

## TOXICIDAD AGUDA DEL MALATION 500<sup>®</sup> Y TYSON 4E<sup>®</sup> EN *Capitella* sp.

Acute toxicity of Malation 500<sup>®</sup> and Tyson 4E<sup>®</sup> on *Capitella* sp.

Armando CALDERÓN RUIZ<sup>1\*</sup>, Víctor Hugo DELGADO BLAS<sup>1</sup> y Russell Giovanni UC PERAZA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Suelos, Ingeniería Ambiental, División de Ciencias e Ingeniería, Universidad de Quintana Roo, Blvd. Bahía s/n esquina Ignacio Comonfort, Col. del Bosque, 77019 Chetumal, Quintana Roo, México

<sup>2</sup> Instituto de Oceanografía, Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática, Universidade Federal do Rio Grande, km 8 Av. Itália, CEP 96201-900, Rio Grande - RS, Brasil

\*Autor para correspondencia: armandocalderon94@gmail.com

(Recibido julio 2017; aceptado octubre 2018)

Palabras clave: poliquetos, bioensayos, malatión, clorpirifós-etil, riesgo ecológico, mortalidad

### RESUMEN

Se determinó la toxicidad aguda de los plaguicidas Malation 500<sup>®</sup> y Tyson 4E<sup>®</sup>, los cuales tienen como ingrediente activo al malatión y al clorpirifós etil respectivamente, empleando como organismo de prueba a *Capitella* sp. recolectado en la Bahía de Chetumal y aclimatado en condiciones de laboratorio. Para ello se realizaron bioensayos de toxicidad de tipo estático por 48 h utilizando cinco concentraciones nominales distribuidas con una escala logarítmica, tres réplicas por concentración y un control por cada cámara de bioensayos; se emplearon 10 organismos por réplica en cristalizadores con sedimento tratado, solución salina y su respectivo volumen del plaguicida. Se registró la mortalidad y se determinó la concentración letal media (CL<sub>50</sub>) mediante el análisis Probit con un intervalo de confianza de 95 %. Los valores de CL<sub>50</sub> obtenidos fueron de  $27.79 \pm 2.67$  mg/L para el malatión y  $7.46 \pm 1.59$  mg/L para el clorpirifós etil; por lo tanto, se comprueba que este último fue el más tóxico. El análisis estadístico ANDEVA demostró que existen diferencias significativas entre las distintas concentraciones ( $p < 0.05$ ). Malation 500<sup>®</sup> se clasificó como ligeramente tóxico y Tyson 4E<sup>®</sup> como moderadamente tóxico para *Capitella* sp. Los cocientes de riesgo de ambos plaguicidas ( $CR < 1$ ) indican que su riesgo ecológico es despreciable.

Key words: polychaeta, bioassays, malathion, chlorpyrifos-ethyl, ecological risk, mortality

### ABSTRACT

The toxicity of Malation 500<sup>®</sup> and Tyson 4E<sup>®</sup>, whose active ingredients are malathion and chlorpyrifos ethyl, respectively, was experimentally determined using as test organism *Capitella* sp. collected in the Chetumal Bay and acclimated on lab. To do that, 48 h static toxicity bioassays were done using five nominal concentrations distributed in a logarithmic scale, a blank and three replicates for each bioassay chamber. Ten organisms were exposed to each concentration in crystallizer dishes with a sediment layer, saline solution and their respective volume of pesticide. Mortality was registered and median lethal concentrations (LC<sub>50</sub>) were determined through the Probit analysis with 95 % confident intervals. The LC<sub>50</sub> were  $27.79 \pm 2.67$  mg/L for Malation 500<sup>®</sup>

and  $7.46 \pm 1.59$  mg/L for Tyson 4E<sup>®</sup>, therefore this last one is more toxic. ANDEVA showed significant differences in the tested concentrations ( $p < 0.05$ ). Malation 500<sup>®</sup> was classified as slightly toxic and Tyson 4E<sup>®</sup> as moderately toxic for *Capitella* sp. Both risk quotients of the pesticides ( $RQ < 1$ ) indicate that the ecological risk is negligible.

## INTRODUCCIÓN

En México y todo el mundo se está incrementando el uso de plaguicidas, los cuales representan un riesgo potencial para los ambientes acuáticos (ríos, estanques, lagos y zonas costeras), a los que llegan principalmente por medio de la escorrentía superficial y la lixiviación (Vryzas et al. 2009). Por lo tanto, la contaminación del medio acuático por plaguicidas puede generar un problema muy serio en la calidad del agua, con la posibilidad de causar un desequilibrio ambiental y afectar a los organismos no blanco, como los peces y otros organismos acuáticos (Ferrero et al. 2001, Barbieri y Alves-Ferreira 2011).

El malatión y el clorpirifós etil, ingredientes activos del Malation 500<sup>®</sup> y Tyson 4E<sup>®</sup>, respectivamente, son insecticidas del grupo de los organofosforados, los cuales —a diferencia de los organoclorados— se degradan de forma más rápida en el ambiente (Hassan et al. 1993). Sin embargo, estos insecticidas son de muy amplio espectro; su baja selectividad los vuelve peligrosos para la biota acuática en general, incluyendo organismos del plancton, necton y bentos. Su principal vía de acción es la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa en las uniones neuronales (Reigart y Roberts 1999, Pandey et al. 2005, Barbieri y Alves-Ferreira 2011).

Estos agentes químicos son ampliamente utilizados en la agricultura para combatir una gran cantidad de plagas en diferentes cultivos, en procesos industriales, y también como componentes en insecticidas caseros y para aplicación urbana. Además, se encuentran entre los plaguicidas permitidos y más recomendados en México por el Centro Nacional de Programas Preventivos y Control de Enfermedades (CENAPRECE) para combatir las enfermedades infecciosas transmitidas por organismos vectores como los mosquitos, los cuales propagan el dengue, el chikungunya y otras enfermedades. Con el aumento del número de enfermedades transmitidas por esta vía, se tiene una mayor aplicación de dichos plaguicidas en las ciudades, por ejemplo, en áreas públicas para recreación y zonas de residencias (CENAPRECE 2016).

