



DESARROLLOS DE NIVELES GUÍA NACIONALES DE CALIDAD DE AGUA AMBIENTE CORRESPONDIENTES A CLORPIRIFOS

Julio 2005

INDICE

	<i>pág.</i>
I) Aspectos generales	I.1
III) Nivel guía de calidad de agua ambiente para protección de la biota acuática correspondiente a clorpirifos (aplicable a agua dulce)	III.1
III.1) <i>Introducción</i>	III.1
III.2) <i>Derivación del nivel guía de calidad para protección de la biota acuática</i>	III.3
III.2.a) <i>Selección de especies</i>	III.3
III.2.b) <i>Cálculo del Valor Agudo Final</i>	III.4
III.2.c) <i>Cálculo del Valor Crónico Final</i>	III.5
III.2.d) <i>Establecimiento del nivel guía de calidad para clorpirifos correspondiente a protección de la biota acuática</i>	III.6
IV) Nivel guía de calidad de agua ambiente para protección de la biota acuática correspondiente a clorpirifos (aplicable a agua marina)	IV.1
IV.1) <i>Introducción</i>	IV.1
IV.2) <i>Derivación del nivel guía de calidad para protección de la biota acuática</i>	IV.1
IV.2.a) <i>Selección de especies</i>	IV.1
IV.2.b) <i>Cálculo del Valor Agudo Final</i>	IV.4
IV.2.c) <i>Cálculo del Valor Crónico Final</i>	IV.3
IV.3) <i>Establecimiento del nivel guía de calidad para clorpirifos correspondiente a protección de la biota acuática</i>	IV.5
IX) Técnicas analíticas asociadas a la determinación de clorpirifos	IX.1
X) Referencias	X.1



I) ASPECTOS GENERALES

El clorpirifos, nombre usual con que se identifica al *O,O*-dietil *O*-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosforotioato, cuya fórmula molecular es $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$, es un insecticida organofosforado de amplio espectro comercializado principalmente con los nombres Dursban y Lorsban. Se lo utiliza desde 1970 en agricultura, clínica veterinaria y a nivel doméstico; además es utilizado para controlar la aparición de mosquitos en lagos y estanques (Giesy et al, 1999). En E.E.U.U., la Agencia de Protección Ambiental y los productores de clorpirifos han acordado un programa para reducir progresivamente sus aplicaciones domésticas (U.S. EPA, 2000). En Argentina, el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria permite su uso sin restricciones en la agricultura y a nivel doméstico (SENASA, 1998).

La acción erosiva del suelo, tanto de origen pluvial como atribuible a la irrigación, es potencialmente responsable del transporte de clorpirifos aplicado en áreas agrícolas hacia las aguas superficiales. En E.E.U.U., los niveles reportados de clorpirifos en agua superficial varían entre 28 y 100 ng/l (Giesy et al., 1999).

En los ecosistemas acuáticos, el clorpirifos es removido rápidamente de la columna de agua por hidrólisis, biodegradación, volatilización, fotodegradación y unión a los sedimentos. Por ser un compuesto bastante hidrofóbico, lo cual se manifiesta en el siguiente rango de valores del coeficiente octanol/agua: $\log K_{ow} = 4,7 - 5,3$ (De Brujin et al., 1989; McDonald et al., 1985), el clorpirifos se une fácilmente a la materia orgánica presente en la columna de agua y en los sedimentos. La adsorción en la materia orgánica constituye el principal mecanismo no degradativo para la remoción del clorpirifos presente en la columna de agua (Brock et al, 1992; Racke, 1993); en este sentido, Hughes et al. (1980) observaron que el 90% del clorpirifos disuelto en la columna de agua es secuestrado por el sedimento en un tiempo comprendido entre 2 y 10 días. Sin embargo, en ausencia de materia orgánica, la presión de vapor del clorpirifos, aunque moderada ($2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg a 25 °C) (Chakrabarti y Gennirch, 1987), puede determinar que la volatilización sea un mecanismo de remoción importante para este compuesto (Racke, 1993).

Los procesos de degradación del clorpirifos más importantes son la hidrólisis y la oxidación. La hidrólisis puede ser tanto química como bioquímica, esta última por intermedio de las enzimas fosfatasa, siendo el tricloropiridinol (TCP) el producto principal. El principal producto de oxidación es el oxón clorpirifos, que se hidroliza rápidamente a TCP, el que finalmente es degradado a dióxido de carbono por diversos organismos (Giesy et al., 1999). La temperatura, el pH, la radiación solar y las concentraciones de cationes metálicos tienen una correlación negativa con el tiempo de vida medio del clorpirifos. Al respecto, se han reportado tiempos de vida medios comprendidos entre 0,08 y 5 días, para la columna de agua, y entre 0,8 y 16,3 días, para los sedimentos (Miller et al, 1973; Knuth y Heinis, 1992).



III) NIVEL GUÍA DE CALIDAD DE AGUA AMBIENTE PARA PROTECCIÓN DE LA BIOTA ACUÁTICA CORRESPONDIENTE A CLORPIRIFOS (APLICABLE A AGUA DULCE)

III.1) Introducción

La acción tóxica del clorpirifos radica en su activación metabólica a oxón clorpirifos, compuesto que inactiva la AchE (acetilcolinesterasa), enzima encargada de inhibir la acción del neurotransmisor acetilcolina, interfiriendo de este modo con la transmisión normal de los impulsos nerviosos. La inactivación de la AchE provoca una sobreexcitación del sistema nervioso periférico que se manifiesta, dependiendo del grado de inactivación mencionado, en convulsiones, parálisis y muerte (Giesy, 1999). El clorpirifos es bioactivado a su forma tóxica rápidamente, ya que frente a exposiciones subletales, la inactivación de la AchE a nivel muscular y cerebral ocurre dentro de las primeras 24 horas (Benke et al., 1974). En lo que respecta a los posibles mecanismos de detoxificación, se ha observado que la reactivación de la AchE no ocurre espontáneamente y que el restablecimiento de su actividad requiere de la síntesis de nueva AchE o de la utilización de la AchE que no estuvo en contacto con el oxón clorpirifos. El tiempo requerido para regenerar la actividad normal de la AchE depende de la duración de la exposición y de la especie. Por ejemplo, para la trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*) se ha observado la ausencia de reactivación espontánea; sin embargo, para la especie de pez *Pimephales promelas* se observó que, cesado el contacto con el clorpirifos, se regeneraron los niveles de actividad normal de la AchE dentro de un periodo de 2 semanas (Wallace and Herzberg, 1988; Weiss, 1961). La sensibilidad de las diversas especies acuáticas frente al clorpirifos es muy variable, probablemente debido a diferencias en el comportamiento, los hábitos alimenticios, la sensibilidad de los receptores y la farmacocinética. La afinidad del oxón clorpirifos por otras esterasas tales como las AliE (alísterasas) puede otorgar cierta protección contra la inactivación de la AchE, configurando uno de los mecanismos que podría explicar la variación de toxicidad observada entre especies (Boone and Chambers, 1996). Así, para el pez *Gambusia affinis* se observó una inactivación más rápida de la AliE que de la AchE (Boone and Chambers, 1996). Esta capacidad puede no estar presente en todas las especies de peces o no ser igualmente efectiva en todos los estadios del desarrollo.

