

ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN POR PESTICIDAS ORGANOCORADOS EN AGUAS DE LA CIÉNAGA GRANDE DEL VALLE BAJO DEL RÍO SINÚ

STUDY OF CONTAMINATION BY ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN THE CIENAGA GRANDE WATERS OF THE LOW SINU RIVER VALLEY

Edineldo Lans¹, José L. Marrugo¹ y Basilio Díaz¹

Recibido:

RESUMEN

La ubicación geográfica de la ciénaga Grande de Lorica, permite la captación de aguas de escorrentías provenientes de afluentes hídricos naturales y artificiales, presentando un recambio de agua con el río Sinú, en épocas seca y húmeda. Durante esta dinámica una cantidad considerable de compuestos químicos son depositados de manera directa e indirecta en aguas de la ciénaga. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la contaminación con pesticidas organoclorados en aguas de la ciénaga. Para las determinaciones se utilizó un cromatógrafo de gases marca *Perkin Elmer* modelo *Autosystem XL*, equipado con un detector de captura de electrones (DCE) y una columna capilar *RTX -1*. Los pesticidas detectados en muestras de agua fueron: α -BCH, β -BCH, γ -BCH, aldrin y heptacloro epóxido. Los coeficientes de determinación (r^2) de los sistemas de medida fueron establecidos usando una mezcla estándar certificada de plaguicidas que se mantuvo por encima de 0.999 en todos los casos. El límite de detección de los pesticidas determinados que se estableció en el rango de 0.003 a 0.311 $\mu\text{g L}^{-1}$. La precisión del método se evaluó como la desviación estándar relativa y estuvo por debajo del 7% en todos los casos. La exactitud del método se evaluó como el porcentaje de recuperación y se mantuvo en el rango 72 al 98%. El estudio mostró que todos los pesticidas detectados en todas las estaciones se encuentran sobre el límite permitido por la ley Colombiana.

Palabras clave: Contaminación, organoclorados, agua, ciénaga.

¹Universidad de Córdoba, Instituto Regional del Agua "IRAGUA" Grupo de Investigaciones en Agua Plaguicidas y Metales Pesados "GIAMP" Departamento de Química. Carrera 6 No. 76 -103 Montería - Colombia, Tel (4) 786 0168 Fax: (4) 786 0032 Email: edlans@sinu.unicordoba.edu.co

ABSTRACT

The geographic location of the Ciénaga Grande allows the run-offs water from the sewers and natural or artificial water affluent establishing an exchange with the Sinu river in the dry and wet seasons. A considerable amount of chemical compounds are deposited in a direct and indirect way in the waters; therefore, the objective of the present work was to evaluate the contamination with organochlorines pesticides in the waters of the swamp. A *Perkin Elmer Autosystem XL* gas chromatograph equipped with an electron capture detector (ECD) and a *RTX-1* capillary column were used to collect de data. α -BCH, β -BCH, γ -BCH, aldrin and heptachlorine epoxy were detected in the water samples. The determination coefficients (r^2) were established using a certified standard pesticides mixture and was below 0.999 in all cases. The detection limit of the pesticides was established in the range from 0.003 to 0.311 $\mu\text{g L}^{-1}$. The precision method was evaluated based on the relative standard deviation and in all cases was below 7%. The accuracy was evaluated as the recovery percentage and ranged between 72 and 98%. The study showed that all detected pesticides in every sample stations were above legal limits, according to Colombian regulations.

Keywords: Pollution, Organochlorine, Water, Swamp.

INTRODUCCIÓN

Los pesticidas organoclorados son compuestos sintéticos cuya estructura molecular incluye cadenas alifáticas, cíclicas, grupos aromáticos y específicamente átomos de cloro, dispuestos en variadas formas estructurales. La estructura química le confiere estabilidad ante la luz y el agua, por ello su alta persistencia en los ecosistemas acuáticos, baja biodegradabilidad y notable magnificación en cadenas alimenticias, son variables de interés desde el punto de vista de salud pública y han sido asociados con varios tipos de cáncer y trastornos en el sistema endocrino de los animales (Wolf, 1993; FAO, 2002).

