

sonal
that
Only
and
nent.
tions
data
gent
ping

MONITOREO DE INSECTICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL RIO PARANA (km 600)

ARGELIA M. L. LENARDÓN *
EDUARDO A. LORENZATTI **
SUSANA N. ENRIQUE ***

Analisa os resíduos de inseticidas organoclorados e organofosforados, na água e materiais em suspensão de amostras retiradas da Bacia do Rio Paraná (próximo ao Km 600), durante os anos de 1995 e 1996. Verifica o transporte de material em suspensão e a relação entre o transporte dos inseticidas dissolvidos e adsorvidos. Compara as condições ambientais atuais com dados obtidos nos anos 1983-84. Usa a cromatografia em fase gasosa para as determinações qualitativas e quantitativas dos inseticidas Alfa+gama Hexacloroheptano, Aldrin, Heptacloro, Paration e Paration metílico. Conclui que as concentrações máximas são obtidas nos meses de primavera e verão, os quais coincidem com as épocas de aplicação dos inseticidas. Em geral o máximo de inseticidas adsorvidos se apresentam com um "lag" de 60 dias em relação aos dissolvidos. Considerando os limites internacionais estabelecidos para água potável e desenvolvimento da vida aquática, o Rio Paraná (km 600) e suas áreas de influência continuam em condições perigosas para a fauna íctica, embora tenha sido registrada diminuição nos índices de concentração.

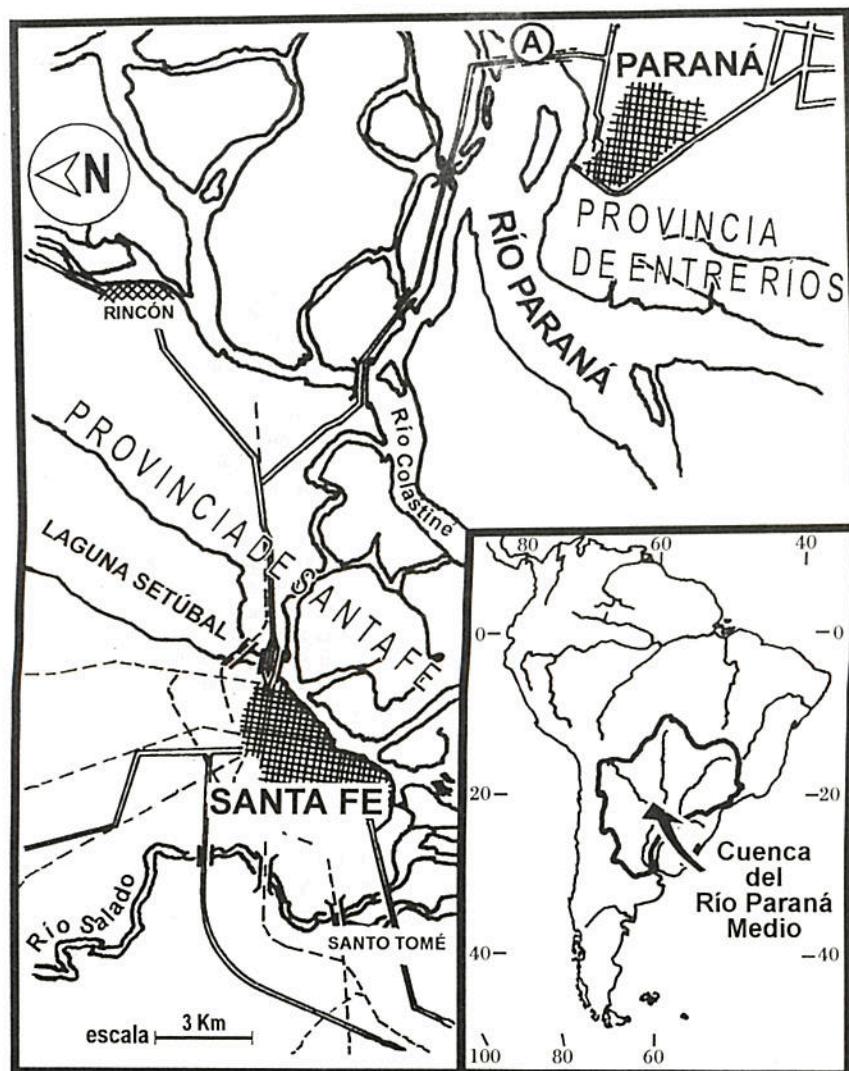
1 INTRODUCCION

La Cuenca del Río Paraná a la altura de las Ciudades de Santa Fe y Paraná (Figura 1) representa el 33% del área de drenaje total del río. A sus márgenes se encuentran enclavadas una serie de industrias y se realizan diversos cultivos (citrus, soja, trigo, tabaco, algodón, etc) recibiendo el cauce

- * Dra. en Química, Profesor de la Universidad Nacional del Litoral e Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Santa Fé, Argentina.
- ** Licenciado en Química, Profesional Principal del CONICET, Santa Fé, Argentina.
- *** Técnica en Saneamiento, Técnico Principal del CONICET, Santa Fé, Argentina.

principal del río y sus afluentes las descargas tanto agrícolas como industriales. El Río Paraná, uno de los grandes ríos del continente, ha sido escasamente monitoreado para determinar niveles de plaguicidas (1, 2).

