

# Concentración de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) en un gradiente altitudinal durante las estaciones de verano y otoño en la cara oriental de la cordillera Real de los Andes, Bolivia

Victor Hugo Estellano<sup>1</sup>, Tom Harner<sup>2</sup>, Karla Pozo<sup>2</sup>,  
Mauricio Zaballa Romero<sup>1</sup>, Margot Franken<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidad de Calidad Ambiental, Instituto de Ecología, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.

<sup>2</sup>Meteorological services of Canada Environment Canada, Downsview 4905 Toronto, Canada

e-mail: victorhugoestellano@gmail.com

## Resumen

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) son compuestos organoclorados de origen natural o antropogénico, tóxicos, resistentes a la degradación fotolítica, química y biológica, que presentan una elevada persistencia en el medio ambiente, biomagnificándose y bioacumulándose. Producen efectos tóxicos en el sistema reproductor, sistema endócrino, desarrollo de malformaciones y llegan a afectar algunas funciones inmunológicas de animales y vegetales. Estos compuestos son capaces de viajar largas distancias principalmente adheridos al material particulado de las masas de aire, migrando mediante procesos de evaporación y redeposición desde zonas cálidas a regiones frías, resultando en una amplia distribución, incluso encontrándose en regiones remotas donde nunca han sido utilizados i.e., zonas polares y regiones de altas montañas. Por lo que, es importante conocer sus concentraciones en la atmósfera así como su transporte. En Bolivia se eligieron cuatro estaciones en la cara oriental de la cordillera de los Andes que representan un perfil altitudinal, desde los 1.820 hasta los 5.200 m.s.n.m., instalándose muestreadores pasivos utilizando esponjas de poliuretano (PUF) realizando un monitoreo continuo de cada tres meses durante las estaciones de verano y otoño del 2005. Los filtros fueron analizados por cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas y analizados para 19 pesticidas organoclorados. Los resultados obtenidos muestran que los compuestos con las concentraciones más altas fueron Endosulfan I y II,  $\gamma$ -HCH (lindano) y  $\alpha$ -HCH, observando además una correlación entre la concentración de pesticidas y la altitud

---

<sup>1</sup> Tesista de la Carrera de Biología, Unidad de Calidad Ambiental, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia. e-mail: victorhugoestellano@gmail.com

del sitio de muestreo. Endosulfán I fue el compuesto que presentó las concentraciones más altas, con un rango de 115 pg/m<sup>3</sup> en el punto más bajo (1820 msnm), hasta 1156 pg/m<sup>3</sup> en el punto más alto (5.198 m.s.n.m.) mostrando un correlación entre la concentración de los pesticidas y el aumento de altitud ( $r^2=0,90$   $p<0,05$ ). De esta forma podemos decir que existe una correlación entre la concentración de los pesticidas y el aumento de la altitud.

Palabras claves: Contaminantes Orgánicos Persistentes, transporte a largas distancias, perfil altitudinal, monitoreo pasivo de aire, filtros de poliuretano.

## 1 Introducción

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) corresponden a un grupo de sustancias de origen natural o antropogénico, tóxicos, resistentes a la degradación fotolítica, química y biológica, por lo que presentan una elevada persistencia en el medio ambiente [9-11]. Por su escasa solubilidad en el agua y su liposolubilidad, es que se bioacumulan en tejidos adiposos de mamíferos, permitiendo su biomagnificación [9][13][24], produciendo efectos tóxicos en la reproducción, desarrollo y en algunas funciones inmunológicas de animales y vegetales [9][24-1].

Entre los compuestos organoclorados encontramos: pesticidas ampliamente utilizados como: hexaclorociclohexanos (HCHs), hexaclorobenceno (HCB), diclorodifeniltricloroetano (DDT), clordanos (TC, CC, TN), endosulfanes; además productos industriales como los bifenilospoliclorados (PCBs) utilizados como refrigerantes y lubricantes en transformadores eléctricos y otros equipos electrónicos, impermeabilizantes [22][11-13][20-1]. En 1992 se firmó el convenio de Estocolmo en el cual se limita o prohíbe el uso de de varios de estos compuestos, los cuales en varios países ya se encontraban prohibidos [21].

Debido a sus propiedades físico-químicas, con presiones de vapor entre  $10^{-2}$  y  $10^{-5}$  Pa, estos compuestos pueden evaporarse y condensarse con el aumento o disminución de la temperatura [22][6][7]. Estas características permiten a los COPs viajar largas distancias y migrar desde zonas cálidas a regiones frías. En zonas donde predominan frías temperaturas, la evaporación de estas sustancias es mínima y tienden a redepositarse, acumularse y concentrarse en diferentes matrices ambientales. Resultando en una amplia distribución, pudiendo encontrarse en regiones donde nunca fueron usados, como por ejemplo en sitios remotos, en zonas polares y regiones montañosas (Figura 1) [9][11][1][7-5]

Los COPs pueden ser liberados al medio ambiente, transportados y redepositados en el agua y la tierra, lejos de sus fuentes.