Evaluar los niveles de concentración de plaguicidas organoclorados en muestras de agua, sedimento y peces de ecosistemas acuáticos, resulta pertinente si se reconocen como actividades primarias de la región y el consumo de estas aguas en procesos agrícolas, ganaderos y humano (CVS, 2006). En Colombia algunos de los ecosistemas que han sido más afectados por el uso excesivo de agroquímicos son la cuenca de la Ciénaga Grande de Santa Marta como

consecuencia del cultivo de banano, palma africana y arroz en la región, la Ciénaga de Zapatoza asociada con la producción de palma africana, la cuenca Alta y Media del río Meta por la siembra de arroz y algodón y la Cuenca del río Ariari debido al cultivo de arroz, entre otros (Verano, 1998). Estudios realizados en la Ciénaga de Santa Marta, muestran apreciables concentraciones de plaguicidas organoclorados (Aldrín® y DDT) prohibidos hace muchos años (Betancourt y Ramírez, 2005).

En el departamento de Córdoba, existe un espejo de agua denominado "Ciénaga Grande del Bajo Sinú", localizado al norte del departamento y circunscrita por los municipios de Lorica, Purísima, Momil, Ciénaga de Oro, San Pelayo y Chimá, con un área de 42000 ha y formado por una serie de cuerpos de aguas continentales, interconectadas por caños estacionales, en época húmeda y seca. Alrededor de la misma se desarrolla una intensa actividad agrícola con cultivos de algodón, arroz, plátano y maíz; asimismo, se emplea gran cantidad de pesticidas y fertilizantes, que debido a su mal uso, se convierten en la problemática ambiental más relevante para el ecosistema y sus pobladores

(CVS, 2006). La ciénaga es también una despensa para la provisión de especies ícticas, como el bocachico (*Prochilodus magdalenae*) el cual es fuente de alimento para poblaciones que comprenden los municipios que la circundan; es así, como los procesos de biomagnificación muestran ser relevantes en cuanto al desmejoramiento de la calidad de vida de los moradores de la región que dependen del ecosistema lagunar para su subsistencia. Por todo lo anterior resulta pertinente evaluar la concentración de contaminantes presentes en aguas de la ciénaga Grande del Bajo Sinú, Córdoba, Colombia.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Para establecer el sistema de medida, o curva de patrón externa, se preparó una mezcla estándar con doce plaguicidas organoclorados: Aldrin, Dieldrín, Endrin, Heptacloro epóxido, α -BCH; β -BCH; γ -BCH; 2,4-DDD; 2,4-DDT; 4,4-DDD; 4,4-DDE y 4,4-DDT; esta fue

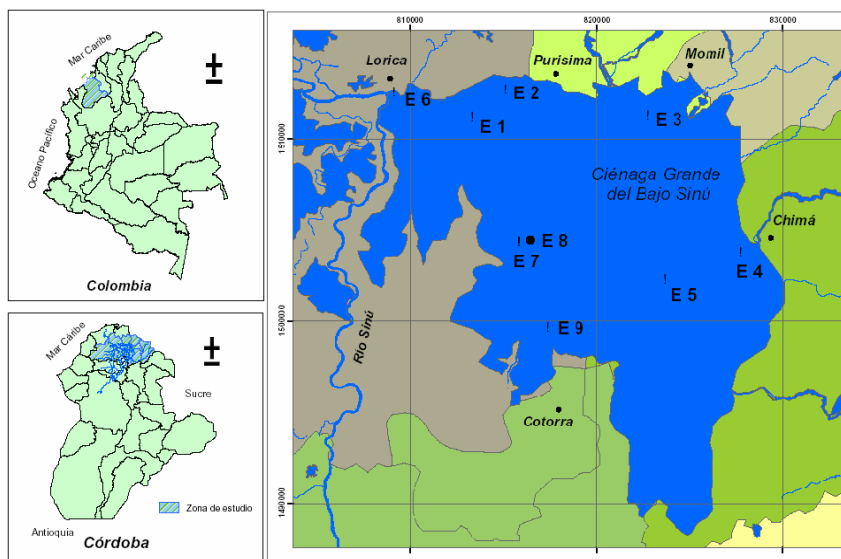
preparada en metanol y n-hexano grado cromatográfico, y codificada como 4-7557-u (Courtney *et al.*, 2003).