Los poliquetos son los invertebrados bénticos más abundantes y los que representan la mayor

biomasa en fondos blandos. Ocupan prácticamente todos los ambientes, desde zonas situadas a cientos de metros sobre el nivel del mar, hasta las grandes profundidades oceánicas y ambientes dulceacuícolas. Son excelentes indicadores de la calidad ambiental y tienen una importancia ecológica incuestionable, ya que son base de la cadena alimenticia y por sus hábitos detritívoros ayudan a la recirculación de los nutrientes (Liñero-Arana 2009).

Uno de los grupos de poliquetos más importantes son los capitélidos, que habitan los fondos blandos y tienen poblaciones muy numerosas; debido a su abundancia, forman una parte fundamental del flujo energético en esos ambientes, además de ser los que mejor reflejan el grado de contaminación orgánica. Particularmente, el complejo de especies de *Capitella capitata* Fabricius 1780 fue uno de los primeros taxones designados como indicadores de contaminación, por tener la capacidad de reproducirse y establecerse en condiciones muy adversas en sedimentos con alta concentración de materia orgánica (García-Garza 2009).

El poliqueto *Capitella* sp. es un organismo muy importante en los sedimentos blandos de la bahía de Chetumal. Delgado-Blas et al. (2011) registraron un total de 12 especies de poliquetos en la bahía, donde los capitélidos, que se encuentran presentes a lo largo de toda la zona conurbada, fueron el quinto grupo con mayor abundancia relativa. A pesar de su importancia en los fondos blandos de la bahía de Chetumal, este poliqueto no ha sido empleado en estudios de toxicidad con plaguicidas; sin embargo, estudios ecotoxicológicos con detergentes lo recomiendan como organismo de prueba para bioensayos de toxicidad (Uc-Peraza y Delgado-Blas 2015).

Las pruebas de toxicidad acuáticas son procedimientos en los que se miden las respuestas de los organismos acuáticos y se utilizan para detectar o medir la presencia o el efecto de una o más sustancias, residuos o factores ambientales que actúan de manera aislada o en combinación (APHA/AWWA/WPCF 1992). Los ensayos de toxicidad han permitido establecer los límites permitidos para los distintos contaminantes, evaluar su impacto sobre las comunidades de los ambientes que las reciben y comparar la sensibilidad de una o más especies a distintos tóxicos o a diferentes condiciones para el mismo tóxico.

En el presente estudio, el objetivo principal fue evaluar la toxicidad de Malatión 500<sup>®</sup> y Tyson 4E<sup>®</sup> en organismos de la especie del poliqueto *Capitella* sp. de la Bahía de Chetumal mediante la realización de bioensayos de toxicidad aguda de tipo estático, y con ello determinar las concentraciones letales medias y el grado de toxicidad, así como estimar su riesgo ecológico. Dicha información es una contribución importante al conocimiento ecotoxicológico.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron organismos adultos de *Capitella* sp., muestras de sedimento y agua en la Bahía de Chetumal, en tres sitios libres de descargas directas de aguas residuales como sugieren Uc-Peraza y Delgado-Blas (2015): el primero ubicado en las coordenadas geográficas 18° 30' 49.86" N y 88° 16' 32.68" O; el segundo en 18° 29' 38.18" N y 88° 17' 16.37" O, y el tercero en 18° 29' 33.51" N y 88° 17' 35.42" O. Los organismos fueron recolectados del sedimento superficial utilizando un nucleador de PVC de 10 cm de diámetro y 35 cm de altura, un tamiz de abertura de malla de 0.5 mm y pipetas de plástico. Cada organismo se colocó en un vial diferente con agua del mismo sitio de muestreo, con la finalidad de no causarles estrés al enrollarse con otros organismos; posteriormente se transportaron al laboratorio. En cada sitio de muestreo se midieron los parámetros fisicoquímicos del agua superficial con los siguientes equipos de medición: refractómetro (salinidad), termómetro de mercurio (temperatura), potenciómetro HANNA HI 991001 (pH) y oxímetro HANNA HI 9142 (oxígeno disuelto). La especie de estudio se identificó mediante observación en un microscopio óptico y un estereoscopio, utilizando las claves de García-Garza (2009), seleccionando organismos adultos de aproximadamente 10 a 15 mm de longitud. Los organismos que presentaban una coloración pálida, que tenían poco movimiento o que se encontraban fragmentados fueron descartados (Uc-Peraza y Delgado-Blas 2015). Los organismos seleccionados se colocaron en peceras de vidrio (10 × 25 × 10 cm) con 2 L de agua y una capa de aproximadamente 5 cm de sedimento del sitio de muestreo, con aplicación de aireación constante. Se conservaron a temperatura de laboratorio (25 ± 1 °C), donde se llevó a cabo la aclimatación durante dos días completos, y con ciclo de luz-oscuridad natural. No se les proporcionó alimento, ya que estos organismos se alimentan de la materia orgánica presente en el sedimento.

El sedimento (arena fina con 0.79 % de materia orgánica) recolectado para las pruebas ecotoxicológicas se tamizó con una abertura de malla de 0.5 mm, eliminando así cualquier otro organismo presente en la muestra que pudiera depredar a los organismos de prueba y partículas grandes que pudieran dañar a los gusanos. Posteriormente se le retiró el exceso de agua por decantación y finalmente se refrigeró a 2 °C durante 48 h para evitar la degradación de la materia orgánica y para eliminar los microorganismos.