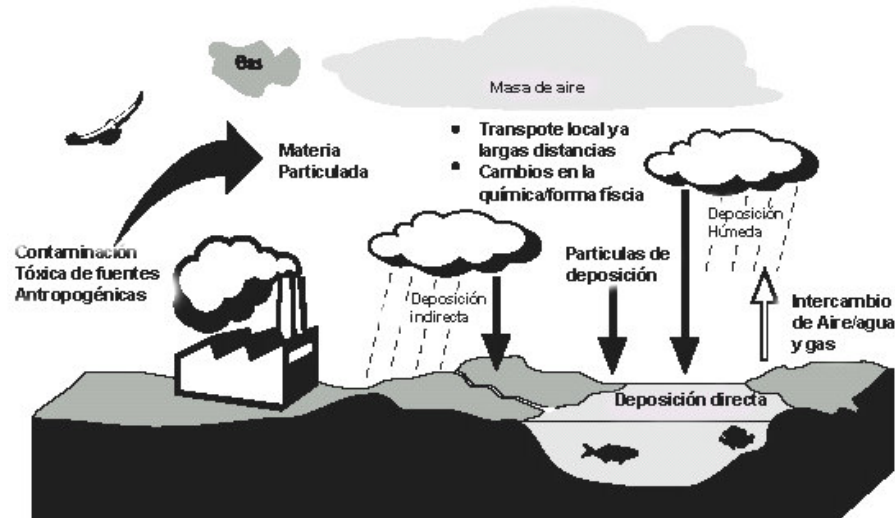


Figura 1: Diagrama esquemático del flujo de los COPs. Modificado de Orris, 2000.

En las últimas décadas varios estudios han mostrado que los COPs son contaminantes ubicuos, siendo la atmósfera la vía más importante de transporte de ellos, permitiendo que estos compuestos entren a diferentes ecosistemas, bioacumulándose y biomagnificándose, constituyendo de esta forma un riesgo para la salud humana, vida silvestre y de los ecosistemas [22][25-8].

Por lo tanto la evaluación de su concentración en la atmósfera sirve para mejorar el entendimiento sobre el rol que juega la atmósfera como vía de transporte de COPs a nivel regional y global. Para lograr estos objetivos es necesario realizar mediciones simultáneas de aire en muchas regiones. Actualmente los muestreadores activos de aire constituyen un método convencional de muestreo que utiliza electricidad por lo cual resulta muy costoso y difícil de manejar especialmente en áreas remotas. Los Muestreadores Pasivos de Aire (PAS) (utilizando discos de Poliuretano - PUF), son una alternativa de muestreo más factible, debido a sus bajos costos, fácil manejo y particularmente porque no requieren energía eléctrica para su funcionamiento, lo que permite realizar mediciones a mayor escala y en regiones remotas [9][25-10]. Información acerca de las características de PAS y su método de calibración han sido desarrollados y estudiados en el Servicio Meteorológico de Canadá en el departamento de Calidad de Aire en Toronto [8-15].

Debido a la amplia distribución de COPs a nivel global, en 1992 bajo el auspicio de las Naciones Unidas y la Comisión Económica Europea (UN/ECE), se estableció la Long Range Transboundary Air Pollution Convention ("LRTAP"), la cual tiene como objetivo estudiar y conocer los niveles globales y o regionales de una serie de contaminantes que pueden desplazarse largas distancias, entre ellos los COPs [21]. Con

este fin se estableció en 2001 la convención de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes [9][13][21][15]. Un importante componente de la convención de Estocolmo fue el de crear el programa de monitoreo global (GMP) que tiene como objetivo la recolección de datos relacionados a la distribución espacial y temporal de los COPs [21]. Posteriormente en Diciembre de 2004 se inició un estudio global de compuestos orgánicos persistentes utilizando muestreadores pasivos de aire (GAPS study) [21]. El objetivo del presente estudio es determinar los niveles de pesticidas organoclorados (OCPs) en un gradiente altitudinal en el sector oriental de la cordillera Real de los Andes. Este estudio es una importante contribución a nivel local para la zona geográfica de Bolivia, además de contribuir al conocimiento de los niveles de pesticidas en regiones remotas de Sudamérica.

## 2 Metodología

### 2.1 Descripción del área de estudio

Estrategia de muestreo: Los PUF disks (muestras de aire) fueron expuesto por ~3 meses durante mediados del verano (Febrero a Marzo) hasta mediados del otoño (Marzo a Junio) del 2005, en 4 estaciones diferentes a lo largo de un gradiente altitudinal. Los puntos presentan una exposición sur-este encontrándose en la cara oriental de la Cordillera Real o Central de los Andes.

Las estaciones escogidas corresponden a: Bajo Hurnuni (1.820 m.s.n.m.); Alto Hurnuni (2.600 m.s.n.m.), ambas en la Estación biológica Tunquini (EBT) en el Parque Nacional y Área Natural de Manejo Integrado Cotapata (PN-ANM): Campamento base (4.650 m.s.n.m.) y Campamento de Roca (5.200 m.s.n.m.) ambas en el Nevado Huayna Potosí. Una descripción de las características geográficas y climáticas de las estaciones de muestreo son presentadas en la Tabla 1. El periodo de exposición de los PUF fue de 3 meses durante las estaciones de verano y otoño en el 2005.

### 2.2 Descripción del Muestreador Pasivo de Aire (PAS) y el disco de poliuretano (PUF)

Los muestreadores pasivos de aire se instalaron en áreas abiertas sin la obstrucción de flujo del aire. Los discos PUF fueron colocados dentro de muestreadores de acero inoxidable (Figura 2). Los discos de Poliuretano tienen 14 cm de diámetro, 1,35 cm de grosor, área superficial de 365 cm<sup>2</sup>, masa de 4,40 g, volumen de 207 cm<sup>3</sup> y densidad de 0,0213 g cm<sup>-3</sup>, (PacWill Environmental, StoneyCreek, Ontario, Canada) [15][10].

El muestreador se compone externamente de dos domos de acero inoxidable, el domo externo más grande es de 30 cm, y el domo más pequeño interno es de 20 cm. Hay un espacio entre ambos domos, que permite al aire fluir a través del filtro que es de 2,5 cm, además de que existen agujeros en la parte inferior del muestreador. El filtro PUF (Poliuretano), de los dos platos se conecta vía un eje central. El muestreador se

conecta con un brazo posicionado a 90°, conectado con abrazaderas (o tornillos) a una barra o a un poste (Figura 2).