La determinación analítica fue realizada con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer®, modelo Autosystem XL, equipado con un detector captura de electrones, el cual presenta excelente sensibilidad durante los análisis de moléculas que posean átomos con alta densidad electrónica. Para resolver la mezcla de plaguicidas se utilizó un puerto de inyección On Colum, una columna capilar RTX-1 (30 m X 0,53 mm ID y 1 μ m de espesor) (EPA, 1996A).

Muestreo

Teniendo en cuenta estudios previos (CVS y UDEA, 1993), se seleccionaron las estaciones de muestreo que se indican en la figura 1.

Se realizaron seis muestreos en las nueve estaciones seleccionadas, cubriendo los picos climáticos húmedo, seco y de transición. En cada estación se colectaron cuatro submuestras, a 0.3 m de la superficie, cada una en dirección a un



E1: Caño Bugre; **E2:** Entre Purísima y San Sebastián; **E3:** Momil; **E4:** Occidente de Chimá; **E5:** Caño Aguas Prietas (Punta Yánez); **E6:** Caño Aguas Prietas (Puente); **E7:** Ciénaga Sabanales; **E8:** Bugre Bellavista; **E9:** Caño Cotorra.

Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo en la Ciénaga Grande del Bajo Sinú

punto cardinal diferente, abarcando un radio de 3 m, para formar finalmente, una única muestra compuesta representativa de la estación (Mejias y Jerez, 2006). Las muestras se depositaron en botellas ámbar previamente lavadas con acetato de etilo y sometidas a 250 °C durante 4 horas antes de su uso. Fueron conservadas en hielo durante el transporte (<6 horas), y almacenadas a 4 °C en el laboratorio (<2 días) hasta tratamiento de extracción líquido-líquido.

Extracción, determinación analítica y validación

A una muestra de agua de 10 ml se le adicionan 2 g de cloruro de sodio y 1 ml de *n*-hexano, se agitó a 8 rpm durante 4 min y se dejó en reposo durante un minuto, luego se adicionó solución saturada de cloruro de sodio, y se dejó nuevamente en reposo por dos minutos. Usando una micropipeta se extrajo la fase hexánica que contiene los organoclorados, esta se transfirió a un tubo de 1 ml quedando lista para inyectar en el cromatógrafo (EPA, 1996B). Al resolver la mezcla patrón de plaguicidas se establecieron las siguientes condiciones de trabajo: temperatura del inyector (On Column) 240 °C, temperatura del detector (ECD), 320 °C. Flujo del gas carrier (He) 6.2 mL minuto⁻¹ y el flujo del gas make-up (N₂) 100 mL min⁻¹. El factor de capacidad (*k'*), o la velocidad de difusión de la mezcla de analitos en estado gaseoso dentro de la columna cromatográfica fue controlado realizando variaciones térmicas sobre el sistema horno-columna-analito, Se estableció el siguiente sistema de calentamiento para resolver la mezcla de plaguicidas: temperatura inicial del horno 160 °C llevada a 200 °C a una rata de 5 °C minuto⁻¹ durante 10 minutos, subiendo nuevamente a 3 °C minuto⁻¹, hasta una temperatura final de 220 °C durante 7 minutos (Argumedo y Uparela, 2007).

Para determinar cada plaguicida fue usada una mezcla estándar certificada que contenía doce organoclorados. El límite de detección de los plaguicidas determinados, osciló entre 0.35 a 1.66

µg L⁻¹, la desviación estándar relativa estuvo por debajo del 7% en todos los casos. El porcentaje de recuperación se mantuvo en el rango 72 al 97%, y el coeficiente de determinación de los sistemas de cuantificación se mantuvo por encima de 0.999 para los plaguicidas estudiados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los doce plaguicidas monitoreados en agua en este estudio, se detectaron los plaguicidas α-BCH, β-BCH, γ-BCH, Aldrín y Heptacloro epóxido. En la mayoría de las estaciones la concentración individual de plaguicidas sobrepasa los límites permisibles de 0.1 µg L⁻¹ en muestras de agua potable según decreto 1575 del 2007 y resolución 2115 del 2007 (Minambiente, 2007). Este decreto igualmente dispone que la suma total de plaguicidas no deba sobrepasar de 1 µg L⁻¹ en la matriz de estudio. Se encontraron niveles en concentración de plaguicidas muy altos para todas las estaciones muestreadas con un máximo de β-BCH (0.586 µg L⁻¹) en la estación ubicada al occidente de Chimá (E4), y un mínimo de α-BCH (0.031 µg L⁻¹) en la estación Bugre-Bellavista (E8). Las estaciones con niveles bajos en concentración total de plaguicidas fueron Caño Bugre (E1) con 0.937 µg L⁻¹ y la estación entre Purísima y San Sebastián (E2) con 0.953 µg L⁻¹. Las demás estaciones mostraron concentraciones totales de OC por encima de la norma colombiana (Tabla 1).