Generalmente, los crustáceos y las larvas de insectos son los animales más sensibles al clorpirifos, mientras que los rotíferos y moluscos son los más tolerantes (Sanders, 1969, 1972; Van Wijngaarden et al., 1993, 1996).

Los datos de toxicidad aguda de clorpirifos seleccionados para el establecimiento del nivel guía que se exponen en la Tabla III.1 comprenden concentraciones letales para el 50 % de los individuos (CL₅₀ – 96 h) que varían entre 0,1 µg/l, para los crustáceos *Ceriodaphnia dubia* (CDFG, 1993) y *Hyaella azteca* (Moore et al., 1998), y 21 µg/l, para la langosta de agua dulce *Procambarus clarki* (Cebrian et al., 1992). En varios ensayos de toxicidad aguda realizados con peces se demostró que la temperatura y el pH del agua, así como el tamaño y el estadio de desarrollo de los organismos, pueden influenciar la toxicidad del clorpirifos. Por ejemplo, para la trucha arco iris, las CL₅₀ – 96 h disminuyen de 51 µg/l, a 2 °C, a 7,1 µg/l, a 13 °C (Macek et al, 1969). Los primeros estadios del desarrollo pueden ser muy susceptibles a la toxicidad del clorpirifos; por ejemplo, las CL₅₀ – 96 h para *Pimephales promelas* son



iguales a 120 y 203 $\mu\text{g/l}$, para los individuos recién eclosionados y juveniles, respectivamente (Holcombe et al, 1982; Jarvinen and Tanner, 1982).

En cuanto a los efectos crónicos del clorpirifos, existe poca información disponible. Para los invertebrados, se determinaron $\text{CL}_{50} - 10$ d iguales a 0,07 $\mu\text{g/l}$, para el insecto *Chironomus tentans* (Ankley et al., 1994,) y 0,09 $\mu\text{g/l}$, para el anfípodo *Hyalella azteca* (Phipps et al., 1995). En lo referente a efectos subletales, se registró el valor 0,3 $\mu\text{g/l}$ como la menor concentración a la cual se observan efectos adversos (LOEC – 21 d) inherentes a la reproducción para el crustáceo *Daphnia magna*, pudiendo tal valor llegar a ser letal (Kersting and van Wijngaarden, 1992). Respecto a peces, se observó que una concentración igual a 7,4 $\mu\text{g/l}$ (LOEC – 7 d) afectaba el crecimiento de las larvas de menos de 24 horas de edad de *Pimephales promelas* (Norberg and Mount, 1985). En otros estudios, se determinó que concentraciones iguales a 6,2 $\mu\text{g/l}$ (LOEC – 7 d) y 7,1 $\mu\text{g/l}$ (LOEC – 30 d) afectan el crecimiento de ejemplares juveniles de *Pimephales promelas* (Jarvinen et al., 1988; Norberg-King, 1989). Jarvinen et al. (1988) observaron que una concentración igual a 2,1 $\mu\text{g/l}$ (LOEC – 30 d) causaba deformidades en ejemplares juveniles de la especie *Pimephales promelas*. Finalmente, Jarvinen et al. (1983) observaron que concentraciones iguales a 2,7 $\mu\text{g/l}$ y 0,27 $\mu\text{g/l}$ afectaban la eclosión y el crecimiento de la especie en cuestión.

La información disponible sobre algas y plantas está limitada a las algas, grupo para el cual la respuesta al clorpirifos varía ampliamente. Las especies más sensibles son *Anabaena flosaquae* y *Naviculla pelliculosa*, ya que concentraciones iguales a 4,1 $\mu\text{g/l}$ disminuyen su crecimiento (Birmingham and Colman, 1977). El clorpirifos es absorbido por las plantas macrófitas, siendo rápidamente metabolizado a 3,5,6-tricloro-2-piridinol (Racke, 1993).

Diversos estudios realizados en micro y mesocosmos confirman el impacto de clorpirifos en la biota (Cuppen et al., 1995; Brock et al., 1995; Macek et al., 1972; Van Donk et al., 1995; Van Wijngaarden et al., 1996; Ward, 1995). Barron y Woodburn (1995) concluyen que los efectos del clorpirifos son complejos y que la alteración de parámetros funcionales como el metabolismo de la comunidad son generalmente de menor magnitud que los efectos sobre parámetros estructurales como la pérdida de especies sensibles. Macek et al. (1972), en un estudio en el que rociaron estanques con clorpirifos, observaron que concentraciones nominales iguales a 5,8 $\mu\text{g/l}$ provocaban la mortalidad de casi el 50% de los peces, declinando las poblaciones de insectos en un 90% a concentraciones iguales a 1,15 $\mu\text{g/l}$. Simon et al. (1995), en estudios de mesocosmos realizados en un lago eutrófico, observaron que concentraciones de clorpirifos del orden de 2 $\mu\text{g/l}$ tenían efectos letales sobre el macrozooplancton. Van Wijngaarden et al. (1996), en un estudio de mesocosmos, pudieron apreciar que concentraciones de clorpirifos menores que 0,5 $\mu\text{g/l}$ afectaban la movilidad y supervivencia de los insectos *Cloeon dipterum* y *Caenis horaria*, del molusco *Asellus aquaticus* y de los crustáceos *Simocephalus vetulus* y *Gammarus pulex*. Estos resultados son congruentes con las observaciones hechas por José de Paggi (1997), quien sugiere que concentraciones muy pequeñas de clorpirifos pueden provocar cambios importantes en la estructura del zooplancton, lo que a su vez puede afectar a los niveles tróficos superiores e inferiores. La desaparición de los mayores consumidores de fitoplancton determina una reducción de la presión depredadora del zooplancton y un posterior incremento del fitoplancton. Por otro lado, los peces planctívoros que se alimentan del macrozooplancton también pueden ver afectadas sus poblaciones al disminuir su recurso alimentario.



El clorpirifos es rápidamente absorbido, metabolizado y eliminado por la mayoría de los peces y otros organismos acuáticos, con tiempos de eliminación medios comprendidos entre 0,5 y 5 días (Barron and Woodburn, 1995; Montañes et al., 1995). Los factores de bioconcentración reportados para el clorpirifos en peces y en invertebrados varían entre 42 y 5100, dependiendo de la especie, la concentración de clorpirifos y las condiciones de exposición (Barron and Woodburn, 1995; Montañes et al., 1995). No existe evidencia que indique que el clorpirifos se biomagnifique (Giesy et al., 1999).