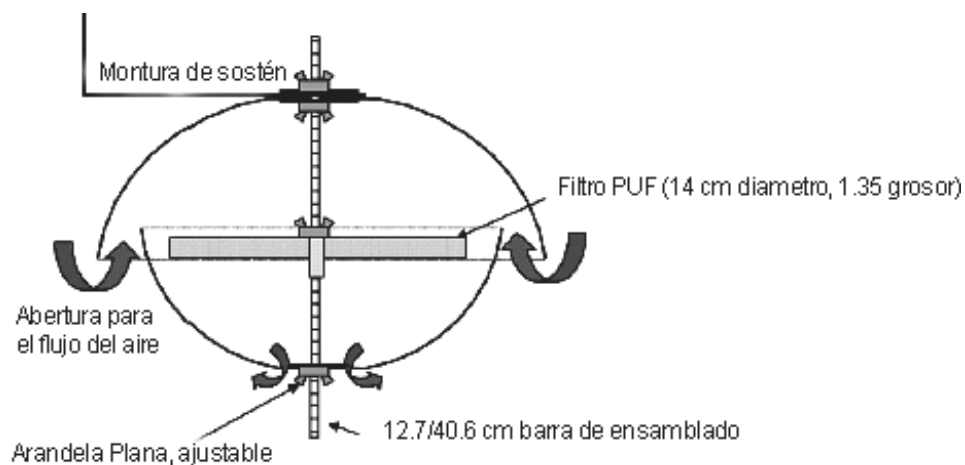
**Tabla 1.** Descripción de las estaciones de muestreo coordenadas, temperaturas medias anuales, humedad relativa (amplitud anual) y precipitación.

Estación	Coordenadas UTM (19k)	Temperatura (°C)	Humedad Relativa y amplitud anual	Precipitación (mm)	Días de muestreo del 1° y 2° periodo	
(1) Bajo Hurnuni	0618500 Sur 8208500 Oeste	16,7 °C*	90,1% (23%)	2311	28	91
(2) Alto Hurnuni	0618050 Sur 8209500 Oeste	12,7 °C*	96,5% (7%)	3972	28	91
(3) Base Huayna	0593082 Sur 81299428 Oeste	1,9 °C	ND	500 - > 1000	ND	102
(4) Campamento de Roca	0592314 Sur 8200746 Oeste	0,75 °C	ND	500 - > 1000	28	102

\* Fuente datos climáticos, “reseau d’observation du Glacier Zongo, ORE et MEVIS - IRD-France”.

ND = Datos no disponibles

De esta forma el muestreador protege al disco PUF de la precipitación, los rayos UV y la deposición de partículas. Además reduce el efecto del viento, provocando que la tasa de muestreo sea equivalente a lo largo del muestreo, típicamente muestrean en una proporción de 3~4 m<sup>3</sup> por día [9][15][10].



**Figura 2:** Diagrama de un muestreador pasivo “PAS”. Se observa el filtro PUF en el centro del equipo, las flechas indican el flujo del aire. Tomado de Jaward et al., (2004).

### 2.3 Preparación de los filtros PUF.

Previo a la exposición, los filtros PUF fueron limpiados en laboratorios del Servicio Meteorológico de Canadá (MSC) mediante agua des-ionizada primero y luego realizando una extracción Soxhlet por 24 h usando acetona y otras 24 h usando éter de petróleo. Posteriormente los filtros PUF fueron secados durante 48 h en un desecador. Posteriormente fueron almacenados en frascos de vidrio opaco [15, 10]. Los discos PUF se manejaron usando guantes enjuagados con solvente. Los muestreadores fueron prelavados y enjugados con acetona antes de ser instalados y durante la instalación se utilizaron guantes de goma limpios [15]. El riesgo debido a la contaminación tanto por el almacenamiento como por el transporte, fue investigado realizando un análisis de cuatro blancos de campo. Además se realizaron dos blancos de solvente o blancos de método, donde se trató al solvente de extracción, éter de petróleo como una muestra real.

### 2.4 Análisis.

Para evaluar la metodología de análisis, previamente a la extracción de la muestra, los PUF disks fueron inyectados con un grupo de estándares de recuperación: 13C PCB 105 (260 pg  $\mu\text{L}^{-1}$ ), HCH (225 pg  $\mu\text{L}^{-1}$ ) y d8 pp – DDT (200 pg  $\mu\text{L}^{-1}$ ). Mirex (10.000 pg  $\mu\text{L}^{-1}$ ) fue añadido como estándar interno.

Las muestras fueron extraídas en sistema Soxhlet por 24 horas usando éter de petróleo. El extracto fue reducido en un evaporador de rotor bajo vacío hasta aproximadamente 1 ml, realizando una transferencia de solvente a iso octano. Posteriormente se transfirió el extracto a un vial y se redujo mediante un flujo ligero de nitrógeno hasta aproximadamente 500  $\mu\text{l}$  [15][10][19].

Las muestras y los blancos de campo fueron analizados para 19 pesticidas organoclorados (OCPs), los cuales incluyen:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -HCHs, aldrin, heptacloro, epoxi heptacloro, cis-clordano, trans-clordano, trans-nonaclordano endosulfan I y II, endosulfan sulfato, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, (la mezcla de estándares de OCPs fueron obtenidas de Ultra Scientific, North Kingstown, RI, USA) [15][19].