Las concentraciones de Malation 500<sup>®</sup> (50 % malatión, 50 % solventes y emulsificantes) y Tyson 4E<sup>®</sup> (45.21 % clorpirifós etil, 54.79 % solventes y emulsificantes) se basaron en los equivalentes relativos de su ingrediente activo. Primero se realizó una prueba exploratoria para cada plaguicida con el objetivo de determinar el rango de concentraciones de las pruebas definitivas. Las cinco concentraciones nominales fueron uniformemente espaciadas dentro de una escala logarítmica con factores de 0.75 y 0.78 para los bioensayos de Malation 500<sup>®</sup> y Tyson 4E<sup>®</sup>, respectivamente; la concentración más alta elegida fue multiplicada por el factor correspondiente para obtener la segunda concentración, la cual también fue multiplicada por dicho factor para obtener la tercera concentración, y así sucesivamente. Los factores empleados fueron obtenidos a partir de las pruebas exploratorias. Las concentraciones nominales usadas en la cámara de bioensayos de Malation 500<sup>®</sup> fueron 50, 39, 30.42, 23.72 y 18.5 mg/L, y para Tyson 4E<sup>®</sup> fueron 18, 13.5, 10.12, 7.59 y 5.69 mg/L. Para la preparación de los bioensayos definitivos se colocaron 10 organismos en cristalizadores de 10 cm de diámetro y 5 cm de altura, donde se habían introducido previamente 10 g de sedimento tratado y el agua salina (agua destilada + sal marina marca Oceanic<sup>®</sup>), para finalmente agregarles el volumen específico de los plaguicidas y así obtener las concentraciones deseadas. El volumen total en los cristalizadores fue de 200 ml. Se realizaron tres réplicas por cada concentración y un control sin plaguicida para cada cámara de bioensayos.

Los bioensayos realizados fueron de tipo estático a 48 h sin renovación de solución, con aplicación de aireación constante y sin añadir alimento. La mortalidad se registró en los siguientes intervalos de tiempo: 1, 2, 4, 8, 16, 24, 36 y 48 h. Los organismos muertos fueron contabilizados y retirados de los cristalizadores en cada lectura de mortalidad tomando en cuenta las consideraciones de APHA/AWWA/WPCF (1992): organismos inmóviles en la superficie del sedimento, hinchados y con coloración pálida. Al inicio y al final de las pruebas se midieron los mismos parámetros que en los puntos de muestreo.

Los valores de  $CL_{50}$  a 48 h fueron calculados utilizando el método Probit mediante análisis gráfico con intervalos de confianza al 95 % (APHA/AWWA/WPCF 1992). El procedimiento utilizado cumplió con lo establecido por la norma mexicana NMX-AA-087-1995-SCFI. Se realizaron análisis de correlación de Pearson para observar algún grado de asociación entre las concentraciones del plaguicida y el porcentaje de mortalidad. Para detectar las diferencias estadísticas significativas entre los tratamientos se utilizó la prueba paramétrica de análisis de varianza (ANDEVA) de una vía. Previamente, para cubrir los requisitos del ANDEVA paramétrico se aplicaron pruebas de homogeneidad de varianza (Levene) y de normalidad (Shapiro-Wilk's). El nivel de confianza utilizado en este trabajo fue de 95 %.

Una vez obtenidos los valores de  $CL_{50}$  se utilizó la información del **cuadro I** (Naserabad et al. 2015) para determinar la clasificación de toxicidad de ambos plaguicidas organofosforados y de esta manera tener una referencia de su grado de toxicidad. Por último, se calculó el cociente de riesgo (CR) mediante la división de la concentración ambiental prevista (PEC) entre la concentración ambiental de efectos no previstos (PNEC). Cuando el CR tiene un valor menor que 1, existe un riesgo despreciable; si tiene un valor mayor o igual a 1, existe la posibilidad de que haya un riesgo ecológico asociado (Campbell et al. 2006). Los valores de la PEC para malatión y clorpirifós-etil son de 0.095 y 0.280  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente (Vryzas et al. 2009). El valor PNEC se obtiene dividiendo la  $CL_{50}$  obtenida entre un valor de compensación (100);  $PNEC = CL_{50}/100$  (APHA/AWWA/WPCF 1992; Uc-Peraza y Delgado-Blas 2015).

**CUADRO I.** CLASIFICACIÓN DEL GRADO DE TOXICIDAD DE PLAGUICIDAS

Grados de toxicidad	$CL_{50}$ (mg/L)
Extremadamente tóxico	< 0.1
Muy tóxico	0.1-1
Moderadamente tóxico	1-10
Ligeramente tóxico	10-100
Prácticamente no tóxico	> 100

Fuente: Naserabad et al. 2015

## RESULTADOS

Los valores de los parámetros fisicoquímicos medidos en el agua de las pruebas ecotoxicológicas definitivas registraron ligeras variaciones entre los

tratamientos. La temperatura presentó una variación de 24.73 a 25.80 °C. El pH del agua varió entre 7.61 y 7.80 y fue ligeramente más alto que neutro. El oxígeno disuelto fluctuó entre 4.88 y 5.2 mg/L y la salinidad fue el único parámetro que permaneció constante en todo el experimento (**Cuadro II**).

Los porcentajes de mortalidad de *Capitella* sp. expuesta a los plaguicidas organofosforados a 48 h se encuentran en el **cuadro III**. Al realizar la prueba de Shapiro-Wilk's se observó que la distribución de los datos fue normal. En los controles no se registró ningún organismo muerto y el máximo porcentaje de mortalidad fue de 93.3 %. Además, el coeficiente de correlación ( $r = 0.9686$ , Malation 500®;  $r = 0.9749$ , Tyson 4E®) entre la concentración del plaguicida y el porcentaje de mortalidad fue estadísticamente significativo ( $p < 0.05$ ) en ambos plaguicidas. Esto significa que la tasa de mortalidad de *Capitella* sp. se incrementó conforme aumentó la concentración del plaguicida durante las 48 h de exposición.

Los valores de toxicidad aguda en términos de  $CL_{50}$  a 48 h para malatión fueron de  $27.79 \pm 2.67$  mg/L ( $y = -3.4866 + 5.8775x$ ,  $r^2 = 0.9907$ ,  $p < 0.05$ ) y para clorpirifós etil de  $7.46 \pm 1.59$  mg/L ( $y = 1.9365 + 3.507x$ ,  $r^2 = 0.9939$ ,  $p < 0.05$ ) (**Cuadro IV**).

