EVALUACIÓN DE LOS INSECTICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN EL SEDIMENTO Y LA BIOTA EN UNA ZONA COSTERA DEL SUR DE PINAR DEL RÍO

Gonzalo Dierksmeier, Lissette Orta, Rafael Hernández, Caridad Ricardo, María Nela Llanes 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

Muestras de sedimento y biota fueron tomadas durante dos años consecutivos en puntos localizados en la región costera sur pinareña, entre los ríos Carraguao y San Diego –los cuales recorren una vasta región agrícola y arrocera– con el objetivo de determinar residuos de insecticidas organofosforados, como parte de un proyecto de investigación coordinado por la OIEA titulado «Distribution, Fate and Effects of Pesticides on Biota in the Tropical Marine Environment. Use of Radiotracers». Se utilizó un método de análisis gas cromatográfico multirresidual, capaz de determinar los residuos de los fosforados potencialmente aplicados en el cultivo del arroz a concentraciones del orden de µg kg^{-1}. No fueron detectados residuos de iprobenfos, paratión-metil, fenitrotion, malatión, fentión, clropirifos y diazinón por encima de 5 µg kg^{-1}.

Palabras clave: *insecticidas, organofosforados, residuos, arroz.*

ABSTRACT

Sediment and biota samples were taken in coastal points to the south of Pinar del Río Province during two years, between the rivers Carraguao and San Diego that flow through a vast and flat agricultural area which includes rice fields, with the aim of determining organophosphorus insecticides residues, as part of research coordinated project, carried out by IAEA and called «Distribution, Fate and Effects of Pesticides on Biota in the Tropical Marine Environment. Use of Radiotracers». For that purpose a multiresidual analytical method was used, which allows the reliable determination of all the organophosphorus residues that may be present in environmental samples associated with the rice production, with a very good sensibility. No residues of iprobenfos, parathion-methyl, fenitrothion, malathion, fenthion, chlorpyriphos and diazinon in biota and sediment samples were detected beyond the limit of detection which was 5 µg kg^{-1}.

Key words: *insecticides, organophosphorus, residues, rice.*

INTRODUCCIÓN

El uso de plaguicidas químicos como parte de un manejo integral de plagas es una práctica agrícola que tiende a proteger la calidad e impedir las pérdidas en los cultivos económicos, tales como el banano, cítricos, tabaco, hortaliza y arroz. Debido a la diversidad y cantidad de plaguicidas aplicados (1), a la vía de aplicación (aérea fundamentalmente) y la proximidad de las principales áreas arroceras del país a canales de drenajes, ríos y zonas costeras, el cultivo del arroz es uno de los que mayor preocupación ambiental ocasiona en el país. Se suma a esto la muerte de peces en las aguas que rodean al cultivo, así como la merma en las capturas de especies comerciales en zonas costeras próximas a las arroceras.

Estas fueron las razones que apoyaron los muestreos y análisis periódicos en el área costera donde drenan los ríos Carraguao y San Diego, al sur del CAI arrocero Los Palacios, Pinar del Río, como parte de una investigación más amplia que se llevó a cabo en el país y que constituyó el aporte del INISAV al proyecto internacional «Distribution, Fate and Effects of Pesticides on Biota in the Tropical Marine Rnvironment. Use of radiotracers», el cual fue asesorado científicamente y apoyado financieramente por la Agencia Internacional de Energía Atómica y su laboratorio especializado en aspectos de contaminación marina MESL-Mónaco. En los párrafos siguientes se describen los aspectos y resultados de esta investigación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Localización del experimento

Para realizar la evaluación de residuos prevista se seleccionó un segmento costero localizado entre las desembocaduras de los ríos Carraguao y San Diego, los cuales vierten sus aguas separados unos 7 km, a ambos lados de la playa Dayanigua, en el sur del municipio de Los Palacios en Pinar del Río. Estos ríos fluyen a través de

una zona llana, a ambos lados del CAI arrocero Los Palacios, y hacia ellos drenan canales naturales y artificiales. Ese segmento de costa se dividió en cuatro puntos, como se indica a continuación:

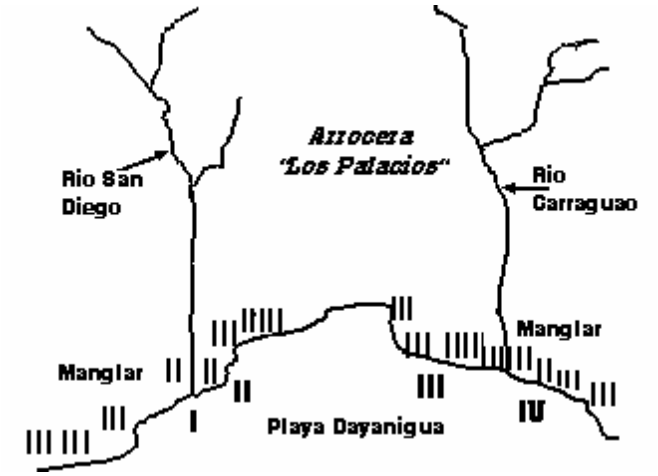

Figura 1. Zona costera del sur de Pinar del Río y puntos de muestreo de sedimentos y biota.