Los OCPs fueron analizados mediante un GC-MS (cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas) en una Hewlett-Packard 6890 GC-5973 MSD en los laboratorios del Servicio Meteorológico de Canadá, Environment Canada. Los OCPs fueron determinados por NCI (ionización química negativa) en modo SIM utilizando metano como gas de reacción con un flujo de 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$  [15][10]. Para el análisis cromatográfico, la línea de transferencia, la fuente de iones y la temperatura del cuadrupolo fueron mantenidas a 275 °C, 150 °C y 106 °C respectivamente [15][10]. El límite de detección del instrumental (IDL) presentó un rango de 0,01 a 0,48 pg [15][10]. Los picos fueron reportados solamente si la señal excedía tres veces el ruido de la línea básica.

El método del límite de detección (MDL) en los muestreadores de aire fue definido como el promedio de blancos ( $n=4$ ) mas tres desviaciones estándar (SD). Cuando los compuestos analizados no fueron detectados en los blancos, 2/3 del IDL fue usado como el MDL. Todos los datos calificados (i.e. que exceden el MDL) han sido corregidos mediante blancos.

### 3 Resultados y Discusión

Los resultados para OCPs, están resumidos en la Tabla 2. Los compuestos:  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH, aldrin, dieldrin, ppDDE, opDDD, ppDDD, opDDT y ppDDT, presentaron valores por debajo del IDL por lo que no fueron incluidos en la Tabla 2. Las concentraciones de OCPs son presentadas en picogramos por metro cúbico de aire ( $\text{pg}/\text{m}^3$ ).

El análisis de los blancos de campo, mostró valores por debajo del límite de detección para la mayoría de los compuestos, con excepción de Endosulfan I y Transnona-clordano, con valores promedio de 0,12 y 0,01  $\mu\text{g}$  respectivamente, estos valores fueron sustraídos de las muestras, previo a la conversión de las concentraciones en  $\text{pg}/\text{m}^3$ . El procedimiento de determinación de las concentraciones ( $\text{pg}/\text{m}^3$ ) ha sido descrito en los siguientes artículos [9][15][10].

En la tabla 2, se presentan los resultados obtenidos para OCPs del primer (verano) y segundo periodo de muestreo (otoño). Como se observa a partir Tabla 2, no se tienen datos para el punto tres del primer periodo de muestreo, debido a que el frasco que contenía la muestra se rompió y se contaminó durante el transporte.

**Tabla 2.** Concentración (pg/m<sup>3</sup>) de pesticidas organoclorados (OCPs) durante las estaciones de verano y otoño en el 2005.

Estación	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Estación 4	
<b>Nombre</b>	Bajo Hurnuni		Alto Hurnuni		Base Huayna		Campamento Roca	
<b>Altitud</b>	1820 m		2600 m		4650 m		5200 m	
<b>Periodo</b>	<i>1<sup>er</sup> Periodo</i>	<i>2<sup>do</sup> Periodo</i>	<i>1<sup>er</sup> Periodo</i>	<i>2<sup>do</sup> Periodo</i>	<i>2<sup>do</sup> Periodo</i>	<i>1<sup>er</sup> Periodo</i>	<i>2<sup>do</sup> Periodo</i>	
<b>Temperatura promedio</b>	15,2 °C	15,57 °C	11,35 °C	11,65 °C	2,20 °C*	2,03 °C*	1,44 °C*	
<b>Pesticida Organoclorado</b>	<b>pg/m<sup>3</sup></b>	<b>pg/m<sup>3</sup></b>	<b>pg/m<sup>3</sup></b>	<b>pg/m<sup>3</sup></b>	<b>pg/m<sup>3</sup></b>	<b>pg/m<sup>3</sup></b>	<b>pg/m<sup>3</sup></b>	<b>pg/m<sup>3</sup></b>
α-HCH	0,2	1,1	1,7	1,8	18,2	BDL	12,8	
γ-HCH	0,3	1,98	1,5	1,6	19,5	8,96	13,5	
<b>ΣHCH</b>	<b>0,5</b>	<b>3,1</b>	<b>3,2</b>	<b>3,4</b>	<b>37,7</b>	<b>9</b>	<b>26,3</b>	
Hept	BDL	0,5	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	
Heptx	BDL	BDL	BDL	BDL	278	BDL	250	
TC	0,06	0,2	0,15	0,15	1,6	BDL	0,8	
CC	BDL	0,4	0,32	0,33	BDL	BDL	2,4	
TN	BDL	0,1	0,12	0,12	BDL	BDL	0,7	
<b>ΣCHL</b>	<b>0,06</b>	<b>0,7</b>	<b>0,59</b>	<b>0,60</b>	<b>1,6</b>	<b>BDL</b>	<b>3,9</b>	
Endosulfan I	49	104	212	218	1090	461	1115	
Endosulfan II	1	3,6	9,6	10	42	25	22	
Endo SO4	2	8	13	13	28	24	19	
<b>ΣEndoslfan</b>	<b>52</b>	<b>115,6</b>	<b>234,6</b>	<b>241</b>	<b>1160</b>	<b>510</b>	<b>1156</b>	
opDDE	BDL	BDL	11	11	54	BDL	BDL	

\* Fuente datos climáticos, “reseau d'observation du Glacier Zongo, ORE et MEVIS - IRD-France”.

HCH (Hexaclorociclohexanos); TC (Trans-clordano); CC (Cis-clorano); TN (Transnona-clorano); CHL (Cloranos).

BDL = Bajo el Límite de detección.