Es importante considerar que una gran proporción del clorpirifos presente en el medio acuático puede ser secuestrado por la materia orgánica, lo que también a su vez limita la cantidad de clorpirifos biodisponible. Smith et al. (1966), en un estudio hecho con el pez *Carassius auratus*, observaron que la presencia de materia orgánica limitaba la bioacumulación del clorpirifos. La bioconcentración de los productos de degradación del clorpirifos, dada la mayor polaridad de los mismos, debería ser menor que la correspondiente al clorpirifos. Esta afirmación es congruente con el hecho de que para el pez *Gambusia affinis* los factores de bioconcentración determinados para el tricloropiridinol fueron 100 veces menores que los correspondientes al clorpirifos (Neely et al., 1974).

III.2) Derivación del nivel guía para protección de la biota acuática

Dado que no se cuenta con suficientes datos de toxicidad crónica para calcular directamente el Valor Crónico Final, se efectúa este cálculo a partir de datos de toxicidad aguda y aplicando un factor de extrapolación. Se apela a dicho factor debido a que no se dispone tampoco de la información sobre toxicidad crónica requerida para determinar la Relación Final Toxicidad Aguda/Crónica (FACR).

III.2.a) Selección de especies

En la Tabla III.1 se exponen 32 datos asociados a manifestaciones de toxicidad aguda del clorpirifos sobre animales que corresponden a CL_{50} o concentraciones para las cuales se registran efectos adversos en el 50% de los individuos (CE_{50}). En la Tabla III.2 se presentan 4 datos asociados a efectos tóxicos del clorpirifos sobre algas y plantas acuáticas. El conjunto de datos seleccionados se considera apropiado en virtud de cubrir un amplio rango de grupos taxonómicos, a saber: tres familias de peces (*Cyprinidae*, *Ictaluridae* y *Salmonidae*), cinco de crustáceos (*Asellidae*, *Cambaridae*, *Daphnidae*, *Gammaridae* y *Hyalellidae*), dos de insectos (*Baetidae* y *Chironomidae*) y cuatro de algas (*Chlamydomonaceae*, *Chlorellaceae*, *Naviculaceae* y *Chorellaceae*).



TABLA III.1 – CONCENTRACIONES DE CLORPIRIFOS ASOCIADAS A EFECTOS TOXICOS AGUDOS SOBRE LAS ESPECIES DE ANIMALES SELECCIONADAS PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL NIVEL GUIA CORRESPONDIENTE

Especie	Familia	Concentración asociada a toxicidad aguda [µg/l]	Valor Agudo Medio para cada especie (SMAV) [µg/l]	Referencia
<i>Asellus aquaticus</i>	<i>Asellidae</i>	2,7	2,7	Van Wijngaarden et al., 1993
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<i>Daphnidae</i>	0,1	0,1	CDFG, 1993
<i>Chironomus tentans</i>	<i>Chironomidae</i>	0,3	0,3	Moore et al., 1998
<i>Cloeon dipterum</i>	<i>Baetidae</i>	1	1	Van Wijngaarden et al., 1993
<i>Daphnia longispina</i>	<i>Daphnidae</i>	0,3		Van Wijngaarden et al., 1993
<i>Daphnia longispina</i>	<i>Daphnidae</i>	1	0,55	Kersting and van Wijngaarden, 1992
<i>Daphnia magna</i>	<i>Daphnidae</i>	0,6	0,6	Moore et al., 1998
<i>Gammarus lacustris</i>	<i>Gammaridae</i>	0,11		Sanders, 1969
<i>Gammarus lacustris</i>	<i>Gammaridae</i>	0,76	0,29	Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Hyaella azteca</i>	<i>Hyelellidae</i>	0,1	0,1	Moore et al., 1998
<i>Ictalurus punctatus</i>	<i>Ictaluridae</i>	280	280	Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Oncorhynchus clarki</i>	<i>Salmonidae</i>	5,4		Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Oncorhynchus clarki</i>	<i>Salmonidae</i>	13,4		Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Oncorhynchus clarki</i>	<i>Salmonidae</i>	18,4		Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Oncorhynchus clarki</i>	<i>Salmonidae</i>	26	14	Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	<i>Salmonidae</i>	7,1		Macek et al., 1969
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	<i>Salmonidae</i>	8		Holcombe et al., 1982
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	<i>Salmonidae</i>	15		Macek et al., 1969
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	<i>Salmonidae</i>	51	14	Macek et al., 1969
<i>Pimephales promelas</i>	<i>Cyprinidae</i>	120		Jarvinen and Tanner, 1982
<i>Pimephales promelas</i>	<i>Cyprinidae</i>	162,7		Moore et al., 1998
<i>Pimephales promelas</i>	<i>Cyprinidae</i>	140		Jarvinen and Tanner, 1982
<i>Pimephales promelas</i>	<i>Cyprinidae</i>	150		Jarvinen and Tanner, 1982
<i>Pimephales promelas</i>	<i>Cyprinidae</i>	170		Jarvinen and Tanner, 1982
<i>Pimephales promelas</i>	<i>Cyprinidae</i>	203	156	Holcombe et al., 1982
<i>Procambarus clarki</i>	<i>Cambaridae</i>	21	21	Cebrian et al., 1992
<i>Salvelinus namaycush</i>	<i>Salmonidae</i>	73		Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Salvelinus namaycush</i>	<i>Salmonidae</i>	98		Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Salvelinus namaycush</i>	<i>Salmonidae</i>	140		Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Salvelinus namaycush</i>	<i>Salmonidae</i>	208		Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Salvelinus namaycush</i>	<i>Salmonidae</i>	227		Mayer and Ellersieck, 1986
<i>Salvelinus namaycush</i>	<i>Salmonidae</i>	244	150	Mayer and Ellersieck, 1986



TABLA III.2 – CONCENTRACIONES DE CLORPIRIFOS ASOCIADAS A EFECTOS TOXICOS SOBRE ESPECIES ACUATICAS SELECCIONADAS PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL VALOR FINAL PARA PLANTAS (FPV)

Especie	Familia	Concentración [µg/l]	Referencia
<i>Anabaena flosaquae</i>	<i>Nostocaceae</i>	41 (1)	Birmingham and Colman, 1977
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	<i>Chlorellaceae</i>	41 (1)	Birmingham and Colman, 1977
<i>Navicula pelliculosa</i>	<i>Navicullaceae</i>	4,1 (1)	Birmingham and Colman, 1977
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	<i>Chlamydomonaceae</i>	41 (1)	Birmingham and Colman, 1977

Nota:

(1): Las concentraciones fueron calculadas a partir de los valores reportados para el formulado Dursban® M-3633.