La discusión se realizará contrastando nuestros resultados con los obtenidos por Raldúa, en (1995), quien estableció el grado de contaminación por plaguicidas organoclorados en ciertos ríos de España.

α-BCH

La concentración de este plaguicida en la mayoría de las estaciones no sobrepasa los límites permisibles establecidos en la norma colombiana, excepto en la estación entre

Purísima y San Sebastián (E2), cuyo valor fué de $0.112 \mu\text{g L}^{-1}$, su mínimo valor evaluado se presentó en la estación Bugre-Bellavista (E8), con $0.031 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabla 1). Su frecuencia de aparición fue de un 77.8% (Figura 2). Rico *et al.* (1983) encontraron en aguas continentales del Parque Natural de Doñana (España), que el 70% de las muestras de agua contenían α -BCH, pero en ningún caso estuvo por encima de 15 ng L^{-1} , encontrándose los valores del presente estudio como los más altos reportados en aguas naturales.

β -BCH

Se encontró que los niveles de este pesticida oscilan entre $0,586 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0,316 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabla 1). De los estudios consultados, pocos encuentran niveles de β -BCH detectables, por lo que se trata de un plaguicida con baja frecuencia de aparición; sin embargo, en el presente estudio se detectó en cantidades apreciables y una frecuencia de aparición de 70.4% (Figura 2). García y Repeto (1997), reportaron niveles de 12 ng L^{-1} de plaguicidas organoclorados en el año 1991 en agua potable de la ciudad de Sevilla, pero no encontraron niveles detectables en los muestreos realizados del 1992-1994. Tampoco se encontraron niveles detectables de α -BCH en los estudios realizados por Rico *et al.* (1983) en aguas naturales del Parque Nacional de Doñana, ni Hernández *et al.* (1992) en aguas del río Guadalquivir.

γ -BCH

En los estudios consultados, casi todos encuentran niveles de γ -BCH no detectables (Hernández *et al.*, 1992; García y Repetto, 1997; Lehotay *et al.*, 1998). Esto contrasta con el presente, ya que en todas las estaciones se detectaron concentraciones de este pesticida que sobrepasan los límites permisibles según la norma colombiana, con un rango de 0.115 a $0.060 \mu\text{g L}^{-1}$ y con la mayor frecuencia de aparición en este estudio, con un valor de 93% aproximadamente (Tabla 1, Figura 2).

Aldrín

Los niveles encontrados en todas las muestras analizadas en las estaciones bajo estudio están por encima de los niveles permisibles según la norma colombiana. El promedio de concentraciones tiene unos máximos y mínimos que van de 0.280 a $0.110 \mu\text{g L}^{-1}$ en las estaciones Momil (E3) y Caño Cotorra (E9), respectivamente (Tabla 1). Este pesticida tuvo una baja frecuencia de aparición, con un valor de 63% en promedio para todas las muestras analizadas (Figura 2). En el estudio realizado por la CVS y UDEA (1993), se encontraron concentraciones bajas de Aldrin en muestras de sedimento; igualmente, los resultados del presente estudio indican su presencia en muestra de agua, debido a las actividades antropogénicas que se llevan a cabo en los alrededores de la ciénaga.