Σ Hexaclorociclohexanos (α- y γ-HCH). Los HCHs son plaguicidas en frutas, hortalizas y plantaciones forestales. También se encuentra en medicamentos (lociones, cremas o champús para tratar piojos y sarna en el cuerpo [13]. La suma total de las concentraciones de HCH encontradas varían de 0,6 pg/m<sup>3</sup> a 37,61 pg/m<sup>3</sup> (Tabla 2).

Las concentraciones de HCHs encontradas en este estudio fluctúan en el mismo orden de magnitud que en otras áreas remotas de Chile con valores de 3,5 pg/m<sup>3</sup> como mínima y 44 pg/m<sup>3</sup> como máxima [15]. En la Figura 3, es posible observar un aumento de sus niveles a lo largo del gradiente altitudinal con un r<sup>2</sup>=0,96 y p<0,05 primer



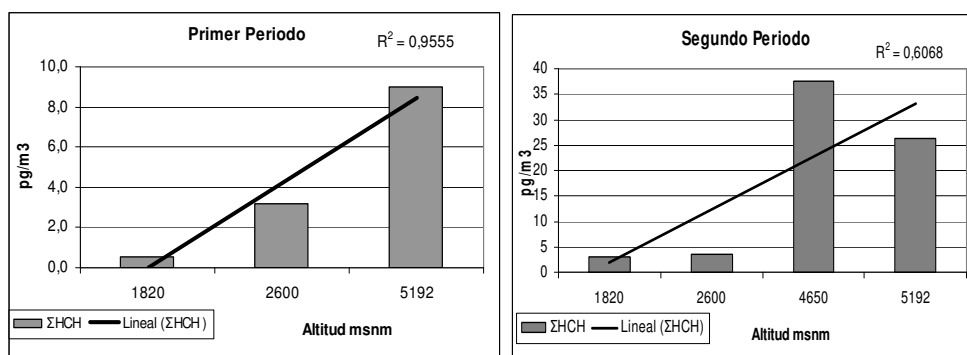
periodo y  $r^2=0,61$  y  $p<0,05$  segundo periodo, con excepción del punto 3 al punto 4 donde existe una leve disminución. El tercer punto presenta características geográficas diferentes con respecto a las otras zonas debido a que es un lugar más abierto, y se encuentra en un paso montañoso, recibiendo las corrientes del viento tanto del este como del oeste. En cambio el último punto, aunque se encuentra a más altitud, tiene al Huayna Potosí como barrera natural de los vientos del oeste. Vemos además en el gráficos 2, que tanto en el primer periodo como en el segundo,  $\gamma$ -HCH (lindano) presenta valores levemente mayores que  $\alpha$ -HCH, excepto en la segunda estación donde  $\alpha$ -HCH es mayor en ambos periodo de muestreo con un valor de  $0,2 \text{ pg/m}^3$  (Tabla 2).

*Heptacloro y epóxido de heptacloro.* El heptacloro es un insecticida, utilizado fundamentalmente contra insectos del suelo y los termes. Asimismo, se emplea en la lucha contra los insectos del algodón, los saltamontes y algunas plagas de cultivos, así como para combatir el paludismo. El heptacloro se metaboliza en los animales y en contacto con el Oxígeno a epóxido de heptacloro [4][16].

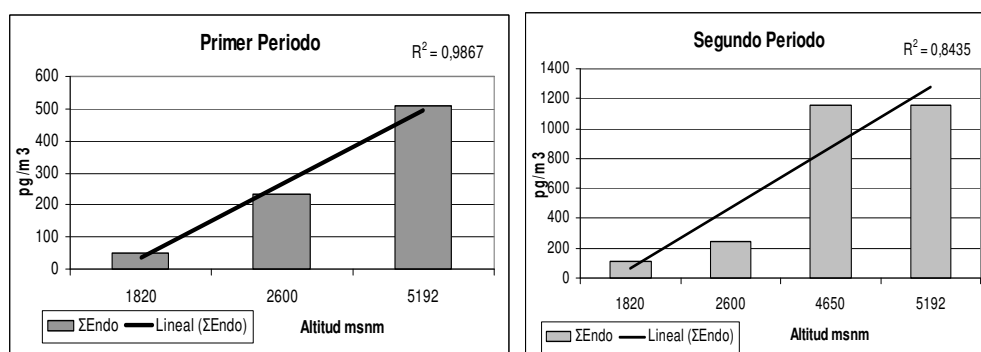
Heptacloro fue detectado solamente en la estación 1 con una concentración de  $0,5 \text{ pg/m}^3$ . En cambio el epóxido de Heptacloro se encontró en las dos estaciones a mayor altitud, con un valor de  $278 \text{ pg/m}^3$  y  $251 \text{ pg/m}^3$  respectivamente, con una disminución de las concentraciones entre las dos últimas estaciones. El Heptx es un producto de degradación del Hept, lo que sugiere un uso antiguo de Heptacloro.

*Clordanos.* El clordano es un insecticida de amplio espectro que se ha utilizado en cultivos agrícolas como hortalizas, cereales de grano pequeño, maíz, otras semillas oleaginosas, papa, caña de azúcar, remolacha azucarera, frutas, nueces, algodón, yute, además contra los termes [16]. Los resultados obtenidos en este estudio muestran concentraciones de clordanos que fluctuaron entre  $0,06$  y  $3,8 \text{ pg/m}^3$  para la suma de los diferentes isómeros. Estos compuestos también exhibieron un aumento de sus niveles a lo largo del gradiente altitudinal en el segundo periodo con un  $r^2=0,81$  y  $p<0,05$  (Figura 3 y 4). En el primer periodo no se encontró tanto en la primera estación como en la última.

