

CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS EN LA CIÉNAGA DE ZAPATA Y SU ZONA COSTERA

Gonzalo Dierksmeier, Rafael Hernández, Caridad Ricardo, Cecilia Linares, Maribel García, Benigno Suárez, Lisette Orta y Antonio Lazo

Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal. Calle 110 no. 514 e/ 5a. B y 5a. F, Playa, Ciudad de La Habana, CP 11600

RESUMEN

Desde finales de 1994 hasta mediados de 1997 se determinó la contaminación por plaguicidas y policlorados bifenilos (PCB) en agua, suelo, sedimento y organismos concentradores (bivalvos) en las proximidades y el canal principal de drenaje de la Ciénaga de Zapata, así como en la zona costera próxima a su desembocadura en la costa. Durante la primera mitad de la investigación, los muestreos se realizaron trimestralmente, mientras que la frecuencia se extendió en la segunda parte. Los plaguicidas determinados fueron organofosforados y organoclorados, analizándose también los PCB. Los métodos analíticos usados en estas determinaciones fueron los recomendados por el Marine Environmental Study Laboratory de la IAEA, excepto para las muestras de agua, en las que se utilizaron métodos tradicionales y de extracción en fase sólida. No se detectó residuos de organofosforados en los muestreos realizados en los cuatro tipos de muestras analizadas. Tampoco se detectó la presencia de PCB, al menos por encima de los límites de detección respectivos. Sin embargo, fueron detectados concentraciones apreciables de DDT y sus metabolitos en todos los sustratos y muestreos. La relación DDE/DDT encontrada indica que la presencia del DDT en la zona investigada es debida a aplicaciones realizadas con mucha anterioridad al período en el que se ejecutó la investigación. Esta investigación fue coordinada por la COMARNA (actualmente parte del CITMA) y parcialmente financiada por el PNUMA con su programa CEPOL-Plaguicidas.

Palabras clave: plaguicidas, contaminación, métodos analíticos.

ABSTRACT

Since end 1994 to middle of 1997 was determined contamination by pesticide and PCBs in water, soil, sediment and concentrator organisms (bivalves) at surroundings places and principal drainage canal of Cienaga de Zapata; also in coastal zone near to the east mouth in the coast. During the first half of investigation, sampling was done tri-monthly. Frequency was extended in second half. Pesticides determined were organophosphorus and organochlorine, besides PCBs. Analytical methods used in this determinations were those recommended by Marine Environmental Study Laboratory of IAEA, except for water samples. In this samples were used traditional and extraction in solid phase methods. Is not detected residues of organophosphorus in the sampling were done in four types of samples analyzed. Neither the presence of PCBs was detected, at least over respective detection limits. However, were detected considerable concentrations of DDT and its metabolites in all substrates, in all sampling. Relation DDE/DDT indicate that presence of DDT in that zone it must be to the application made with much anteriority to the period when was the investigation executed. This investigation was coordinated by COMARNA (actually part of CITMA) and partially financed for PNUMA, with the program CEPOL-pesticides.

Key word: pesticides, contamination, analytical methods

INTRODUCCIÓN

La península de Zapata, situada al sur de la provincia de Matanzas, está rodeada de áreas agrícolas de importancia. Entre ellas se destacan campos arroceros y áreas citrícolas, aunque también se cultiva caña de azúcar en la región. De estos cultivos, el arroz es el de mayor riesgo ambiental, tanto por el número de plaguicidas (Tabla 1) y su cantidad, como por el medio que utiliza (por lo general el avión) para realizar las aspersiones. Asociado a ese medio de aplicación siempre ocurren arrastres que afectan el entorno. Otros plaguicidas como el DDT, prohibido en Cuba desde 1989, puede haberse concentrado en el ambiente debido al uso con-

tinuado durante mas de veinte años, dada su persistencia elevada.

A ello sin duda contribuyó la proximidad de las arroceras a los canales de desagüe de la Ciénaga de Zapata, aspecto este que continua vigente, y aunque en la actualidad ha variado sustancialmente el patrón de uso de los plaguicidas hacia compuestos menos persistentes, esto no indica necesariamente la ausencia de problemas, como en el caso de los piretroides sintéticos, los cuales tienen tendencia a acumularse en los sedimentos acuáticos y son además muy tóxicos hacia los peces.