III.2.b) Cálculo del Valor Agudo Final

El Valor Agudo Final (FAV) para clorpirifos se calcula de acuerdo al procedimiento descrito en la metodología cuando la toxicidad de una sustancia no está relacionada con las características del agua, ya que no se cuenta con datos suficientes como para cuantificar dicha relación. A partir de los datos que se exhiben en la Tabla III.1, se determinan los valores de toxicidad aguda media para cada especie (SMAV), que se exhiben en la tabla antedicha, y género (GMAV), que se presentan ordenados crecientemente en la Tabla III.3 junto a su número de orden, R, y la probabilidad acumulativa correspondiente P_R , siendo $P_R = R/(N+1)$.

TABLA III.3 – CLORPIRIFOS: PROBABILIDAD ACUMULATIVA (P_r) y VALOR AGUDO MEDIO PARA CADA GENERO (GMAV)

Género	GMAV [µg/l]	P_R	R
<i>Ceriodaphnia</i>	0,1	0,08	1 (1)
<i>Hyaella</i>	0,1	0,15	2 (1)
<i>Gammarus</i>	0,29	0,23	3
<i>Chironomus</i>	0,3	0,31	4
<i>Daphnia</i>	0,57	0,38	5
<i>Cloen</i>	1	0,46	6
<i>Asellus</i>	2,7	0,54	7
<i>Oncorhynchus</i>	14	0,62	8
<i>Procambarus</i>	21	0,69	9
<i>Salvelinus</i>	150	0,77	10
<i>Pimephales</i>	156	0,85	11
<i>Ictalurus</i>	280	0,92	12

Nota:

(1) Números de orden sucesivos asignados arbitrariamente en razón de ser iguales las concentraciones.

De acuerdo al esquema metodológico establecido, el análisis de regresión de los GMAV correspondientes a los números de orden 1, 2, 3 y 4 arroja los siguientes resultados para la pendiente (b), la ordenada al origen (a) y la constante (k):



$$\begin{aligned}b &= 5,2322 \\a &= -3,9916 \\k &= -2,8616\end{aligned}$$

Calculando el Valor Agudo Final (FAV) según:

$$\text{FAV} = e^k$$

resulta:

$$\text{FAV} = 0,06 \mu\text{g/l}$$

III.2.c) Cálculo del Valor Crónico Final

Dado que los datos de toxicidad aguda seleccionados para el cálculo del FAV incluyen un rango considerable de especies, se considera apropiado aplicar un factor de extrapolación igual a 10 para calcular el Valor Crónico Final (FCV). De tal manera, dividiendo el FAV calculado (0,06 $\mu\text{g/l}$) por el factor de extrapolación elegido (10), resulta:

$$\text{FCV} = 6 \text{ ng/l}$$

III.3) Establecimiento del nivel guía de calidad para clorpirifos correspondiente a protección de la biota acuática

En virtud de que el Valor Crónico Final (FCV) no supera al Valor Final para Plantas (FPV) que resulta de la Tabla III.2 (4,1 $\mu\text{g/l}$), se especifica el siguiente nivel guía de calidad para clorpirifos a los efectos de protección de la biota acuática (NGPBA), referido a la muestra sin filtrar:

$$\text{NGPBA (Clorpirifos)} \leq 6 \text{ ng/l}$$



IV) NIVEL GUIA DE CALIDAD DE AGUA AMBIENTE PARA PROTECCION DE LA BIOTA ACUATICA CORRESPONDIENTE A CLORPIRIFOS (APLICABLE AL AGUA MARINA)

IV.1) Introducción

Existe una cantidad aceptable de trabajos que analizan los efectos tóxicos agudos del clorpirifos sobre los animales acuáticos, siendo escasa la cantidad de datos sobre su toxicidad crónica.

Con respecto a la toxicidad aguda del clorpirifos, entre los invertebrados, la especie más sensible es el crustáceo *Mysidopsis bahia*, con una concentración letal para el 50 % de los individuos expuestos (CL₅₀) reportada igual a 0,035 µg/l (Schimmel et al., 1983); el más resistente es un molusco, *Mytilus galloprovincialis*, con una CL₅₀ registrada igual a 22,5 mg/l (Serrano et al., 1995). En cuanto a los vertebrados, la especie más sensible es el pez *Morone saxatilis*, para el que se reportó una CL₅₀ igual a 0,58 µg/l (Korn and Earnest, 1974), siendo la especie más resistente otro pez: *Leiostomus xanthurus*, con una concentración para la cual se registran efectos adversos para el 50 % de los individuos expuestos (CE₅₀) registrada igual a 10 µg/l (Bureau of Commercial Fisheries, 1965; Lowe, 1965).

En cuanto a la acción del clorpirifos sobre algas y plantas acuáticas, las concentraciones asociadas a toxicidad varían entre 138 µg/l para *Isochrysis galbana* (Borthwick and Walsh, 1981), y 640 µg/l, para *Skeletonema costatum* (Walsh et al., 1988).

No existe evidencia que indique que el clorpirifos sea bioconcentrado significativamente por parte de los organismos acuáticos, ya que estudios efectuados con diferentes especies reportan factores de bioconcentración bajos. Como ejemplo puede ser citado el trabajo de Cripe et al. (1986), donde se reportan para el pez *Cyprinodon variegatus* factores de bioconcentración menores que 1830. En cuanto a invertebrados, Serrano et al. (1997) reportan para el molusco *Mytilus edulis* factores de bioconcentración menores que 500.

IV.2) Derivación del nivel guía para protección de la biota acuática

Dado que no se cuenta con suficientes datos de toxicidad crónica para calcular directamente el Valor Crónico Final para clorpirifos, se efectúa este cálculo a partir de datos de toxicidad aguda y aplicando un factor de extrapolación. Se apela a dicho factor en razón de que no se dispone tampoco de la información sobre toxicidad crónica requerida para determinar la Relación Final Toxicidad Aguda/Crónica (FACR).

IV.2.a) Selección de especies

En la Tabla IV.1 se exponen 45 datos asociados a manifestaciones de toxicidad aguda del clorpirifos sobre animales acuáticos, que corresponden a CL₅₀ o a CE₅₀. En la Tabla IV.2 se exponen datos de toxicidad relativos a especies vegetales. El conjunto de datos seleccionados cubre un amplio rango de grupos taxonómicos, a saber: seis familias de peces (*Atherinidae*,



Atherinopsidae, Moronidae, Mugilidae, Poeciliidae y Sciaenidae), cinco de crustáceos (*Ampeliscidae, Artemiidae, Mysidae, Palaemonidae y Penaidae*), tres de moluscos (*Mytilidae, Ostreidae y Veneridae*) y cuatro de algas (*Bellerocheaceae, Isochrysidaceae, Skeletonemaceae y Thalassiosiraceae*).