El punto I corresponde a la desembocadura del río San Diego. Es una zona estuarina baja con una capa de sedimento de 50-75 cm de profundidad. El II es una costa de mangle con algunos bivalvos no comerciales y sedimento poco profundo (30-40 cm), mientras que el punto III es también una costa de mangle pero con sedimento profundo (mayor que 60 cm). Finalmente el IV corresponde a la desembocadura del río Carraguao, con aguas profundas y una capa fina y arenosa de sedimento del orden de 10-20 cm.

Muestreo y muestras

Se realizaron nueve muestreos durante dos años consecutivos. En el primer año se llevaron a cabo dos muestreos en época de sequía y otros dos durante la etapa de lluvia. En el segundo año se realizaron cinco muestreos, dos de ellos en época de sequía y el resto durante el período lluvioso. En cada muestreo se tomaron como mínimo cinco submuestras de sedimento de una profundidad máxima de 2 cm (2). Después de drenar la mayor cantidad posible de agua, el sedimento se colocó en bolsas de lámina de aluminio y se mantuvo sobre hielo hasta su llegada al laboratorio.

Las muestras de biota (casi exclusivamente del bivalvo *Isognomus alatus*, por ser una especie concentradora, no comercial y algo frecuente en la región) se tomaron en los puntos de muestreo II y III. Debido al tamaño pequeño de este bivalvo fue necesario colectar 50 unidades como mínimo en cada punto (3). Estas se envasaron y se conservaron hasta llegar al laboratorio de la forma ya descrita para el sedimento.

Preparación de las muestras. Análisis

Las muestras de sedimentos se secaron al aire, a la sombra y se tamizaron por una malla de 2 mm para separar hojas y otros componentes gruesos; después se mezclaron con sulfato de sodio anhidro y se extrajeron con acetona en un equipo Soxhlet. Se eliminó el azufre con mercurio metálico. Finalmente el extracto se concentró y purificó a través de una columna de Florisil desactivada y se eluyeron los insecticidas organofosforados con hexano acidificado con ácido acético.(4)

En el caso de las muestras de bivalvos se extrajo la masa y fueron desechadas las conchas. La totalidad de masa correspondiente a cada muestra se pesó y se trituró en mortero con una masa conocida de sulfato de sodio anhidro hasta lograr un polvo homogéneo. De esta se pesó una fracción equivalente a 5-10 g de organismos y se extrajo en Soxhlet como se indicó anteriormente. El extracto no se purifica por tratamiento con mercurio metálico, pero requiere la purificación a través de la columna de Florisil.

La determinación cromatográfica fue realizada en un cromatógrafo Carlo Erba modelo Fractovap 2450, con una columna de 1,8 m x 3 mm de diámetro interno empacada con SP-2100 al 10% sobre Chromosorb WHP 100/120 mallas. Los análisis se realizaron isotérmicamente a 220°C, con un detector termoiónico NPD Fison Mod NPD-80.

Previo al procesamiento de las muestras se llevó a cabo una comprobación de la eficiencia del procedimiento analítico. Para ello se utilizaron muestras de sedimentos contaminados con seis organofosforados a nivel de 20 μg kg^{-1} de ingrediente activo cada uno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la *Tabla 1* se presentan los resultados de los análisis de recobrado para las muestras de sedimento, contaminadas con 20 μg kg^{-1} de la mayoría de los fosforados objeto de la investigación.

Con la excepción del recobrado medio del paratión-metilo, inferior al 70%, que se indica por lo general como valor mínimo aceptado (5), (6), (7), los demás compuestos tienen valores aceptables de este parámetro; sin embargo, los coeficientes de variación de todos los organofosforados, para el nivel en que se realizó el ensayo de recobrado, está muy por debajo de los límites recomendados, lo que demuestra que el método es confiable.(8)

A continuación se presentan los resultados analíticos en las muestras de sedimentos y biota tomadas en la zona objeto de investigación.