El ANDEVA demostró que existen diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre las mortalidades obtenidas en las distintas concentraciones de los plaguicidas. Para el caso de las réplicas, no se encontraron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) respecto de las mortalidades presentadas en ellas.

En la clasificación del grado de toxicidad de los plaguicidas organofosforados con base en la  $CL_{50}$  obtenida para cada uno, Malation 500® se localizó en ligeramente tóxico (entre 10-100 mg/L) y Tyson 4E® como moderadamente tóxico (entre 1-10 mg/L) para la especie estudiada. El cociente de riesgo para ambos plaguicidas fue inferior a 1 (**Cuadro IV**).

## DISCUSIÓN

En el presente trabajo, la  $CL_{50}$  de Malation 500® en *Capitella* sp. resultó ser mayor al compararla con otros estudios donde se ha empleado malatión con invertebrados acuáticos; el oligoqueto *Limnodrilus hoffmeisteri*, que es el antecedente taxonómico más cercano, tiene una  $CL_{50}$  de 0.069 mg/L a 96 h de acuerdo con Martínez-Tabche et al. (2001). En dicho estudio se empleó el doble de tiempo de exposición, lo cual hace suponer que las concentraciones letales son menores; no obstante, la diferencia es amplia, siendo ese valor aproximadamente 400 veces más

**CUADRO II.** PROMEDIOS Y ERRORES ESTÁNDAR DE LOS PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS EN LAS SOLUCIONES DE LAS CÁMARAS DE BIOENSAYOS DE MALATIÓN Y CLORPIRIFÓS ETIL

Plaguicida	Concentración nominal (mg/L)	Temperatura (°C)	Oxígeno disuelto (mg/L)	pH	Salinidad
Malatión	0	24.8 ± 0.2	5.1 ± 0.9	7.80 ± 0.010	9
	18.5	24.78 ± 0.09	5.13 ± 0.3	7.77 ± 0.004	9
	23.72	24.86 ± 0.09	5.01 ± 0.27	7.75 ± 0.006	9
	30.42	24.73 ± 0.09	4.96 ± 0.28	7.74 ± 0.005	9
	39	24.81 ± 0.08	5.01 ± 0.33	7.73 ± 0.005	9
	50	24.76 ± 0.09	4.96 ± 0.29	7.72 ± 0.004	9
Clorpirifós etil	0	25.7 ± 0.1	5.2 ± 0.4	7.77 ± 0.020	9
	5.69	25.71 ± 0.07	5.08 ± 0.36	7.76 ± 0.009	9
	7.59	25.80 ± 0.06	5.05 ± 0.27	7.74 ± 0.013	9
	10.12	25.73 ± 0.08	5.06 ± 0.20	7.69 ± 0.009	9
	13.5	25.73 ± 0.09	4.88 ± 0.25	7.65 ± 0.014	9
	18	25.76 ± 0.06	5.00 ± 0.25	7.61 ± 0.008	9

**CUADRO III.** RESULTADOS DE MORTALIDAD A 48 H DE *Capitella* sp. EN LAS CÁMARAS DE BIOENSAYOS DE MALATIÓN Y CLORPIRIFÓS ETIL

Plaguicida	Concentración nominal (mg/L)	Núm. de organismos expuestos	Núm. de organismos muertos	Mortalidad (%)
Malatión	0	10	0	0
	18.5	30	5	16.7
	23.72	30	10	33.3
	30.42	30	16	53.3
	39	30	25	83.3
	50	30	28	93.3
Clorpirifós etil	0	10	0	0
	5.69	30	10	33.3
	7.59	30	16	53.3
	10.12	30	20	66.6
	13.50	30	24	80
	18	30	27	90

**CUADRO IV.** CONCENTRACIÓN LETAL MEDIA (CL<sub>50</sub>) A 48 H EN *Capitella* sp. CON INTERVALOS DE CONFIANZA AL 95 %, CLASIFICACIÓN DE TOXICIDAD Y RIESGO ECOLÓGICO DEL MALATIÓN Y EL CLORPIRIFÓS ETIL

Plaguicida	CL <sub>50</sub> (mg/L)	Clasificación de toxicidad	PNEC (mg/L)	CR	Riesgo ecológico
Malatión	27.79 ± 2.67	Ligeramente tóxico	0.2779	0.00034	Despreciable
Clorpirifós etil	7.46 ± 1.59	Moderadamente tóxico	0.0726	0.0038	Despreciable

PNEC: concentración ambiental de efectos no previstos, CR: cociente de riesgo



pequeño que lo encontrado en *Capitella* sp. Al parecer, *Limnodrilus hoffmeisteri* es mucho más sensible al malatión que la especie de poliqueto estudiada. En otros invertebrados acuáticos expuestos a malatión se han encontrado valores de  $CL_{50}$  de 0.013 mg/L a 96 h para el cangrejo *Chasmagnathus granulata* (Ferrero et al. 2001), 0.398 mg/L a 72 h para el camarón *Macrobrachium ferreirai* y 22.075 mg/L a 96 h para el caracol *Pomacea dilioidea* (Rico et al. 2011), así como 0.01 mg/L a 72 h para el crustáceo plantónico *Moina macrocopa* (Ren et al. 2007), siendo *Capitella* sp. menos sensible al malatión que dichas especies. Para los vertebrados acuáticos, como los peces, se han obtenido  $CL_{50}$  más bajas que la de *Capitella* sp. en *Hyphessobrycon erythrostigma* con 0.252 mg/L a 96 h (Rico et al. 2011), en *Carassius auratus* con 7.5 mg/L a 48 h (Naserabad et al. 2015) y en *Oreochromis mossambicus* con 0.002 mg/L a 48 h (Subburaj et al. 2018).