TABLA IV.1 – CONCENTRACIONES DE CLORPIRIFOS ASOCIADAS A EFECTOS TOXICOS AGUDOS SOBRE LAS ESPECIES DE ANIMALES ACUATICOS SELECCIONADAS PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL NIVEL GUIA CORRESPONDIENTE

Espece	Familia	Concentración asociada a toxicidad aguda [µg/l]	Valor Agudo Medio para cada especie (SMAV) [µg/l]	Referencia
<i>Ampelisca abdita</i>	<i>Ampeliscidae</i>	0,16		Scott and Redmond, 1986
<i>Ampelisca abdita</i>	<i>Ampeliscidae</i>	0,34		Scott and Redmond, 1986
<i>Ampelisca abdita</i>	<i>Ampeliscidae</i>	0,39	0,28	Scott and Redmond, 1986
<i>Artemia salina</i>	<i>Artemiidae</i>	30		Sanchez-Fortun et al., 1996
<i>Artemia salina</i>	<i>Artemiidae</i>	160	69	Sanchez-Fortun et al., 1996
<i>Crassostrea virginica</i>	<i>Ostreidae</i>	34		Lowe, 1965
<i>Crassostrea virginica</i>	<i>Ostreidae</i>	34	34	Bureau of Commercial Fisheries, 1967
<i>Farfantepenaeus aztecus</i>	<i>Penaidae</i>	0,2		Lowe, 1965
<i>Farfantepenaeus aztecus</i>	<i>Penaidae</i>	0,2		Bureau of Commercial Fisheries, 1965
<i>Farfantepenaeus aztecus</i>	<i>Penaidae</i>	0,32		Lowe, 1965
<i>Farfantepenaeus aztecus</i>	<i>Penaidae</i>	0,32	0,25	Bureau of Commercial Fisheries, 1965
<i>Farfantepenaeus duorarum</i>	<i>Penaidae</i>	2,4		Lowe, 1965
<i>Farfantepenaeus duorarum</i>	<i>Penaidae</i>	2,4		Bureau of Commercial Fisheries, 1967
<i>Farfantepenaeus duorarum</i>	<i>Penaidae</i>	2,8		Lowe, 1965
<i>Farfantepenaeus duorarum</i>	<i>Penaidae</i>	2,8	2,66	Bureau of Commercial Fisheries, 1967
<i>Fundulus similis</i>	<i>Poeciliidae</i>	4,1	4,1	Schimmel et al., 1983
<i>Leiostomus xanthurus</i>	<i>Sciaenidae</i>	7		Lowe, 1965
<i>Leiostomus xanthurus</i>	<i>Sciaenidae</i>	7		Bureau of Commercial Fisheries, 1965
<i>Leiostomus xanthurus</i>	<i>Sciaenidae</i>	10		Lowe, 1965
<i>Leiostomus xanthurus</i>	<i>Sciaenidae</i>	10	8,4	Bureau of Commercial Fisheries, 1965
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	0,9		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	1		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	1,1		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	1,2		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	1,3		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	1,6		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	1,7		Borthwick et al., 1985



TABLA IV.1 – CONCENTRACIONES DE CLORPIRIFOS ASOCIADAS A EFECTOS TOXICOS AGUDOS SOBRE LAS ESPECIES DE ANIMALES ACUATICOS SELECCIONADAS PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL NIVEL GUIA CORRESPONDIENTE (Cont.)

Especie	Familia	Concentración asociada a toxicidad aguda [µg/l]	Valor Agudo Medio para cada especie (SMAV) [µg/l]	Referencia
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	1,8		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	2,4		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	2,6		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	2,7		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	2,8		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	5,5		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	6		Borthwick et al., 1985
<i>Leuresthes tenuis</i>	<i>Atherinopsidae</i>	6,7	2,1	Borthwick et al., 1985
<i>Menidia menidia</i>	<i>Atherinidae</i>	1,7	1,7	Schimmel et al., 1983
<i>Morone saxatilis</i>	<i>Moronidae</i>	0,58	0,58	Korn and Earnest, 1974
<i>Mugil cephalus</i>	<i>Mugilidae</i>	5,4	5,4	Schimmel et al., 1983
<i>Mysidopsis bahia</i>	<i>Mysidae</i>	0,035	0,04	Schimmel et al., 1983
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	<i>Mytilidae</i>	22500	22500	Serrano et al., 1995
<i>Palaemonetes pugio</i>	<i>Palaemonidae</i>	1,5		Lowe, 1965
<i>Palaemonetes pugio</i>	<i>Palaemonidae</i>	1,5		Bureau of Commercial Fisheries, 1967
<i>Palaemonetes pugio</i>	<i>Palaemonidae</i>	3,2		Lowe, 1965
<i>Palaemonetes pugio</i>	<i>Palaemonidae</i>	3,2	2,2	Bureau of Commercial Fisheries, 1967
<i>Venus gallina</i>	<i>Veneridae</i>	34100	34100	Serrano et al., 1995

TABLA IV.2 - CONCENTRACIONES DE CLORPIRIFOS ASOCIADAS A EFECTOS TOXICOS SOBRE ESPECIES ACUATICAS SELECCIONADAS PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL VALOR FINAL PARA PLANTAS (FPV)

Especie	Familia	Concentración asociada a efectos tóxicos [µg/l]	Referencia
<i>Bellerochea polymorpha</i>	<i>Bellerocheaceae</i>	240	Walsh et al., 1988
<i>Isochrysis galbana</i>	<i>Isochrysidaceae</i>	138	Borthwick and Walsh, 1981
<i>Skeletonema costatum</i>	<i>Skeletonemaceae</i>	255	Borthwick and Walsh, 1981
<i>Skeletonema costatum</i>	<i>Skeletonemaceae</i>	289	Borthwick and Walsh, 1981
<i>Skeletonema costatum</i>	<i>Skeletonemaceae</i>	297	Borthwick and Walsh, 1981
<i>Skeletonema costatum</i>	<i>Skeletonemaceae</i>	326	Borthwick and Walsh, 1981
<i>Skeletonema costatum</i>	<i>Skeletonemaceae</i>	328	Borthwick and Walsh, 1981



TABLA IV.2 - CONCENTRACIONES DE CLORPIRIFOS ASOCIADAS A EFECTOS TOXICOS SOBRE ESPECIES ACUATICAS SELECCIONADAS PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL VALOR FINAL PARA PLANTAS (FPV)

Especie	Familia	Concentración asociada a efectos tóxicos [$\mu\text{g/l}$]	Referencia
<i>Skeletonema costatum</i>	<i>Skeletonemaceae</i>	640	Walsh et al., 1988
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	<i>Thalassiosiraceae</i>	148	Borthwick and Walsh, 1981

IV.2.b) Cálculo del Valor Agudo Final

El Valor Agudo Final se calcula de acuerdo al procedimiento descrito en la metodología cuando la toxicidad de una sustancia no está asociada con las características del agua, dado que no existe evidencia en contrario para el clorpirifos. A partir de los datos que se exhiben en la Tabla IV.1, se determinan los valores agudos medios para cada especie (SMAV), que se presentan en la tabla antedicha, y género (GMAV), que se exponen ordenados crecientemente en la Tabla IV.3, junto a sus números de orden, R, y las probabilidades acumulativas correspondientes, P_R , siendo $P_R = R/(N+1)$.