Tabla 1. Uso de plaguicidas en el cultivo del arroz

Plaguicidas	Dosis kg i.a./ha	Plaguicidas	Dosis kg i.a./ha
Benfuracarb	20	Dalapon	5,4-13,5
Benomil	2	Deltametrine	0,0125
Bentazone	1,2	Dimethoate	0,4-0,6
Betacyfluthrine	0,0125	Edifenphos	0,5-0,7
Bupropezin	0.25	Ethephon	(0,1-0,2% i.a.)
Carbaryl	1,7-2,5	Fenpropathrin	0,1-0,2
Carbofuran	1,0	Fenthion	0,5-0,75
Clorpyrifos	0,48-0,72	Fenvarelate	0,2
Cyfluthrine	0,037-0,05	Fenitrothion	0,3
2.4D Buthyl ester	0,6-1,4	Iprobenphos	0,5-0,7
2.4D isothyl ester	0,6-1,2	Isoprothiolane	0,5
Lamda-cyhalothrin	0,006-0,01	Parathion-Methyl	1-1,5
Malathion	1,14-1,4	Phosphamidon	0,5
Molinate	1,8-2,5	Propanil	1,08-3,5
Metamidophos	0,4-0,6	tebuconazole	0,25
Oxadiazon	1-2	Thiobencarb	1,5-5
Paraquat	0,2-0,6		

El cultivo de los cítricos genera una carga considerable de agroquímicos que por arrastres y drenajes puede llegar a la ciénaga procedente de las áreas de Jagüey Grande. Algunos de los plaguicidas usados en este cultivo tienen aplicación también en el cultivo del arroz, mientras que otros son sólo recomendados para los cítricos.

Los cañaverales cercanos a la ciénaga aparentemente no constituyen un riesgo importante, puesto que en ese cultivo se aplican casi exclusivamente herbicidas, los cuales son poco tóxicos hacia los peces; sin embargo, pueden afectar los eslabones primarios de la cadena alimentaria.

Por la importancia ecológica de la ciénaga, por ser una reserva natural y ser el humedal más grande de nuestro país, fue seleccionada esta región para realizar la investigación que se informa a continuación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo

Localización de los puntos de muestreo

Después de un recorrido por la región se seleccionó el canal maestro de drenaje de la ciénaga, pues este tiene

su comienzo justamente en la arrocera del sur de la provincia de Matanzas y hacia él corren los drenajes de las áreas agrícolas circundantes, especialmente de los campos de arroz (*Fig. 1*). En este canal o próximos a él se situaron cinco puntos fijos en los cuales se llevaron a cabo los muestreos.

Punto 1. Campo arrocero típico muy próximo al comienzo del canal. En esta región se tomaron muestras de suelo del perfil 0-10 cm, identificándolas con las siglas SIII.

Punto 2. Origen del canal maestro. En este lugar se tomaron las muestras del agua que drena de las arroceras identificadas con la letra A.

Punto 3. Este punto de muestreo se localizó aproximadamente a la mitad de la longitud del canal maestro. En una orilla de este punto se tomaron muestras de sedimento identificándolas con las siglas SII.

Punto 4. Este se situó a dos kilómetros de la desembocadura del canal. Aquí se tomaron muestras de sedimento en un remanso del centro del canal identificándolas con las siglas SI.

Punto 5. Zona costera de aproximadamente doscientos metros a ambos lados de la desembocadura del canal, cubierta fundamentalmente por mangle. En este punto se tomaron muestras de bivalvos, las que fueron identificadas con la letra B.

Características de las muestras. Frecuencia de muestreos

Muestras de suelo. Se tomaron 20 submuestras de suelo del perfil 0-10 cm, distribuidas al azar unos cien metros alrededor del punto de muestreos no. 1. Después de mezclar adecuadamente, se tomó un kilogramo como muestra de laboratorio.

Muestras de agua. Se tomaron muestras de 2,5 L usando para ello frascos que se destaparon 10-20 cm por debajo de la superficie del agua del canal. Estos muestreos fueron puntuales.