En el caso de la  $CL_{50}$  de Tyson 4E<sup>®</sup>, resultó ser mayor que la del oligoqueto *Limnodrilus hoffmeisteri*, cuya  $CL_{50}$  de clorpirifós etil a 24 h es 1.70 mg/L (Iannacone et al. 2000). Se observa que la especie de prueba del presente estudio es más tolerante a dicho plaguicida al tener una  $CL_{50}$  superior (4.3 veces más grande), a pesar del tiempo de exposición del oligoqueto, que fue la mitad del empleado en este estudio, lo cual implicaría concentraciones letales mayores. La  $CL_{50}$  de Tyson 4E<sup>®</sup> comparada con estudios de clorpirifós-etil con otros invertebrados acuáticos sigue siendo mayor, ya que, por ejemplo, el valor de la  $CL_{50}$  de los cangrejos *Spiralothelphusa hydrodroma* y *Oziotelphusa senex senex* es de 0.120 mg/L a 96 h y 0.2 mg/L a 96 h, respectivamente (Senthilkumar et al. 2007, Montagna 2012). Si comparamos el valor  $CL_{50}$  de nuestro estudio con otros organismos como los camarones *Palaemonetes pugio* (0.00037 µg/L a 96 h [Key y Fulton 1993]) y *Palaemonetes argentinus* (0.00049 µg/L a 96 h [Montagna y Collins 2008]), éste sigue siendo alto. Sin embargo, Serrano et al. (1995) evaluaron la toxicidad aguda de cinco plaguicidas organofosforados en el molusco bivalvo *Mytilus galloprovincialis*; en particular, para clorpirifós etil, registraron una  $CL_{50}$  a 96 h de 22.5 mg/L, superior al valor registrado en nuestro estudio. Conti (1987) observó que los poliquetos de la especie *Arenicola marina* presentaron daños severos en la epidermis y en la región de las branquias al ser expuestos al plaguicida carbaryl, lo cual puede deberse a que los cuerpos blandos de los poliquetos están expuestos al ambiente y por lo tanto se encuentran en contacto directo con los contaminantes, a diferencia de los moluscos, que cuentan con conchas rígidas y resistentes

que brindan cierta protección de los contaminantes (Uc-Peraza y Delgado-Blas 2015). Algunas especies de vertebrados, como los peces, resultaron tener una  $CL_{50}$  de clorpirifós etil menor que nuestros valores. López-Aca et al. (2018) realizaron bioensayos de toxicidad aguda a 48 h con la especie *Odontesthes bonariensis* y registraron una  $CL_{50}$  de 0.007 mg/L. En otro estudio, Tam et al. (2015) encontraron en la especie *Anabas testudineus* un valor de  $CL_{50}$  a 48 h de 2.00 mg/L.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede decir de manera general que *Capitella* sp. es más resistente al malatión que las especies de invertebrados y vertebrados acuáticos que han sido estudiados. En cuanto al clorpirifós etil, esta especie de poliqueto es más resistente que las especies de invertebrados, con excepción de los moluscos, y por otro lado fue muy tolerante en comparación con los vertebrados acuáticos. Una de las posibles razones de la tolerancia a los plaguicidas por parte de esta especie evaluada es el ambiente estuarino en que habita, puesto que los organismos de estos ambientes poseen defensas bien desarrolladas contra las fluctuaciones abióticas (Elliott y Quintino 2007).

Las comparaciones entre diferentes organismos, si bien son útiles como referencia, tienen ciertos inconvenientes. En primer lugar, los plaguicidas comerciales Malation 500<sup>®</sup> y Tyson 4E<sup>®</sup> contienen en su formulación distintos solventes y emulsificantes que no están especificados en sus etiquetas, los cuales, podrían generar diferentes efectos negativos en los organismos de prueba y aumentar o disminuir la persistencia y toxicidad de los ingredientes activos malatión y clorpirifós etil. Por otra parte, las condiciones en que se llevan a cabo los bioensayos, los xenobióticos empleados, la edad del organismo, la bioquímica y la fisiología de los organismos de prueba pueden ser determinantes en la respuesta de las distintas especies (Uc-Peraza y Delgado-Blas 2015).

*Capitella* sp. resultó más resistente al malatión que al clorpirifós etil, puesto que la  $CL_{50}$  de Malation 500<sup>®</sup> es 3.3 veces más grande que la de Tyson 4E<sup>®</sup>. Solamente se tiene un antecedente de otro plaguicida empleado en pruebas de toxicidad con organismos de la familia Capitellidae: Méndez et al. (2008) emplearon el insecticida organofosforado metamidofos en *Capitella* sp. Y del estero del Yugo en Mazatlán, México, obteniendo una  $CL_{50}$  de 0.54 mg/g de sedimento seco a 16 días. Este valor no es comparable de forma directa con el presente estudio debido que el tiempo de exposición fue mucho mayor, además de que el tóxico fue incorporado al sedimento y no al agua. No obstante, los resultados sí se pueden comparar con

los resultados de bioensayos de toxicidad aguda con otras sustancias disueltas en agua en organismos de la familia Capitellidae. A continuación se presentan las sustancias que han sido empleadas en dicha familia ordenadas de menor a mayor toxicidad con base en la CL<sub>50</sub>: detergentes comerciales (Uc-Peraza y Delgado-Blas 2015) < Malation 500® (este estudio) < petróleo crudo (Carr y Reish 1977) < cadmio (Reish 1980) < Tyson 4E® (este estudio) < plomo (Reish 1980) < cromo y trióxido de cromo (Reish 1980, Mance et al. 1984) < zinc < cobre < mercurio (Reish 1980) < cloruro de mercurio (Eisler 1987).

Al encontrarse diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre la mortalidad de *Capitella* sp. y las diferentes concentraciones de ambos plaguicidas, se comprueba que los resultados de mortalidad dependen de la concentración empleada, y que a mayor concentración se tiene un mayor número de organismos muertos. Este mismo comportamiento fue observado por Al-Ghanim (2012), quien evaluó la toxicidad del malatión en el pez *Oreochromis niloticus*. Igualmente, Barbieri y Álvés-Ferreira (2011) encontraron este patrón al evaluar la toxicidad del plaguicida organofosforado Folidol 600® en el pez *Oreochromis niloticus*.