TABLA IV.3 – CLORPIRIFOS: PROBABILIDAD ACUMULATIVA (P_R) y VALOR AGUDO MEDIO PARA CADA GENERO (GMAV)

Género	GMAV [$\mu\text{g/l}$]	P_R	R
<i>Mysidopsis</i>	0,04	0,07	1
<i>Ampelisca</i>	0,28	0,1	2
<i>Morone</i>	0,6	0,2	3
<i>Farfantepenaeus</i>	0,8	0,3	4
<i>Menidia</i>	1,7	0,3	5
<i>Leuresthes</i>	2,1	0,4	6
<i>Palaemonetes</i>	2,2	0,5	7
<i>Fundulus</i>	4,1	0,5	8
<i>Mugil</i>	5,4	0,6	9
<i>Leiostomus</i>	8,4	0,7	10
<i>Crassostrea</i>	34	0,7	11
<i>Artemia</i>	69	0,8	12
<i>Mytilus</i>	22500	0,9	13
<i>Venus</i>	34100	0,9	14

De acuerdo al esquema metodológico establecido, el análisis de regresión de los GMAV correspondientes a los números de orden 1, 2, 3 y 4 arroja los siguientes resultados para la pendiente (b), la ordenada al origen (a) y la constante (k):

$$b = 12,71$$

$$a = -6,39$$



$$k = -3,55$$

Calculando el Valor Agudo Final (FAV) según:

$$FAV = e^k$$

resulta:

$$FAV = 0,03 \mu\text{g/l}$$

IV.2.c.) Cálculo del Valor Crónico Final

En función de la evidencia toxicológica disponible sobre clorpirifos, se considera apropiado utilizar un factor de extrapolación igual a 10 para calcular el Valor Crónico Final (FCV) a partir del FAV.

Dividiendo el FAV calculado (0,03 $\mu\text{g/l}$) por el factor de extrapolación seleccionado (10), resulta:

$$FCV = 0,003 \mu\text{g/l}.$$

IV.3) Establecimiento del nivel guía de calidad para clorpirifos correspondiente a protección de la biota acuática

En virtud de que el Valor Crónico Final no supera al Valor Final para Plantas (FPV) que resulta de la Tabla IV.2 (138 $\mu\text{g/l}$), se especifica el siguiente nivel guía de calidad para clorpirifos a los efectos de protección de la biota acuática (NGPBA), referido a la muestra de agua sin filtrar:

$$\text{NGPBA (Clorpirifos)} \leq 3 \text{ ng/l}$$



IX) TECNICAS ANALITICAS ASOCIADAS A LA DETERMINACION DE CLORPIRIFOS

Los métodos analíticos validados que se exponen en la Base de Datos “Técnicas Analíticas” no permiten evaluar la cumplimentación de los niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente derivados para protección de la biota acuática. De tal forma, se define el siguiente nivel guía de aplicación efectiva de calidad de agua ambiente para protección de la biota acuática (NGPBA_e), aplicable tanto para agua dulce como para agua marina, referido a la muestra de agua sin filtrar:

NGPBA_e (Clorpirifos) No detectable según límite de detección: 0,01 µg/l (Analysis of fire ant pesticides in water by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry or high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. February 2001. Michelle L. Reyzer, Jennifer S. Brodbelt. Analytica Chimica Acta 436. 2001. 11–20) u otro límite de detección menor.

El nivel guía antedicho se basa en la aplicación como mínimo del límite de detección correspondiente a la técnica de cromatografía gaseosa/espectrometría de masa o cromatografía líquida de alta resolución/espectrometría de masa antes referida, manteniéndose los respectivos niveles guía calculados para protección de la biota acuática ($\leq 0,006$ µg/l, para agua dulce, y $\leq 0,003$ µg/l, para agua marina) como objetivos en función de factibilidades analíticas superiores.



X) REFERENCIAS

- Ankley, G.T., D.J. Call, J.S. Cox, M.D. Kahl, R.A. Hoke and Kosian P.A. 1994. Organic carbon partitioning as a basis for predicting the toxicity of chlorpyrifos in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 13: 621-626.
- Barron, M.G. and K.B. Woodburn. 1995. Ecotoxicology of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 144: 1-93.
- Benke, G.M., K.L. Cheever, F.E. Mirrer and S.D. Murphy. 1974. Comparative toxicity, anticholinesterase action and metabolism of methyl parathion and parathion in sunfish and mice. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 28: 97-109. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.
- Birmingham, B.C. and B. Colman. 1977. The effect of two organophosphate insecticides on the growth of freshwater algae. *Can. J. Bot.* 55: 1453-1456.
- Boone, J.S. and E.J. Chambers. 1996. Time course of inhibition of cholinesterase and aliesterase activities, and nonprotein sulphydryl levels following exposure to organophosphorus insecticides in mosquitofish (*Gambusia affinis*). *Fundam. Appl. Toxicol.* 29: 202-207. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.
- Borthwick, P.W. and G.E. Walsh. 1981. Initial toxicological assessment of Ambush, Bolero, Bux, Dursban, Fentrifanil, Larvin, and Pydrin: static acute toxicity tests with selected estuarine. En: U.S. EPA. 1986. Ambient Water Quality Criteria for Chlorpyrifos – 1986. Criteria and Standars Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-86-005.
- Borthwick, P.W., J.M. Patrick Jr. and D.P. Middaugh. 1985. Comparative acute sensitivities of early life stages of atherinid fishes to Chlorpyrifos and Thiobencarb. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 14(4): 465-473. En: Eisler, R. 2000. Chlorpyrifos. Chapter 14. Handbook of chemical risk assessment. Volume 3. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Brock, T.C.M., R.M.M. Roijackers, R. Rollon, F. Bransen, L. and Van der Heyden. 1995. Effects of nutrient loading and insecticide application on the ecology of *Elodea*-dominated freshwater microcosmos. II. Responses of macrpiphytes, periphyton and macroinvertebrates grazers. *Arch. Hydrobiol.* 134: 53-74.
- Brock, T.C.M., S.J.H. Crum, R. Van Wijngaarden, B.J. Budde, J. Tijink, A. Zupelli and P. Leeuwangh. 1992. Fate and effects of the insecticide Dursban 4E in indoor *Elodea*-dominated and macrophyte free freshwater model ecosystems: fate and primary effects of the active ingredient chlorpyrifos. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 23: 69-84.
- Bureau of Commercial Fisheries. 1965. Unpublished laboratory data (Chlorpyrifos/Dursban 12-20-65). U.S. EPA, Environmental Research Laboratory, Gulf Breeze, FL. En: U.S. EPA. 1986. Ambient Water Quality Criteria for Chlorpyrifos – 1986. Criteria and Standars Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-86-005.
- Bureau of Commercial Fisheries. 1967. Unpublished laboratory data (Chlorpyrifos/Dursban 3-30-67). U.S. EPA, Environmental Research Laboratory, Gulf Breeze, FL. En: U.S. EPA. 1986. Ambient Water Quality Criteria for Chlorpyrifos – 1986. Criteria and Standars Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-86-005.
- CDFG (Californian Department of Fish and Game). 1993. Hazard assessment of the insecticide chlorpyrifos to aquatic organisms in the Sacramento-San Joaquin River system. Admin Rep. 93-1. CDFG, Environmental Services Division, Sacramento, CA. En: Barron, M.G. and K.B. Woodburn. 1995. Ecotoxicology of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 144: 1-93.
- Cebrian, C., E.S. Andreu-Moliner, A. Fernandez-Casalderrey and M.D. Ferrando. 1992. Acute toxicity and oxygen consumption in the gills of *Procambarus clarkii*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 49: 145-149. En: Barron, M.G. and K.B. Woodburn. 1995. Ecotoxicology of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 144: 1-93.
- Chakrabarti, A. and S.M. Gennrich. 1987. Vapor pressure of chlorpyrifos. Report ML-AL-87-40045. DowElanco, Indianapolis, IN. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings, and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.
- Cripe, G.M., D.J. Hansen, S.F. MaCauley and J. Forester. 1986. Effects of diet quantity on sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*) during early life-stage exposures to chlorpyrifos. En: U.S. EPA. 1986. Ambient Water Quality Criteria for