Muestras de sedimento. Estas se tomaron en los puntos 3 y 4. Para ello se usó una paleta plana, de 10 cm de ancho, con la cual fue factible tomar sedimento de la capa superior, con una profundidad máxima de dos centímetros, la cual da información reciente de contaminación (1-2 años). Este sedimento, decantado de la mayor cantidad posible de agua, se pasó a bolsas de aluminio y se mantuvo en termo con hielo hasta su llegada al laboratorio.

Muestras de organismos concentradores. Estos se tomaron en el punto 5, y debido a las características del área, la muestra de bivalvos estaba siempre constituida por más de una especie. Sin embargo, la predominante en todos los muestreos fue el bivalvo *Isognomus alatus*, sin valor comercial, pero con las características concentradoras de esos organismos. Por su pequeño tamaño, el número por muestra fue siempre superior a 150 unidades. La muestra se mantuvo refrigerada hasta su arribo al laboratorio.

Frecuencia de muestreo. Se previó tomar muestras en todos los puntos cada tres meses, durante los primeros 18 meses de la investigación, y posteriormente alargar o acortar la frecuencia acorde con los resultados ya obtenidos. En líneas generales el plan de muestreo se cumplió con alteraciones ligeras impuestas fundamentalmente por condiciones climáticas que en ocasiones limitaron el acceso a los puntos de muestreo.

Análisis

Muestras de suelo. Previo secado al aire, a la sombra y después de tamizado y homogeneizado, se tomaron 10 g de suelo para la determinación de organofosforados y 5 g para la determinación de compuestos clorados (incluido bifenilos policlorados).

Los fosforados se extrajeron en extractor Soxhlet durante ocho horas, y el extracto se purificó a través de columna de Florisil, eluyendo con n hexano-ácido acético 99:1.

Los clorados y compuestos análogos se extrajeron con n-hexano, también en extractor Soxhlet, y se purificaron, a la vez que se separaron en tres fracciones mediante columna de Florisil, para facilitar la etapa de identificación-cuantificación, acorde con el procedimiento recomendado por MESL-Monaco de la IAEA.

Muestras de agua. Se extrajeron 400 mL de agua sin filtrar con tres porciones de 150 mL de diclorometano. Los extractos reunidos se secaron por filtración a través de sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporador rotatorio Kuderna Danish, y corriente de nitrógeno seco hacia el final. Parte de las mismas muestras se analizaron mediante extracción en discos de fase enlazada, como forma de validar este método novedoso, con posibilidades de detección de pequeñas concentraciones.

Muestras de sedimento. Las muestras de sedimento, después de secadas al aire, se mezclaron con sulfato de sodio anhidro utilizando un mortero de mano hasta obtener un polvo fino, determinándose la relación sulfato de sodio-sedimento con vistas a expresar los resultados sobre la base de este último.

La extracción de los fosforados y los clorados del sedimento se realizó por el procedimiento usado para estos compuestos en las muestras de suelo.

Muestras de bivalvos. Las muestras de bivalvos, desprovistas de sus conchas y congeladas, se trituraron en mortero con sulfato de sodio anhidro, tal como fue descrito para las muestras de sedimento.

La extracción se realizó en Soxhlet durante 16 h. Las primeras ocho horas con n-hexano y las otras ocho horas con diclorometano. La concentración se llevó a cabo en tres etapas: evaporador rotatorio hasta 10-15 mL; Kuderna Danish hasta 1 mL aproximadamente, y corriente de nitrógeno seco hasta evaporación total.

Determinación

La determinación de los plaguicidas organofosforados se realizó por cromatografía gaseosa. Para ello se utilizó un cromatógrafo Carlo Erba modelo Fractovap 2450, provisto de una columna de vidrio de 1,8 m y 4 mm de diámetro interno, rellena con SP-2100 al 10% sobre Chromosorb WHP de 100/120 mallas.

Las condiciones cromatográficas fueron:

Detector termoiónico NPD-80 (FISON).

Temperatura del inyector 250°C.

Temperatura del detector 250°C.

Se trabajó isotérmicamente a 220°C.

La resolución de los plaguicidas investigados fue satisfactoria.

Con estas condiciones cromatográficas se determinan también las triazinas de estar presente en el extracto por inyectar.