Los parámetros físicos y químicos de los puntos de muestreo en la bahía de Chetumal fueron, en promedio, los siguientes: pH =  $7.82 \pm 0.02$ , temperatura =  $25.3 \pm 0.15$  °C, oxígeno disuelto =  $8.50 \pm 0.11$  mg/L y salinidad = 9. En las cámaras de bioensayos de ambos plaguicidas, el único parámetro que se mantuvo constante fue la salinidad con 9 (igual que el sitio de recolección). La temperatura y el pH de las pruebas son muy similares a los encontrados en el hábitat natural de *Capitella* sp. El oxígeno disuelto tuvo concentraciones menores que en los sitios de muestreo en ambas pruebas; sin embargo, se considera que esta diferencia de oxígeno disuelto no es determinante en los resultados, pues como menciona Méndez (2007), los poliquetos son organismos tolerantes a bajas concentraciones de oxígeno, y esto se comprueba al no detectarse ningún organismo muerto en los controles sin plaguicida. El pH en ambas cámaras de bioensayos, mostró una tendencia a disminuir ligeramente conforme se aumenta la concentración de los plaguicidas. En la cámara de bioensayos de Malation 500®, el pH disminuyó de un promedio máximo de 7.8 a un promedio mínimo de 7.72 (1.02 %), mientras que para el caso de Tyson 4E® disminuyó de 7.77 a 7.61 (2.05 %). Así, se observa que el pH disminuye en mayor medida en el plaguicida que resultó más tóxico. Los dos plaguicidas empleados se degradan en el ambiente en cuestión de días o algunas semanas por hidrólisis,

la cual depende en gran medida del pH; Newhart (2006) establece que el malatión en solución acuosa a una temperatura de 25 °C, tiene una vida media de 21 y 1.4 días a un pH de 6 y 8, respectivamente. Por lo tanto, al contar con valores de pH intermedios en la cámara de bioensayos, es posible que haya existido un porcentaje de degradación del malatión por hidrólisis en cada cristizador. Este tiempo de vida media relativamente corto del malatión fue uno de los factores para realizar la prueba con un tiempo de exposición de 48 horas y no de 96 horas, como en muchos otros estudios, puesto que es poco probable que se encuentren grandes concentraciones de este plaguicida por un tiempo prolongado en el ambiente debido a la degradación, disolución y dispersión. Por su parte, el clorpirifós etil tiene una vida media en solución acuosa a una temperatura de 25 °C de 73, 72 y 16 días a un pH de 5, 7 y 9, respectivamente (Racke 1993, Solomon et al. 2014). Por consiguiente, el clorpirifós etil tiene una mayor duración en el agua, y no se considera que se haya dado una reducción significativa por esta vía en la concentración inicial del plaguicida en la cámara de bioensayos. Por otra parte, no se puede descartar la degradación microbiana de los plaguicidas (Martínez-Tabche et al. 2001) debido a que los sedimentos son ambientes con altas cantidades de materia orgánica, pudiendo darse la proliferación de microorganismos.

Los valores de CL<sub>50</sub> obtenidos también fueron de utilidad para obtener la clasificación de toxicidad de los plaguicidas evaluados con *Capitella* sp. y para realizar una estimación de su riesgo ecológico. Primeramente, en cuanto a la clasificación toxicológica, se obtuvo que Malation 500® se encuentra clasificado como ligeramente tóxico para la especie estudiada, misma clasificación que la US-EPA (2009) le da al malatión, y Tyson 4E® se clasificó como moderadamente tóxico, también en correspondencia con la clasificación que la US-EPA (2002) le da al clorpirifós etil. Sin embargo, a pesar de que dichos plaguicidas resultaran con un grado de toxicidad menor para la especie de poliqueto, se obtuvieron CR menores a 1, con lo cual se estima que no representan un riesgo ecológico para dicha especie. Esto se debe a que las concentraciones ambientales previstas (PEC, por sus siglas en inglés) son muy bajas. No obstante, no se descarta que dichos plaguicidas por sí mismos, o en combinación con otras sustancias químicas puedan tener efectos sinérgicos o generar efectos a largo plazo (crónicos), ya que estos últimos se pueden manifestar a concentraciones muy bajas. Aunque el riesgo es despreciable para ambos plaguicidas, se recomienda emplear el malatión en vez del

clorpirifós etil para aplicación urbana en campañas de fumigación, ya que ambos son altamente efectivos para combatir las enfermedades transmitidas por vector (CENAPRECE 2016) y su CR es 11.17 veces más pequeño.

Es importante resaltar que los valores PEC utilizados para obtener los CR fueron calculados por Vryzas et al. (2009) con base en 88 muestreos realizados de 1999 a 2007 en ocho puntos ubicados a lo largo de los ríos Ardas, Evros y Erythropotamos en la frontera de Grecia con Bulgaria. Por lo tanto, debido a las diferencias climatológicas, geológicas y sociales, estos valores calculados podrían diferir de las concentraciones ambientales previstas para la Bahía de Chetumal. No obstante, permiten tener una referencia respecto a este término y las posibles consecuencias. Por lo anterior, se recomienda la determinación de dicha variable en futuros trabajos.

### CONCLUSIONES

Los estudios de toxicidad aguda son el primer paso en la determinación de los requerimientos de calidad del agua a nivel mundial y, en este caso, para la Bahía de Chetumal, Quintana Roo, México. Los valores de la  $CL_{50}$  a 48 h de los plaguicidas organofosforados Malation 500<sup>®</sup> y Tyson 4E<sup>®</sup> en *Capitella* sp., son de  $27.79 \pm 2.67$  mg/L y  $7.46 \pm 1.59$  mg/L, respectivamente. Por lo tanto, estos resultados demuestran que Tyson 4E<sup>®</sup> resultó ser más tóxico que Malation 500<sup>®</sup>.

*Capitella* sp. fue más tolerante al malatión y al clorpirifós etil en comparación con los resultados de otros estudios que utilizaron diferentes organismos acuáticos. Esta relativa tolerancia sugiere que estos organismos pueden ser buenos bioindicadores de ambos plaguicidas.