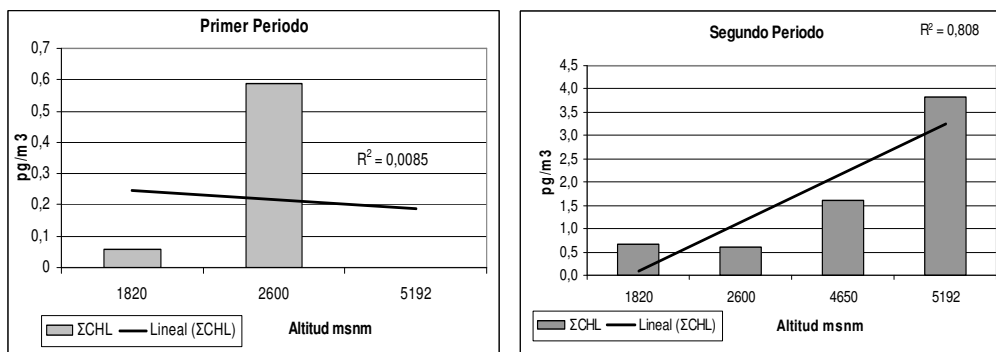
La relación de mezcla de uso del clordano es de 3 de TC por 1,92 de CC. con un valor de  $\text{TC/CC} = 1,56$  [4]. Sabiendo que el TC se degrada más rápidamente que el CC, es que tenemos que la relación de TC/CC menor a 1 indica un uso pasado del pesticida y un valor cercano a 1,56 muestra un uso reciente de clordano [4]. En este estudio encontramos que la relación presenta un valor medio de  $0,41 \pm 0,08$  lo que sugiere un uso pasado del pesticida, donde el CC presenta un valor mayor que TC.



(A)



(B)



(C)

**Figura 3:** Concentraciones de OCPs, a diferentes Altitudes con la línea de tendencia y el valor  $r^2$  (A) Endosulfan I + Endosulfan II; (B)  $\alpha$ -Hexaclorociclohexano +  $\gamma$ -Hexaclorociclohexano; (C) TC+TN+CC.

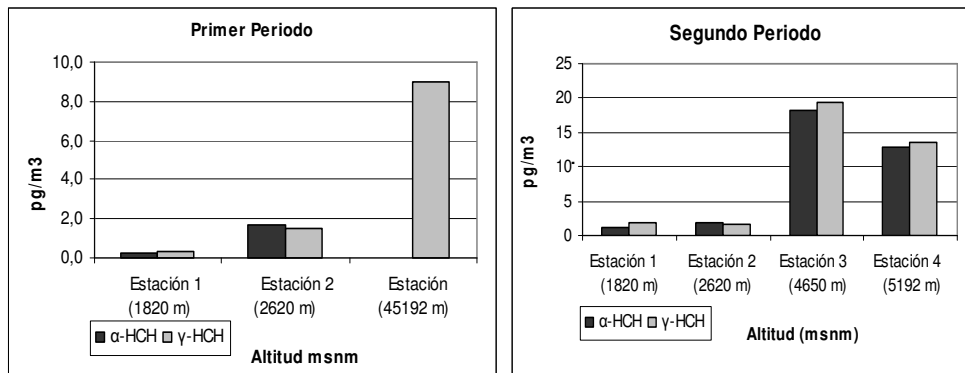


Figura 4: Concentraciones de α- y β-Hexaclorociclohexano a diferentes altitudes. A la derecha tenemos el primer periodo, a la izquierda el segundo periodo.

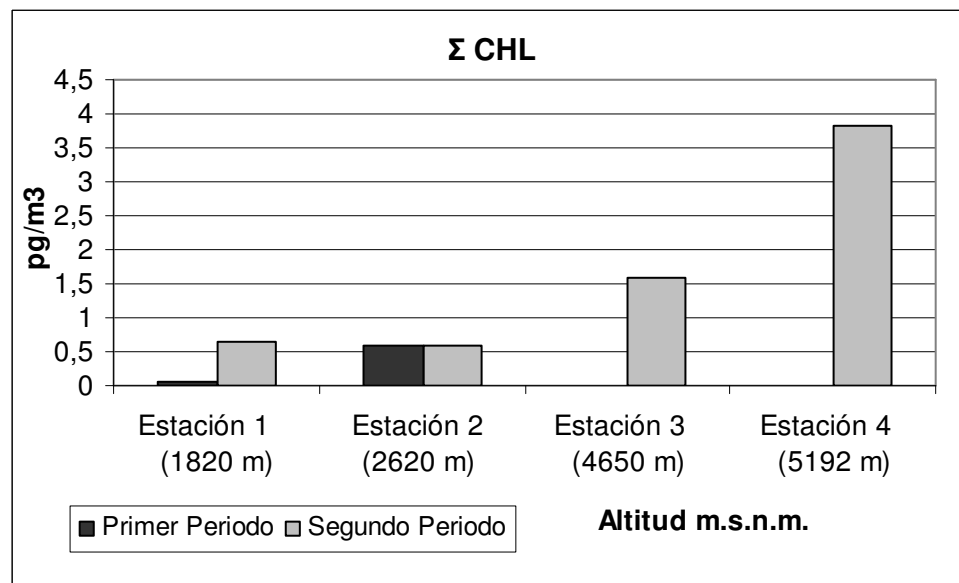


Figura 5: Suma de las Concentraciones de Chloordanos (TC+CC+TN), a diferentes altitudes.