Tabla 1. Recobrado y coeficiente de variación para muestras de sedimentos contaminadas

Plaguicida	Recobrado (%)			Valor medio (%)	CV
Iprobenfos	91,7	97,2	100	96,3	4,2
Paratión-metilo	58,3	59,0	76,5	64,6	10,3
Fenitrotion	73,0	61,5	78,4	70,9	8,6
Malatión	73,0	62,0	78,0	71,0	7,9
Fentión	77,0	65,3	78,7	73,6	7,3
Clorpirifos	70,3	64,8	76,0	70.3	5,6

Tabla 2. Resultados de los muestreos en la zona costera al sur del CAI Los Palacios

Fecha de muestreo	Puntos de muestreo					
	I	II		III		IV
	Sedimento	Sedimento	Biota	Sedimento	Biota	Sedimento
Febrero 18/1995	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Abril 25/1995	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Septiembre 17/1995	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Octubre 27/1995	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Enero 5/1996	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Junio 20/1996	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Agosto 15/1996	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Octubre 24/1996	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diciembre 18/1996	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: No detectable (inferior a 5 $\mu g\ kg^{-1}$)

En ninguno de los muestreos fue detectada la presencia de organofosforados en ambos sustratos, a pesar de que el método analítico es capaz de dar respuesta ante concentraciones del orden de 5 $\mu g\ kg^{-1}$. Este comportamiento fue el mismo en las dos etapas del año (sequía y lluvia). Especialmente en la etapa lluviosa, debido a las precipitaciones fuertes y tormentas típicas de esa parte de año, el arrastre de suelo y sedimento debe incrementar la posibilidad de encontrar residuos en las zonas de muestreo, sobre todo en los puntos de descarga de los ríos. A esto se le contrapone el hecho demostrado de que, con las corrientes fuertes de agua, se incrementa el mezclado de sedimentos, por lo que la concentración de residuos puede caer por debajo del límite de determinación del método analítico de estar presente en el arrastre.(9)

El comportamiento y, en última instancia, el destino de los insecticidas organofosforados en el ambiente de y próximo a las arroceras puede estar influido por varios factores, entre ellos la dilución, la sorción y en menor grado la degradación durante su movimiento con las aguas de drenaje.

La ausencia de picos en los cromatogramas indica no solamente la no presencia de organofosforados en las muestras, sino también la de sus posibles productos de degradación, que invariablemente están presentes cuando estos compuestos se transforman en el ambiente.(10), (11)

Estos resultados indican la necesidad de investigar el comportamiento de los organofosforados en el sedimento, especialmente su persistencia en ese medio y al menos la de la fracción disponible.(12)

CONCLUSIONES

- No fueron detectados organofosforados en sedimento y biota en la zona costera próxima al CAI arrocero Los Palacios en los muestreos realizados durante dos años consecutivos.

- Dada la proximidad de los campos de arroz a la costa, la ausencia de residuos en el sedimento y la biota puede deberse a fenómenos de sorción en el sedimento de los canales y a la dilución.

REFERENCIAS

1. *Lista oficial de plaguicidas autorizados*, Ministerio de la Agricultura, República de Cuba, 2000.

2. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA71 for Marine Environmental Quality. Sampling and Analitycal Methods of the National Benthic Surveillance and Mussel Wacht Projects, vol. 1, 1984-1992.

3. UNEP/FAO/IAEA/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 UNEP, 1991.

4. NOAA: A special NOAA 20th Anniversary Report «Coastal Environmental Quality in the United States 1990», 34, 1990.

5. Frehse, H.; G. Timme: «Quantitative Residue Analytical Reliability: Beatitud Through Application of Latitude Residue», *Reviews* vol. 73:27-47, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.

6. Gunther, F. A.: «Interpreting Pesticides Residue Data at the Analitical Level», *Residue Review*, vol. 76:151-171, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1980.

7. Codex Alimentarius Sec 4-2. Guidelines on Good Laboratory Practice in Pesticides Residues Analysis. 1993.

8. Frehse, H.: «Ruckstande von Pflanzchutzmittdn in Nahrung und Umwelt. Analytische, Toxicologische und Gesetzlische Fragen en Chemic der pflanzenschutz und schadlingsbekampfungsmitte», *Band 2*, R., Berlin Heidelberg, New York, 1970.

9. NOAA Technical Memorandum NMFS, F/NWC-153. Standard analytical Procedures of the NOAA National Analytical Procedures of the NAOAA National Analytical Facility. New HPLC clean-up and revised extraction procedures for organic contaminants. 1998.

10. Readman, J. W.; L. Liong Wee Kwong; L. D. Mee; J. Bartocci; G. Nilve; J. Rodriguez-Lozano; F. González Faría: «Persistent Organophosphorus Pesticides in Tropical Marine Environment», *Mar. Poll. Bull.* 24:398-402, 1992.

11. Lacorte, Silvia; S. B. Lartiges; P. Garriges; D. Barceló: «Degradation of Organophosphorus Pesticides and Their Transformation Products in Estuarine Waters», *Environmental Science and Technology*, vol. 29:431-438. 1995.

12. Calderbank, W. A.: «The Occurrence and Significance of Bound Pesticides Residues in Soil», *Rev. Environ. Contam. and Toxicol*., vol. 108:71-98, 1989.