La determinación de los plaguicidas organoclorados se realizó también por cromatografía gaseosa, usando un cromatógrafo VARIAN modelo 3300 equipado con un detector de captura electrónica.

Las condiciones cromatográficas fueron:

Técnica de inyección: Splitless

Volumen de inyección: 2 microlitros

Gas portador: nitrógeno, 2 mL/min
 Columna: DB-5
 Longitud: 30 m
 Diámetro interno: 0,53 mm
 Fase estacionaria: difenildimetilpolisiloxano
 Espesor de película: 1,5 micrómetros
 Programa: isoterma inicial a 70°C durante 2 min, gradiente de 3°C/min hasta 260°C, con isoterma final durante 25 min a esa temperatura
 La temperatura del detector se fijó en 325°C y se usó nitrógeno como *make-up* a razón de 30 mL/min.

Caracterización de los sedimentos

Las muestras de sedimento se sometieron a análisis granulométrico por tamizado húmedo. Cada fracción se secó y se determinó su proporción en peso, relativo al sedimento total, y se analizó en cada una de ellas su contenido en materia orgánica, mediante digestión en medio dicromato-ácido sulfúrico, valorándose posteriormente el exceso de oxidante con sulfato ferroso.

Determinación del contenido de sustancias extraíbles con hexano de las muestras de bivalvos (HEOM)

Un peso conocido de bivalvos se extrae con h-hexano de la forma ya descrita para la determinación de clorados. Una alícuota de ese extracto se lleva a sequedad, y se determina gravimétricamente el contenido de sustancias extraídas con hexano. Este valor es determinante al tomar la alícuota para realizar la etapa de purificación de los extractos analizables por captura electrónica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la *Tabla 2* se han resumido los resultados analíticos de la investigación realizada en áreas de la Ciénaga de Zapata en el período de diciembre 1994 a junio 1997. Los valores representan el promedio de las determinaciones de las dos muestras tomadas en cada punto de muestreo en las fechas indicadas.

Tabla 2. Residuos de plaguicidas en agua, sedimento suelo y biota de la Ciénaga de Zapata

Fecha de muestreo	Muestra	Residuos (µg/kg o µg/L)		
		Fosforados (1)	Clorados (2)	PCB (3)
18/12/1994	SIII	ND	61,4	ND
	A	ND	ND	ND
	SII	ND	(4)	(4)
	SI	ND	(4)	(4)
	B	ND	17,5	ND
25/4/1995	SIII	ND	60,5	ND
	A	ND	ND	ND
	SII	ND	52,1	ND
	SI	ND	48,3	ND
	B	ND	17,5	ND
25/7/1995	SIII	ND	48,6	ND
	A	ND	ND	ND
	B	ND	13,8	ND
27/10/1995	SIII	ND	54,9	ND
	A	ND	ND	ND
	B	ND	15,2	ND
5/1/1996	SIII	ND	34,72	ND
	A	ND	ND	ND
	SII	ND	50,2	ND
	SI	ND	7,21	ND

25/4/1996	A	ND	ND	ND
	SI	ND	40,5	ND
	B	ND	12,4	ND
9/1996	SIII	ND	36,2	ND
	A	ND	ND	ND
	SII	ND	40,1	ND
	SI	ND	12,4	ND
1/1997	SIII	ND	30,5	ND
	A	ND	ND	ND
	SII	ND	34,0	ND
	SI	ND	10,1	ND
	B	NP	12,0	ND
6/1997	SIII	ND	25,4	ND
	A	ND	ND	ND
	SII	ND	34,0	ND
	SI	ND	10,1	ND
	B	ND	12,0	ND
6/1997	SIII	ND	25,4	ND
	A	ND	ND	ND
	SII	ND	30,0	ND
	SI	ND	7,2	ND
	B	ND	8,9	ND

Como puede apreciarse, no fueron detectados residuos de plaguicidas organofosforados en los cuatro sustratos investigados durante el tiempo que duró el proyecto. En parte eso puede deberse a una degradación rápida de esos compuestos en el agua, así como a una distribución fuerte entre los componentes agua/sedimento de los canales, preferentemente hacia la fase sólida, lo cual limita la concentración en el agua, y por tanto la disponibilidad y acceso de esos compuestos hacia los distintos puntos de muestreo. La granulometría y especialmente el porcentaje de materia orgánica del sedimento favorecen ese proceso (*Anexo 1*). Por otra parte el recobrado del método analítico fue bueno (*Anexo 2*), lo que no deja dudas acerca de la validez de los resultados.