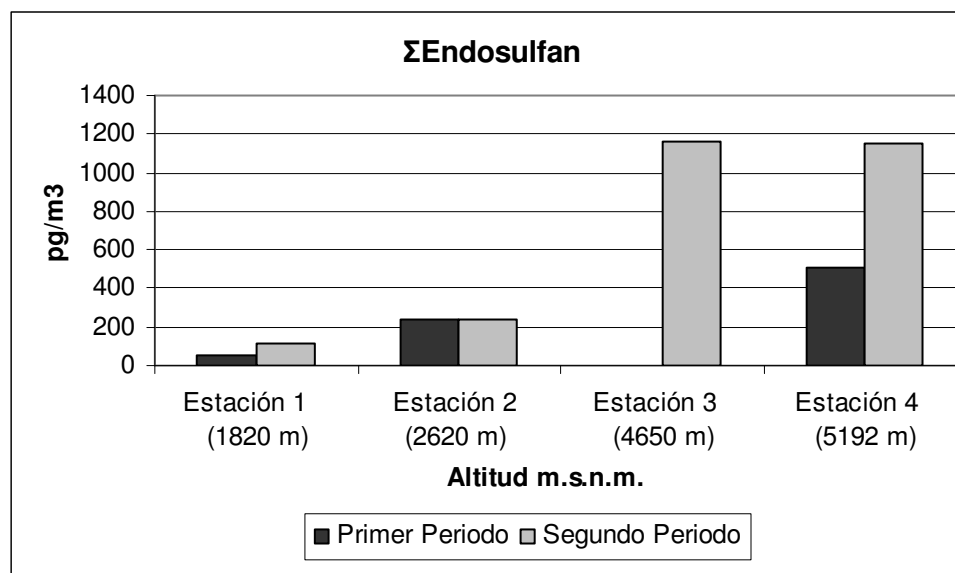
En la tercera estación se observa solamente TC y a una concentración relativamente alta en comparación con los demás puntos, y no así los demás isómeros, esto se podría deber a la abundancia de heptacloro, lo cual también se ve a menor medida en la cuarta estación, ya que el heptacloro que se utiliza presenta clordanos especialmente TC [15]. O también podría ser por un uso puntual de clordano en abundancia.

*Endosulfanes (I, II y SO<sub>4</sub>)*. El endosulfan es un pesticida usado actualmente en gran medida, pero el cual no se encuentra dentro de los doce COPs “the dirty dozen list”, originalmente reconocidos y prohibidos [21]. Este compuesto presentó las concentraciones más altas (Figura 6), con un marcado aumento de sus niveles a lo largo de todo el gradiente altitudinal con un  $r^2=0,96$  y  $p<0.05$  primer periodo y  $r^2=0,84$  y  $p<0.05$  segundo periodo (Figura 3)

La mezcla utilizada comercialmente de endosulfan I es 70% y endosulfan II es de 30% con una posible conversión de endosulfan I a endosulfan II [2]. En este estudio se observó que endosulfan I es, de lejos, el isómero más abundante, presentando hasta 50 veces concentraciones más altas que el endosulfan II, reflejando un posible uso actual de endosulfan I o aplicaciones recientes de pesticida durante periodo de verano (Tabla 2).

Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos a nivel regional en un estudio global de pesticidas organoclorados (GAPS study) [14], donde el endosulfan es el pesticida con valores mayores alcanzando concentraciones de  $\text{ng/m}^3$  ( $11000 \text{ pg/m}^3$ ) en Bahía Blanca (Argentina) y  $265 \text{ pg/m}^3$  en Sede Arauca (Colombia).

En la Figura 5 podemos observar una tendencia decreciente de las concentraciones entre la tercera y la cuarta estación. Resultados similares fueron observados para HCHs, Hept y Heptx. Por lo que la estación tres es la que presenta los valores mayores entre los diferentes lugares muestreados.



**Figura 6:** Suma de las Concentraciones de Endosulfan (Endo. I + Endo.II), del primer y segundo periodo de muestreo a diferentes altitudes.

*DDT*s. El DDT se utilizó ampliamente durante la Segunda Guerra Mundial para proteger a las tropas y los civiles de la propagación del paludismo, el tifus y otras enfermedades transmitidas por vectores. Después de la guerra, el DDT se utilizó en diversos cultivos agrícolas y también en la lucha contra los vectores de enfermedades. Todavía se sigue produciendo y utilizando en la lucha antivectorial, en los países tropicales principalmente.

El único isómero de DDT encontrado fue op DDE, los demás se encontraban por debajo del IDL. Encontrándose en las estaciones 2 y 3, pero ninguno de los isómeros estaban presentes en las otras dos estaciones.

Vemos que los valores, al igual que el resto de los OCPs, presentan una tendencia a aumentar con la altitud, aunque no se presenta este pesticida en la estación a mayor altitud ni en el de menor. La concentración varía de 11 pg/m<sup>3</sup> en la estación 2 a 54 pg/m<sup>3</sup> en la estación 3.

Podemos observar que existe una tendencia general de los OCPs a aumentar a medida que aumenta la altitud [5][17], ya que a mayor altitud la temperatura es menor y existe una mayor condensación (Figura 3) [23].

También se ve una disminución leve de los valores entre las estaciones 3 y 4, a pesar de que aumenta la altitud. Por lo tanto la estación 3 es la que presenta las mayores concentraciones de pesticidas.

Por consiguiente podemos decir que hemos encontrado mayores concentraciones a mayor altitud, llegando hasta la base de la montaña (tercera estación), desde la cual se observa que la concentración disminuye levemente, por lo que se ve una leve disminución en su transporte a mayor altitud en la montaña. Además hemos visto que la característica específica de este punto es que es más abierto, que el punto cuatro, pudiendo recibir tanto la influencia del altiplano (viento del oeste) como de los yungas del lado oriental, de donde proviene en todo caso la mayor influencia.