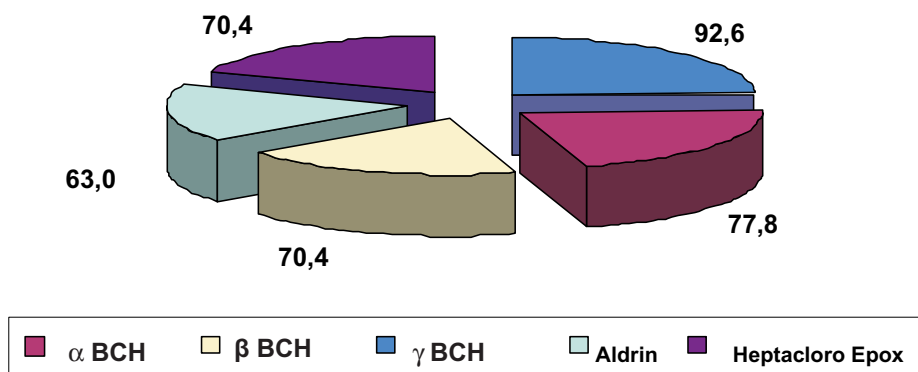


Figura 2. Porcentaje de frecuencia de aparición individual para los organoclorados presentes en aguas de la ciénaga Grande del bajo Sinú, durante los tres picos climáticos muestreados.

Tabla 1. Concentración promedio (Desviación estándar) en $\mu\text{g L}^{-1}$ de pesticida organoclorado en muestras de agua de la Ciénaga Grande del Bajo Sinú.

Estación	α -BCH	β -BCH	γ -BCH	Aldrín	Heptacloro epóxido	ÓOC
E1	0.062 (0.001)	0.316 (0.237)	0.112 (0.051)	0.124 (0-003)	0.323 (0.206)	0.937 (0.498)
E2	0.112 (0.006)	0.422 (0.295)	0.115 (0.048)	ND	0.304 (0.200)	0.953 (0.549)
E3	0.043 (0.021)	0.391 (0.226)	0.102 (0.033)	0.280 (0.003)	0.281 (0.171)	1.097 (0.454)
E4	0.039 (0.012)	0.586 (0.543)	0.109 (0.047)	0.203 (0.091)	0.357 (0.289)	1.294 (0.982)
E5	0.047 (0.023)	0.442 (0.400)	0.076 (0.019)	0.171 (0.107)	0.363 (0.187)	1.099 (0.736)
E6	0.046 (0.021)	0.422 (0.357)	0.080 (0.042)	0.150 (0.066)	0.373 (0.309)	1.071 (0.795)
E7	0.053 (0.035)	0.389 (0.304)	0.069 (0.019)	0.131 (0.042)	0.493 (0.001)	1.135 (0.127)
E8	0.031 (0.011)	0.478 (0.404)	0.066 (0.063)	0.126 (0.058)	0.549 (0.001)	1.250 (0.537)
E9	0.033 (0.013)	0.533 (0.468)	0.060 (0.072)	0.110 (0.018)	0.461 (0.002)	1.197 (0.573)

ÓOC = Sumatoria de plaguicidas organoclorados encontrados.

Heptacloro epóxido

El heptacloro apareció en todas las estaciones de muestreo durante el período de estudio durante la época seca. La frecuencia de aparición de este pesticida fue de 70.4% en las muestras analizadas (Figura 2). Los valores máximos y mínimos detectados corresponden a $0.549 \mu\text{g L}^{-1}$ en Bugre-Bellavista (E8) y $0.281 \mu\text{g L}^{-1}$ en la estación Momil (E3) (Tabla 1), sobrepasando los niveles permisibles establecidos por la normatividad colombiana. La revisión bibliográfica reporta niveles muy bajos de heptacloro o incluso no lo detectan. Este plaguicida es uno de los que más rápidamente se degrada en los sistemas acuáticos, pasando al cabo de dos semanas a epóxido de heptacloro y al cabo de tres semanas se ha degradado por completo; cuando se deja de aplicar es muy poco probable encontrar sus residuos en agua. La presencia de éste en el presente estudio, confirma la contaminación por actividades antropogénicas, actualmente en los alrededores de la ciénaga. Jantunen y Bitleman (1998) encontraron que los niveles de heptacloro epóxido, principal producto de degradación del heptacloro, en aguas superficiales del océano ártico variaron entre $4.7 - 19.6 \text{ pg L}^{-1}$, concentraciones

considerables, teniendo en cuenta la escasa posibilidad de contaminación antropogénica.

Se puede decir que existe una correlación positiva y estadísticamente significativa entre la temperatura y los organoclorados, excepto para el α -BCH. Para el pH la correlación es estadísticamente significativa con todos los organoclorados estudiados (Tabla 2).

