STEHN R.A. 1989. Accumulation of lead and organochlorine residues in captive american kestrels fed pine voles from apple orchards. *J. Wildl. Dis.* 25(3): 388-391.
- WIEMEYER S.N., PORTER R.D. 1970. DDE thins eggshells of captive American kestrels. *Nature* 227: 737-738.