Los plaguicidas estudiados registraron una escala de ligeramente a moderadamente tóxicos para la especie de poliqueto, pero la evaluación de riesgo ecológico indica que no hay un riesgo asociado para las poblaciones acuáticas. Sin embargo, no se puede descartar la amenaza que representan los plaguicidas para la biota acuática.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los compañeros y colegas Irma Ciau Pat, Reiner Amir Yah, Aurelio May y Carlos Moo Alvarado, quienes brindaron su valioso apoyo durante la recolección de muestras. Igualmente se

agradecen los comentarios de dos revisores anónimos que con sus observaciones ayudaron a mejorar sustancialmente el trabajo.

### REFERENCIAS

- Al-Ghanim K.A. (2012). Acute toxicity and effects of sub-lethal malathion exposure on biochemical and haematological parameters of *Oreochromis niloticus*. Sci. Res. Essays 7 (16), 1674-1680. DOI: 10.5897/SRE12.039
- APHA/AWWA/WPCF (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. 17 ed. American Public Health, American Water Works Association y Water Pollution Control Federation, EUA, 1193 pp.
- Barbieri E. y Alves-Ferreira L. (2011). Effects of the organophosphate pesticide Folidol 600 on the freshwater fish, Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*). Pestic. Biochem. Phys. 99 (3), 209-214. DOI: 10.1016/pestbp.2010.09.002
- Campbell P.C., Chapman P.M. y Hale B.A. (2006). Risk assessment of metals in the environment. En: Chemicals in the environment, assessing and managing risk. Vol. 3, (Hester R.E. y Harrison R.M., Eds.). Issues in Environmental Science and Technology, Cambridge, Reino Unido, pp. 102-126.
- Carr R. y Reish D.J. (1977). The effect of petroleum hydrocarbons on the survival and life history of polychaetous annelids. En: Fate and effects of petroleum hydrocarbons in marine ecosystems and organisms (Wolfe D.A., Ed.). Pergamon, Oxford, Reino Unido, pp. 168-173.
- CENAPRECE (2016). Monitoreo de resistencia a insecticidas (adulticidas) utilizados en el programa de enfermedades transmitidas por vectores en México. Centro Nacional de Programas Preventivos y Control de Enfermedades, Secretaría de Salud, Ciudad de México, México, 98 pp.
- Conti E. (1987). Acute toxicity of three detergents and two insecticides in the lugworm, *Arenicola marina* (L.): A histological and a scanning electron microscopic study. Aquat. Toxicol. 10 (5), 325-334. DOI: 10.1016/0166-445X(87)90006-3
- Delgado-Blas V.H., Hernández H.A. y Kuk J.G. (2011). Distribución especial y temporal de poliquetos (Polychaeta: Annelida) de la bahía de Chetumal, Quintana Roo. En: Avances de ciencia y tecnología en Quintana Roo (Delgado-Blas V.H., Ortigón-Aguilar J.S., Vázquez-González M.M., González-Damián A. y Hernández-Rodríguez J., Eds.). Universidad de Quintana Roo, México, pp. 71-103.