Además el pesticida que presenta una concentración mayor en el aire es el Endosulfán, tanto el I como el II, el cual continúa siendo utilizado ampliamente.

## Referencias

- [1] Alcock R., Bashkin V., Bisson M., Brecher R., van Bree L., Chrast R., Colosio C., Desqueyroux H., Evstafjeva E., Feeley M., Filyk G., Guardans R., Hakansson H., Hausmann T., Holoubek I., Jakubowski M., Johansson N., Krauthacker B., Krzyzanowski M., Kvaeven B., Lots T., Malanichev A., Niciu E., Opopol N., Phillips K., Pichard A., Pichsheva I., Repaso-Subang T., Schlabach M., Shalaru I., Seum S., Stone D., Straehl P., Tafaj L. & Vickers C. 2003. Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. *World Health Organization. Regional Office for Europe*. Copenhagen: 1-19.

- [2] Alegria H., Bidleman T. And Shaw T. 2000. Organochlorine Pesticides in Ambient Air of Belize, Central America. *Environmental Science & Technology*. 34: 1953-1958.
- [3] Bartkow M., Jones K., Kennedy K., Holling N., Hawker D. & Muller J. 2004. Evaluation of performance reference compounds in PUF passive air samplers at different wind speeds. *Organohalogen Compounds* 66: 139-144.
- [4] Bidleman, Jantunen L., Helm P., Brorström-Lundén E. and Juntto S. 2002. Chlordane Enantiomers and Temporal Trends of Chlordane Isomers in Arctic Air. *Environmental Science & Technology*. 36: 539-544.
- [5] Daly G. and Wania F. 2005. Organic Contaminants in Mountains. *Environmental Science & Technology*. 39: 385-398.
- [6] Fernandez P. & Grimalt J. 2003. On the Global Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Analysis, Chimia*, 57: 514-521.
- [7] Gojun T., Mackay D., Jones K., Harner T. and Meijer S. 2004. Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environmental pollution*. 128: 139-148.
- [8] Harner, Shoeib M., Diamond M., Stern G. & Rosenberg B. 2004. Using Passive Sampling to Assess Urban-Rural Trends for Persistent Organic Pollutants. 1. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides. *Environmental Science & Technology*. 38: 4474-4483.
- [9] Jaward F. , Farrar N., Harner T., Sweetman A. & Jones K. 2004. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. *Environmental Science & Technology*. 38: 34-41.
- [10] Jaward F., Farrar N., Harner T., Sweetman A. & Jones K. 2004. Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Naphthalenes Across Europe. *Environmental Toxicology & Chemistry*: 23: 1355–1364.
- [11] Meakin S. 2000. COPs: What’s new with COPs research in the Arctic?. Canadian Arctic Resources Committee. *Northern Perspectives* 26. (1): 6-7.
- [12] Meijer Shoeib M., Jantunen L., Jones K. and Harner T. 2003. Air- Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 1. Field Measurement Using a Novel in Situ Sampling Device. *Environmental Science & Technology*. 37: 1292-1299.
- [13] Orris P., Chary L., Perry K. & Asbury J. 2000. Persistent Organic Pollutants (POPs) and human health. World Federation of Public Health Associations’ Persistent Organic Pollutants Project. Wfpha. Washington D.C: 38.
- [14] Pozo Gallardo K., Harner T., Wania F., Muir D., Barrie L. and Jones C. 2005. Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) Study. “Resultados preliminares presentados en el congreso Dioxin 2005” Toronto, Canada. pp. 1323-1326

- [15] Pozo K., Harner T., Shoeib M., Urrutia R., Barra R., Parra O. and Focardi S. 2004. Passive-Sampler Derived Air Concentration of Persistent Organic Pollutants on a North-South Transect in Chile. *Environmental Science & Technology*. 38: 6529-6539.
- [16] Ritter L., Solomon K., and Forget J. 1995. CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES: Informe de evaluación sobre: DDT, aldrina, dieldrina, endrina, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, bifenilos policlorados, dioxinas y furanos. Canadian Network of Toxicology Centres.
- [17] Schmidt W., Hapeman C., Fettinger J., Rice C. and Bilboulia S. 1997. Structure and Asymmetry in the Isomeric Conversion of  $\beta$ - to  $\alpha$ -Endosulfan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45: 1023-1026.
- [18] Shen L., Wania F., Lei Y., Teixeira C., Muir D. and Bidleman F. 2004. Hexachlorocyclohexanes in the North American Atmosphere. *Environmental Science & Technology*. 38: 965-975.
- [19] Shoeib M. & Harner T. 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*. 36 :4142-4151
- [20] Tesar C. 2000. COPs: What they are; How they are used; How they are transported. Canadian Arctic Resources Committee. *Northern Perspectives*. 26. (1): 2-5.
- [21] United Nations Environment Programme (UNEP). 2004. Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants. UNEP Chemicals Ginebra. Suiza: 103.
- [22] Van Drooge B. 2004. Long range atmospheric transport and fate of persistent organic pollutants in remote mountain areas. Universitat Autònoma de Barcelona. Memòria presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Ambientals. Barcelona. España.
- [23] Van Drooge B., Grimalt J., Torres-García J. and Cuevas E. 2002. Semivolatile Organochlorine Compounds in the Free Troposphere of the Northeastern Atlantic. *Environmental Science & Technology*. 36: 1155-1161.
- [24] Vasseur P. and Cossu-Leguille C. accepted 2005. Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations. *Chemosphere*. Article in Press.
- [25] Wania F., Shen L., Lei Y., Teixeira C., Muir D. 2003. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology*. 37: 1352-1359.