Chlorpyrifos – 1986. Criteria and Standards Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-86-005.

Cuppen, J.G.M., R. Glystra, S. van Beusekom, B.J. Budde and T.C.M. Brock. 1995. Effects of nutrient loading and insecticide application on the ecology of *Elodea*-dominated freshwater microcosmos. III. Responses of Macroinvertebrate detritivores, breakdown of plant litter, and final conclusions. *Arch. Hydrobiol.* 134: 157-177.

De Bruijn J., F. Busser, W. Seinen and J. Hermens. 1989. Determinations of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the “slow-stirring” method. *Environ. Toxicol. Chem.* 8: 499-512.

Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.

Holcombe, G.W., G.L. Phipps and D.K. Tanner. 1982. The acute toxicity of Kelthane, Dursban, Disulfoton, Pydrin, and Permethrin to fathead minnows *Pimephales promelas* and rainbow trout *Salmo gairdneri*. *Environ. Pollut. Ser. A.* 29: 167-178. En: Barron, M.G. and K.B. Woodburn. 1995. Ecotoxicology of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 144: 1-93.

Hughes, D.N., M.G. Boyer, M.H. Papst, C.D. Fowle, G.A.V. Rees and P. Baulu. 1980. Persistence of three organophosphorus insecticides in artificial ponds and some biological implications. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 9:269-279. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999. Canadian Environmental Quality Guidelines.

Jarvinen, A.W. and D.K. Tanner. 1982. Toxicity of selected controlled release and corresponding unformulated technical grade pesticides to the fathead minnow *Pimephales promelas*. *Environ. Pollut. Ser. A.* 27: 179-195. En: Barron, M.G. and K.B. Woodburn. 1995. Ecotoxicology of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 144: 1-93.

Jarvinen, A.W., B.R. Nordling and M.E. Henry. 1983. Chronic toxicity of Dursban (chlorpyrifos) to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) and the resultant acetylcholin-esterase inhibition. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 7: 423-434. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999. Canadian Environmental Quality Guidelines.

Jarvinen, A.W., D.K. Tanner and E.R. Kline. 1988. Toxicity of chlorpyrifos, endrin, or fenvalerate to fathead minnows following episodic or continuous exposure. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 15: 78-95. En: ECETOC (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals). 1993. Aquatic Toxicity Data Evaluation. Appendix C: The database. Techn. Rep. N° 56.

José de Paggi, S.B. 1997. Efectos de los pesticidas sobre el zooplancton de las aguas continentales: análisis revisivo. *Revista FABICID* 1: 103-114.

Kersting, K. and R. van Wijngaarden. 1992. Effects of chlorpyrifos on a microecosystem. *Environ. Toxicol. Chem.* 11: 365-372.

Knuth, M.L. and L.J. Heinis. 1992. Dissipation and persistence of chlorpyrifos within littoral enclosures. *J. Agric. Food Chem.* 40: 1257-1263. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.

Korn, S. and R. Earnest. 1974. Acute toxicity of twenty insecticides to striped bass, *Morone saxatilis*. *Calif. Fish Game* 60(3): 128-131. En: U.S. EPA. 1986. Ambient Water Quality Criteria for Chlorpyrifos – 1986. Criteria and Standards Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-86-005.

Lowe, J.I. 1965. Results of toxicity tests with fishes and macroinvertebrates. Unpublished data, data sheets available from U.S.EPA Res. Lab., Gulf Breeze, FL: 29 p. En: U.S. EPA. 1986. Ambient Water Quality Criteria for Chlorpyrifos – 1986. Criteria and Standards Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-86-005.

Macek, K.J., C. Hutchinson and O.B. Cope. 1969. The effects of temperature on the susceptibility of bluegills and rainbow trout to selected pesticides. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 4(3): 174-183.

Macek, K.J., D.F. Walsh, J.W. Hogan and D.D. Holz. 1972. Toxicity of the insecticide Dursban to fish and aquatic invertebrates in ponds. *Trans. Am. Fish. Soc.* 101(3): 420-427. En: Eisler, R. 2000. Chlorpyrifos (chapter 14). Handbook of chemical risk assessment. Volume 3. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.

Mayer, F.L., Jr. and M.R. Ellersieck. 1986. Manual of acute toxicity: Interpretation and data base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals. U.S. Dept. Int., Fish & Wildlife Serv., Resource Publ. 160. 506 p.