- Eisler R. (1987). Mercury hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. Biological report 85 (1.10). Contaminant Hazard Review Reports 10. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Laurel, EUA, 63 pp.
- Elliot M. y Quintino V. (2007). The estuarine quality paradox, environmental homeostasis and the difficulty of detecting anthropogenic stress in naturally stressed areas. *Mar. Pollut. Bull.* 54 (6), 640-645.  
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.02.003
- Ferrero A.A., Gutiérrez M.M. y Cervellini P.M. (2001). Evaluación en laboratorio de la toxicidad aguda de los insecticidas malatión y deltametrina en *Chasmagnathus granulata* Dana (Crustacea, Brachyura, Grapsidae). *Investigaciones Marinas* 29 (1), 107-111.  
DOI: 10.4067/S0717-71782001000100009
- García-Garza M.E. (2009). Capitellidae Grube, 1862. En: Poliquetos (Annelida: Polychaeta) de México y América tropical (De León-González J.A., Bastida-Zavala J.R., Carrera-Parra L.F., García-Garza M.E., Peña-Rivera A., Salazar-Vallejo S.I. y Solís-Weiss V., Eds.). Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, pp. 101-104.
- Hassan I.M., Abdallah M.A., Naguib M.M. y Abou-Donia M.A. (1993). Toxicity, distribution, accumulation and cooling loss of malathion in tissues of tilapia and common carp fishes. *Grasas y Aceites* 44 (6), 339-344.
- Iannacone J., Alvario L., Caballero C. y Sánchez J. (2000). Cuatro ensayos ecotoxicológicos para evaluar lindano y clorpirifos. *Gayana (Concepc.)* 64 (2).  
DOI: 10.4067/S0717-65382000000200003
- Key P.B. y Fulton M.H. (1993). Lethal and sub-lethal effects of chlorpyrifos exposure on adult and larval stages of the grass shrimp *Palaemonetes pugio*. *J. Environ. Health Sci.* 28, 621-640.
- Liñero-Arana M. (2009). Prólogo. En: Poliquetos (Annelida: Polychaeta) de México y América (De León-González J.A., Bastida-Zavala J.R., Carrera-Parra L.F., García-Garza M.E., Peña-Rivera A., Salazar-Vallejo S.I. y Solís-Weiss V., Eds.). Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, p. v.
- López-Aca V., González P. y Carriquiriborde P. (2018). Lethal and sublethal responses in the fish *Odontesthes bonatiensis* exposed to chlorpyrifos alone or under mixtures with endosulfan and lambda-cyhalothrin. *Ecotoxicology* 27 (7), 968-979.  
DOI: 10.1007/s10646-018-1941-5
- Mance G., Brown V.M., Gardiner J. y Yates J. (1984). Proposed environmental quality standards for list II substances in water. Chromium. Technical Report TR 207. Water Research Centre, Medmenham, Reino Unido, 49 pp.
- Martínez-Tabche L., Galar-Martínez M., Olvera-Hernández E., Chehue-Romero A., López-López E. y Proal-Nájera J.B. (2001). Captación de malatión en sedimentos artificiales y su efecto tóxico sobre *Limnodrilus hoffmeisteri*. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 17 (3), 137-146.
- Méndez N. (2007). Relationships between deep-water polychaete fauna and environmental factors in the southeastern Gulf of California, Mexico. *Sci. Mar.* 71 (3), 605-622. DOI: 10.3989/scimar.2007.71n3605
- Méndez N., Aguas-Cabrera, D.N. y García-de la Parra L.M. (2008). Effects of methamidophos on sediment processing and body mass of *Capitella* sp. Y from Estero del Yugo, Mazatlán, Mexico. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 361 (2), 92-97.  
DOI: 10.1016/j.jembe.2008.05.002
- Montagna M.C. y Collins P.A. (2008). Oxygen consumption and ammonia excretion of the freshwater crab *Trichodactylus borellianus* exposed to chlorpyrifos and endosulfan insecticides. *Pestic. Biochem. Phys.* 92 (3), 150-155. DOI: 10.1016/j.pestbp.2008.07.009
- Montagna M.C. (2012). Toxicidad de clorpirifos como elemento activo de un formulado comercial en juveniles del cangrejo *Trichodactylus borellianus*. *Nat. Neotrop.* 41 (1), 31-40.
- Naserabad S.S., Mirvaghefi A., Gerami M.H. y Farsani H.G. (2015). Acute toxicity and behavioral changes of the gold fish (*Carassius auratus*) exposed to malathion and hinosan. *Iran. Journ. Toxicol.* 8 (27), 1203-1208.
- Newhart K. (2006). Environmental fate of malathion. Environmental Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation, California Environmental Protection Agency, Sacramento, EUA, 20 pp.
- Pandey S., Kumar R., Sharma S., Nagpure N.S., Srivastava S.K. y Verma M.S. (2005). Acute toxicity bioassays of mercuric chloride and malathion on air-breathing fish *Channa punctatus* (Bloch). *Ecotox. Environ. Safe.* 61, 114-120. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2004.08.004
- Racke K.D. (1993). Environmental fate of chlorpyrifos. Springer, Nueva York, EUA, 150 pp.  
DOI: 10.1007/978-1-4612-4362-5\_1
- Reigart J.R. y Roberts J.R. (1999). Recognition and management of pesticide poisonings. 5a ed. United States Environmental Protection Agency, Washington, EUA, 236 pp.
- Reish D.J. (1980). The effect of different pollutants on ecologically important polychaete worms. EPA-600/3-80-053. United States Environmental Protection Agency, Rhode Island, EUA, 138 pp.
- Ren Z., Zha J., Ma M., Wang Z. y Gerhardt A. (2007). The early warning of aquatic organophosphorus pesticide contamination by on-line monitoring behavioral changes of *Daphnia magna*. *Environ. Monit. Assess.* 134 (1-3), 373-383. DOI: 10.1007/s10661-007-9629-y

- Rico A., Waichman A., Gerber-Corrêa R. y Van den Brink P. (2011). Effects of malathion and carbendazim on Amazonian freshwater organisms: Comparison of tropical and temperate species sensitivity distributions. *Ecotoxicology* 20 (4), 625-634.  
DOI: 10.1007/s10646-011-0601-9
- Senthilkumar P., Samyappan K., Jayakumar S. y Deecarman M. (2007). Effect of chlorpyrifos on the nutritive value in a freshwater field crab, *Spiralothelphusa hydrodroma*. *Res. J. Agric. Biol.* 3 (6), 760-766.
- Serrano R., Hernández F., Peña J.B., Dosda V. y Canales J. (1995). Toxicity and bioconcentration of selected organophosphorus pesticides in *Mytilus galloprovincialis* and *Venus gallina*. *Arch. Environ. Con. Tox.* 29 (3). 284-290.
- Solomon K.R., Williams W.M., Mackay D., Purdy J., Giddings J.M. y Giesy J.P. (2014). Properties and uses of chlorpyrifos in the United States. En: *Ecological risk assessment for chlorpyrifos in terrestrial and aquatic systems in the United States* (Giesy J. y Solomon K., Eds.). Springer, Nueva York, EUA, 269 pp.  
DOI: 10.1007/978-3-319-03865-0\_2
- Subburaj A., Jawahar P., Jayakumar N., Srinivasan A. y Ahilan B. (2018). Acute toxicity bioassay on malathion (EC 50%) on the fish *Oreochromis mossambicus* (Tilapia) and associated histological alterations in gills. *J. of Entomol. Zool. Stud.* 6 (1), 103-107.
- Tam N.T., Berg H., Tuyen P. y Van-Cong N. (2015). Effect of chlorpyrifos ethyl on acetylcholinesterase activity in Climbing Perch (*Anabas testudineus* Bloch, 1972). *Arch. Environ. Con. Tox.* 69 (4), 515-524.  
DOI: 10.1007/s00244-015-0182-3
- Uc-Peraza R.G. y Delgado-Blas V.H. (2015). Acute toxicity and risk assessment of three commercial detergents using the polychaete *Capitella sp. C* from Chetumal Bay, Quintana Roo, Mexico. *Int. Aquat. Res.* 7 (4), 251-261. DOI: 10.1007/s40071-015-0112-z
- US-EPA (2002). EPA 738-F-01-006. Reregistration eligibility decision (RED) for chlorpyrifos. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, United States Environmental Protection Agency, Washington DC, EUA, 235 pp.
- US-EPA (2009). EPA 738-R-06-030. Reregistration eligibility decision (RED) for malathion. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, United States Environmental Protection Agency, Washington DC, EUA, 202 pp.
- Vryzas Z., Vassiliou G., Alexoudis C. y Papadopoulou-Mourkidou E. (2009). Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. *Water Res.* 43 (1), 1-10.  
DOI: 10.1016/j.watres.2008.09.021