De los plaguicidas con posibilidad de ser determinados por el método multirresidual utilizado, sólo fue detectado el DDT y algunos de sus metabolitos, fundamentalmente el pp'DDE. El recobrado para clorados y PCB fue muy bueno para el nivel de concentración investigado (*Anexo 3*).

Las concentraciones más altas se encontraron en las muestras de suelo (SIII). Esto era de esperar, pues to-

das las áreas arroceras de nuestro país estuvieron sometidas a tratamientos de DDT, en concentraciones altas, en ocasiones repetidas en un mismo ciclo del cultivo y durante más de veinte años.

No obstante, estos valores son inferiores a los determinados en otras zonas arroceras importantes como Vado del Yeso, Los Palacios y Florida, en las cuales han sido detectados residuos de DDT total en el rango de 60 microgramos/kg hasta 350 microgramos/kg en el período 1976-1983 en el cual se usó intensamente el DDT.

Independientemente de la influencia de factores incontrolables, típicos de una investigación de este tipo, se pudo observar una tendencia clara hacia la disipación del DDT del suelo y el sedimento, aunque con una cinética algo más lenta que en investigaciones previas.

En los bivalvos, los niveles exclusivamente de DDT y metabolitos permanecieron muy similares durante el lapso en que se tomaron las muestras, y aunque en general los valores fueron bajos comparados con los de otras regiones de América Latina, son entre seis y ocho veces superiores a las concentraciones de DDT en bivalvos similares tomados en Cayo Culebra, situado al

sur de provincia de La Habana, considerada esta región casi virgen.

Estos valores demuestran la influencia que tuvo el uso agrícola del DDT en la región.

No se detectaron residuos de PCB en ninguna de las muestras tomadas en el área (al menos por encima del límite de detección del método analítico). Esto se corresponde con las características de la región en lo que respecta a la electrificación y desarrollo industrial.

CONCLUSIONES

- En las aguas del canal principal de la Ciénaga de Zapata no se detectaron residuos de plaguicidas organofosforados, organoclorados, ni de compuestos bifenilos policlorados, al menos durante el tiempo que duró la investigación.
- El suelo, el sedimento y los bivalvos no presentaron residuos de insecticidas organofosforados ni de compuestos bifenilos policlorados, pero en estos sustratos fueron detectados residuos de DDT. El rango de concentración de DDT total encontrado en suelo fue inferior a los valores detectados en otras zonas arroceras del país, mientras que en los bivalvos la concentración de este insecticida fue entre seis y ocho veces superior a los valores encontrados en estos organismos en la plataforma costera sur de la provincia de La Habana.
- El DDT presente en todos los sustratos investigados mostró una tendencia disipativa moderada acorde con nuestras condiciones climáticas.

REFERENCIAS

- Bossan, D.; H. Worthano ; P. Maselet: «Atmospheric Transport of Pesticides Adsorbed on Aerosols 1», *Chemosphere* 30:1 21-29, 1995.
- Comarna, ACC: Informe Nacional a la Conferencia de Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo en Brasil, 1992.
- Dierksmeier, G.: «Comportamiento del DDT y el dieldrin en suelos», *Ciencia y Técnica en la Agricultura* vol. 12, no. 4, 21-29, 1989.
- Dierksmeier, G.; R. Hernández; Pura Moreno; K. Martínez; Caridad Ricardo: «Organochlorine Pesticides in Sediment and Biota in a Coastal Zone with Agrochemical Impact in the South of P. del Rio, Cuba».
- Dierksmeier, G.; R. Hernández; Caridad Ricardo; K. Martínez, Mari-bel García; B. Suárez; Lissette Orta; Cecilia Linares ; A. Lazo: «Final Report; Contract 7934 Project Distribution, Fate and Effects of Pesticide on Biota in the Tropical Marine Environment. Use of Radiotracers», 1999.
- Dierksmeier, G.: *Plaguicidas. Residuos, efectos y presencia en el medio* (inédito).