CONCLUSIONES

- El presente estudio muestra que se detectaron cinco tipos de plaguicidas organoclorados: α -BCH, β -BCH, γ -BCH, Aldrín y Heptacloro epóxido en todas las estaciones con frecuencia de apariciones que van de 63% a 92.6%.
- Los plaguicidas detectados se encuentran sobre el límite permisible por la legislación colombiana, excepto el α -BCH.
- La presencia de estos plaguicidas indica su uso aun en las intensas actividades agrícolas en los alrededores de la Ciénaga Grande del Bajo Sinu, principalmente en la parte sur.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al Centro de Investigación y extensión de

la Universidad de Córdoba (CIUC) por el apoyo financiero para el desarrollo del presente proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

- Argumedo, C. y Uparela, P. 2007. Validación e implementación de un método para determinación de pesticidas organoclorados en aguas, peces y sedimentos mediante la técnica de cromatografía de gases con detector captura de electrones. Tesis Pregrado, Universidad de Córdoba, Montería.
- Betancourt, J. y Ramírez-Triana, G. 2005. Estudio de los procesos relacionados con la presencia de plaguicidas organoclorados en la Ciénaga Grande de Santa Marta. Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras 34:(1)121-139
- Courtney, D.; Andreas, S.; Mark, D.; John, R.; Vincent, L.; Alyson, L.; Kerry, E.; James, L.; Dana, B.; Larry, L. y Donald, G. 2003. Comprehensive solid-phase extraction method for persistent organic pollutants. Validation and application to the analysis of persistent chlorinated pesticidas. *Analytical Chemistry* 75(1):71-77
- CVS (Corporación Autónoma de lo Valles del Sinu y San Jorge) y UDEA (Universidad de Antioquia). 1993. Estudio Ecológico y Ambiental Ciénaga Grande de Lorica .CVS, Montería, 250p.
- CVS. 2006. Diagnostico Regional de Producción Más Limpia. <http://www.cvs.gov.co/descargas/PROYECTOS%20EXITOSOS.pdf>. [Accedido: 03-15-08].
- EPA (Environmental Protection Agency). 1996A. Method 8081 A. Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography. EPA, Washington, 44p.
- EPA (Environmental Protection Agency). 1996B. Method 3520 C. Continuo Liquid-Liquid extraction. EPA, Washington, 8p.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación). 2002. Programa de Desarrollo Sostenible de la Región de la Mojana. Departamento de Planeación Nacional, Bogotá, 207p.
- García, R. y Repetto, M. 1997. HCH and DDT residues in drinking water from the South of Spain, 1991-1994. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 59:875-881
- Hernández, L.; Fernández, M. y González, M. 1992. Organochlorine pollutants in water, soils, and earthworms in the Guadalquivir river, Spain. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology* 49:192-198
- IDEAM (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales). 1998. El medio ambiente en Colombia. IDEAM, Bogotá, 495p.

- Jantunen, L. y Bidleman, T. 1998. Organochlorine pesticides and enantiomers of chiral pesticides in Arctic Ocean water. *Archives of Environmental Contamination Toxicology* 35:218-228
- Lehotay, S.; Harman-Fetcho, J. y McConnell, L. 1998. Agricultural pesticide residues in oysters and water from two Chesapeake Bay tributaries. *Marine Pollution Bulletin* 37(1, 2):32-44
- Mejias, J. y Jerez, J. 2006. Guía para la toma de muestras de residuos de plaguicidas agua, sedimento y suelo. Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Centro Regional de Investigación Carillanca, Santiago de Chile, 34p.
- Minambiente (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial). 2007. Resolución 2115. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Bogotá, 2p.
- Raldúa, P. 1995. Estudio de la Contaminación por plaguicidas organoclorados y mercurio en la ictiofauna de los ríos Altoaragoneses Gállego y Cinca. Tesis Ph.D., Universidad de Zaragoza, Zaragoza
- Rico, M.; González, M.; Hernández, L. y Baluja, G. 1983. Contaminación organoclorada en aguas del Parque Nacional de Doñana y zonas adyacentes. *Memorias V Congreso Nacional de Química Orgánica, Tenerife*, 3:555-563
- Verano, E. 1998. Estado y realizaciones de la gestión ambiental en Colombia. Ministerio del Medio Ambiente, Bogotá, 195p.
- Wolf, M.; Toniolo, P.; Lee, E.; Rivera, M. y Dubin, N. 1993. Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. *Journal of the National Cancer Institute* 85(8):648-52.