McDonald, I.A., D.A. Howes and N.A. Gillis. 1985. The determination of the physico-chemical parameters of chlorpyrifos. Report GH-c 1393. DowElanco, Midland, MI. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings, and



- E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.
- Miller, T.A., L.L. Nelson, W.W. Young, L.W. Roberts, D.R. Roberts and R.N. Wilkinson. 1973. Polymer formulations of mosquito larvicides. I. Effectiveness of polyethylene and polyvinyl chloride formulations of chlorpyrifos applied to artificial field pools. *Mosquito News* 33(2): 148-155. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.
- Montañes, J.F., B. Van Hattum and J. Deneer. 1995. Bioconcentration of chlorpyrifos by the freshwater isop *Asellus aquaticus* (L.) in outdoor experimental ditches. *Environ. Pollut.* 88: 137-146. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.
- Moore, M.T., D.B. Huggett, W.B. Gillespie Jr., J.H. Rodgers Jr. and C.M. Cooper. 1998. Comparative toxicity of chlordane, chlorpyrifos, and aldicarb to four aquatic testing organisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 34: 152-157.
- Neely, W.B., D.R. Branson and G.E. Blau. 1974. Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic chemicals in fish. *Environ. Sci. Technol.* 8:1113-1115. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.
- Norberg, T. and D.I. Mount. 1985. A new fathead minnow (*Pimephales promelas*) subchronic toxicity test. *Environ. Toxicol. Chem.* En: Eisler, R. 2000. Chlorpyrifos (chapter 14). *Handbook of chemical risk assessment. Volume 3.* Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Norberg-King, T.J. 1989. An evaluation of the fathead minnow seven day subchronic test for estimating chronic toxicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 8: 1075-1089. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999. *Canadian Environmental Quality Guidelines.*
- Phipps, G.L., V.R. Mattson and G.T. Ankley. 1995. Relative sensitivity of three freshwater benthic macroinvertebrates to ten contaminants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 28: 281-286.
- Racke, K.D. 1993. Environmental fate of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 131: 1-154. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999. *Canadian Environmental Quality Guidelines.*
- Sanchez-Fortun, S., F. Sanz and M.V. Barahona. 1996. Acute toxicity of several organophosphorous insecticides and protection by cholinergic antagonists and 2-PAM on *Artemia salina* larvae. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31(3): 391-398. En: AQUIRE (Aquatic toxicity Information Retrieval) database. U.S. Environmental Protection Agency, National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Mid-Continent Ecology Division.
- Sanders, H.O. 1969. Toxicity of pesticides to the crustacean *Gammarus lacustris*. U.S. Fish Wild. Serv. tech. Pap. 25. U.S. Fish and Wildlife Service, Bureau of Sport Fisheries and Wildlife, Washington, DC. En: Barron, M.G. and K.B. Woodburn. 1995. *Ecotoxicology of clorpyrifos.* *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 144: 1-93.
- Schimmel, S.C., R.L. Garnas, J.M. Patrick Jr. and J.C. Moore. 1983. Acute toxicity, bioconcentration and persistence of AC 222,705, Benthocarb, Chlorpyrifos and Fenvalerate, Methyl Parathion, and Permethrin in the estuarine environment. *J. Agric. Food Chem.* 31(1): 104-113. En: AQUIRE (Aquatic toxicity Information Retrieval) database. U.S. Environmental Protection Agency, National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Mid-Continent Ecology Division.
- Scott, J. and M.S. Redmond. 1986. June 13, 1986 Memorandum to D.J. Hansen, U.S. EPA, Narragansett, R.I. Acute toxicity tests with chlorpyrifos. En: U.S. EPA. 1986. *Ambient Water Quality Criteria for Chlorpyrifos – 1986. Criteria and Standards Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-86-005.*
- SENASA (Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria). 1998. *Límites máximos de residuos de plaguicidas. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación.*
- Serrano, R., F. Hernandez, F.J. Lopez and J.B. Pena. 1997. Bioconcentration and depuration of chlorpyrifos in the marine mollusc *Mytilus edulis*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 33(1): 47-52. En: AQUIRE (Aquatic toxicity Information Retrieval) database. U.S. Environmental Protection Agency, National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Mid-Continent Ecology Division.
- Serrano, R., F. Hernandez, J.B. Pena, V. Dosda and J. Canales. 1995. Toxicity of bioconcentration of selected organophosphorus pesticides in *Mytilus galloprovincialis* and *Venus gallina*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 29(3): 284-



290. En: AQUIRE (Aquatic toxicity Information Retrieval) database. U.S. Environmental Protection Agency, National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Mid-Continent Ecology Division.

Simon, D., S. Helliwell and D. Robertson. 1995. The impact of chlorpyrifos on an enclosure system in a shallow billabong. *Australas. J. Ecotoxicol.* 1: 137-142. En: José de Paggi, S.B. 1997. Efectos de los pesticidas sobre el zooplancton de las aguas continentales: análisis revisivo. *Revista FABICID* 1: 103-114.

Smith, G.N. 1966. Ultraviolet light decomposition studies with Dursban and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol. *Jour. Econ. Entomol.* 61: 793-799. En: Eisler, R. 2000. Chlorpyrifos (chapter 14). *Handbook of chemical risk assessment. Volume 3.* Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). June 2000. Dursban Announcement. In the News, Speeches and Testimony.

Van Donk, E., H. Prins, H. M. Voogd, S.J.H. Crum and T.C.M. Brock. 1995. Effects of nutrient loading and insecticide application on the ecology of *Elodea* dominated freshwater microcosm. I. Responses of plankton and zooplanktivorous insects. *Archiv. Hydrobiol.* 133: 417-439.

Van Wijngaarden, R., P. Leeuwangh, W.G.H. Lucassen, K. Romjin, R. Ronday, R. van der Velde and W. Willigengurg. 1993. Acute toxicity of chlorpyrifos to fish, a newt and aquatic invertebrates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51: 716-723.

Van Wijngaarden, R., P.J. van den Brink, S.J.H. Crum, J.H. Oude Voshaar, T.C.M. Brock and P. Leeuwangh. 1996. Effects of the insecticide Dursban 4E (active ingredient Chlorpyrifos) in outdoor experimental ditches: I. Comparison of short-term toxicity between the laboratory and the field. *Environ. Toxicol. Chem.* 15(7): 1133-1142.

Wallace, K.B. and U Herzberg. 1988. Reactivation and aging of phosphorylated brain acetylcholinesterase from fish and rodents. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 92: 307-314. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.

Walsh, G.E., L.L. McLaughlin, M.J. Yoder, P.H. Moody, E.M. Lores, J. Forester and P.B. Wessinger-Duvall. 1988. *Minutocellus polymorphus*: a new marine diatom for use in algal toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.* 7(11): 925-929. En: AQUIRE (Aquatic toxicity Information Retrieval) database. U.S. Environmental Protection Agency, National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Mid-Continent Ecology Division.

Ward, S., A.H. Arthington and B.J. Pusey. 1995. The effects of a chronic application of chlorpyrifos on the macroinvertebrate fauna in an outdoor artificial stream system: species responses. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 30(1): 2-23. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999. *Canadian Environmental Quality Guidelines.*

Weiss, C.M. 1961. Physiological effect of organic phosphorus insecticides on several species of fish. *Trans. Am. Fish. Soc.* 90: 143-152. En: Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coats, K.R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological Risk Assessment in North American Aquatic Environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160: 1-129.



XI) HISTORIAL DEL DOCUMENTO

Fecha de edición original	junio 2002
Actualización julio 2004	Incorporación de Sección IX
Actualización julio 2005	Incorporación de Sección IV