FAO: *Documentos técnicos de pesca no. 212*. «Manual de métodos de investigación del medio ambiente acuático», Roma, 1983.

Hurlbert, S. H.: «Secondary Effects of Pesticides in Aquatic Ecosystems», *Res. Reviews*, vol. 57, 81-144, Springer Verlag, New York; Heidelberg, Berlín, 1975.

International Symposium on the Use of Nuclear and Related Techniques for Studying Environmental Behaviour of Crop Protection Chemicals IAEA, Viena, Austria 1-5 July 1996.

Lacorte, Silvia; Carmen Molina; D. Barceló: «Screening of Organophosphorus Pesticides in Environmental Matrices by Various Gas Chromatographic Techniques», *Anal. Chemica Acta* 281, 71-84, 1993.

Lacorte, Silvia; Nadia Ehresmann; D. Barceló: «Persistence of Temephos and Its Transformation Products in Rice Crop Field Waters», *Environmental Science and Technology* vol. 30, no. 3 918-23, 1996.

Lista Oficial de Plaguicidas Autorizados. República de Cuba: *Registro central de plaguicidas*, 1995-1996.

MINAGRI: *Normas técnicas de sanidad vegetal*, DGSV, 1980.

O'Connor, Th. P.: «Coastal: Environmental Quality in the United States. Chemical Contamination in Sediment and Tissues», *A Special NOAA 20 th Anniversary report* Maryland, E.U., 1990.

Pequeño Pérez J.; A. López Díaz: *Agroquímica*, t. 2, La Habana, 1965.

Pesticide Manual: *A World Compendium*, 10a. ed., 1994.

Their, W.: «Normas para los análisis de residuos», Laboratorio Analítico, Firma Hoechst, 1978.

UNEP/FAO/IOC: «Sampling of Selected Marine Organisms and sample preparation for the analysis of chlorinated hydrocarbons». Reference Methods for Marine Pollution Studies no. 12 Rev. 2, 1991.

UNEP/IAEA/IOC: «Determinación of DDT Sand PCBs by Capillary Gas Chromatography and Electron Capture Detector», *Methods for Marine Pollution Studies* no. 40, 1988.

UNESCO/UNEP/NOAA: «International Mussel Watch Project. Initial Implementation Phase. Final Report», 1994.

OBSERVACIONES

1. Metil paration, iprobenfos, fenitrotrion, fention, malation y clorpirifos, con un límite de detección de 5 µg/kg para muestras de suelo y sedimento y 1 µg/L para muestras de agua.
2. Lindano, aldrin, pp'DDE, pp'DDD, pp'DDT, dieldrin HCB, endrin, y endosulfan, con límite de detección de 0,25 µg/kg en suelo, sedimento y biota, y 0,05 µg/L en agua.
3. Bifenilos policlorados: Araclor 1254 y Araclor 1260, con límite de detección de 0,5 µg/kg en sedimento, suelo y biota y 0,1 µg/L en agua.
4. Muestra no analizada por interferencia analítica.

Anexo 1

Composición del sedimento tomado en el punto 4 de muestreo

Fracción (%)			Materia orgánica (%)
Superior a	10 mallas	45,5	12,04
Superior a	20 mallas	8,21	15,05
Superior a	40	20,51	12,04
Superior a	60	12,02	9,35
Superior a	80	3,38	10,75
Inferior a	80	9,90	10,70

Anexo 2

Recobrado de plaguicidas organofosforados en muestras de sedimento

Fosforado	Recobrado (%)			Valor medio (%)
Iprobenfos	91,7	97,2	100	96,3
Metil paration	58,3	59	76,5	64,6
Fenitrothion	73	61,5	78,4	70,9
Malation	73	62	78	71
Fention	77	65,3	78,7	73,6
Clorpirifos	70,3	64,8	76	70,3

Anexo 3

Recobrado medio de plaguicidas organoclorados y PCB en muestras de biota

Plaguicida	Recobrado medio (n=3)
Aroclor 1254	95
Aroclor 1260	95
Lindano	84
Aldrin	86
Pp'DDE	83
pp'DDD	100
pp'DDT	93
Dieldrin	98
Endrin	67