FIGURA 1 - UBICACION GEOGRAFICA DEL AREA DE TRABAJO



La utilización de plaguicidas en el mundo, según información de WOODBURN ASSOCIATE DE ESCOCIA, han crecido un 3,5 por ciento durante 1996, siendo América Latina el que encabeza el auge de compra de plaguicidas, herbicidas y fertilizantes con 16% de incremento en dólares en referencia a 1995. Los datos registrados explican que el monto de las importaciones de pesticidas por parte de Argentina equivale a 12% de la región, lo cual en volumen representa un crecimiento del 34 % durante 1996.

Las consecuencias de estas posibles fuentes de contaminación, tanto puntual como difusa, se magnifican a través de la cadena trófica, pudiendo llegar de esta forma a la fauna íctica y al hombre (3).

El trabajo realizado propone el estudio de las condiciones ambientales, en relación a insecticidas organoclorados y organofosforados en la actualidad y la comparación con datos obtenidos por los autores en años anteriores (2).

2 MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 MATERIAL DE VIDRIO Y REACTIVOS

Todo el material de vidrio utilizado es repetidamente lavado con solventes a fin de remover trazas de compuestos orgánicos. Los solventes utilizados son calidad plaguicida y la lana de vidrio es silanizada. Los reactivos sólidos son previamente extraídos por hexano en Sohxlet.

Las soluciones estándar de insecticidas, son provistas por la Environmental Protection Agency (EPA) y por Agencia Oficial Argentina para el Control de Productos Cárneos (SENASA), bajo supervisión de Food Agriculture Organization (FAO).

Los chequeos interlaboratoriales se realizan utilizando ampolla selladas provistas por la EPA.

2.2 INSECTICIDAS ESTUDIADOS

Alfa+gamma Hexaclorociclohexano, Heptacloro, Aldrin, Paration Y Metil Paration.

2.3 MUESTREO

Los muestreos de agua entera se realizan en el cauce principal del Paraná a la altura del km 600 próximo a la ciudad de Paraná (Argentina). La frecuencia de muestreo es mensual y se realizó durante un año, desde marzo de 1995 a febrero de 1996, cubriendo de esta forma un ciclo estacional. Se

originaron 11 muestras de las que se toma para análisis de agua y material en suspensión.

2.4 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

El análisis en agua se realiza sobre un litro de muestra filtrada (filtros de vidrio de 0,45 micrones) realizando una extracción con una mezcla de 15% de cloruro de metileno en hexano (4). Para material suspendido, el filtro anteriormente utilizado es saturado por adición de agua destilada, libre de plaguicidas; se adiciona 40 mL de acetona al frasco contenido el filtro. Se tapa y se agita vigorosamente por 20 minutos en un agitador tipo Dubnoff.

Luego se adicionan 80 mL de hexano y el frasco es nuevamente agitado por 10 minutos. El extracto orgánico es decantado y la operación de extracción es repetida una vez mas. Se unen los extractos obtenidos, se lavan con agua y se seca con sulfato de sodio. Los extractos orgánicos provenientes del agua y del material suspendido son concentrados en equipos Kuderna Danish.

El extracto obtenido del material suspendido se percola a través de una columna cromatográfica rellena con Al_2O_3 con una previa activación a 500 °C durante 12 horas y desactivado al 9% (v/v) con agua destilada (5). La columna es eluida con hexano y son colectadas 2 fracciones, siendo la primera nuevamente limpia a través de una columna de silice gel.

Se utiliza 1 mL del concentrado de los extractos orgánicos y se eluye con la cantidad adecuada de solvente, previamente determinado por mezclas estándares de plaguicidas y PCB.

Los eluatos son analizados por cromatografía gaseosa. Previo al análisis de muestras naturales, se realiza extracciones de "blancos" sembrados con cantidades conocidas de estándares a fin de determinar los porcentajes de recuperación y las características de separación de los compuestos bajo estudio. Las técnicas utilizadas muestran una perdida inferior al 10%, lo cual se encuentran dentro del rango que propone EPA para este tipo de análisis.

2.5 SISTEMA CROMATOGRÁFICO

2.5.1 Identificación y cuantificación

Cromatógrafo Varian 3400, provisto de detector de captura electrónica Ni63 y específico para fósforo. Columnas Megabores DB-608, 30 metros, carrier N_2 e integrador Varian 4400.

2.5.2 Confirmatorio

Cromatógrafo Varian 3700 provisto de detector de captura electrónica y específico para fósforo. Columnas Megabore DB-5, 30 metros, carrier N₂ e integrador Varian 4400. Con cada conjunto de muestras se efectuaron blancos de drogas y solventes a los efectos de minimizar errores producidos por interferencias cromatográficas provenientes de estas fuentes.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para cada biocida analizado en agua y material suspendido del río Paraná Medio. Se puede apreciar que las especies químicas que se presentan un mayor número de veces son el Alfa-hch, Lindano y Paration. El Metil Paration tiene un peso relativo y el Heptacloro y Aldrin se presentan en pocas muestras.

Dado que el producto comercial hch contienen un 99% de isómero gamma (6) y el resto está constituido por los isómeros alfa, beta, delta y epsilon, es evidente que los valores hallados señalan la aparición de producto de transformación del isómero alfa, que aparecería como producto de degradación del compuesto gamma.

Las concentraciones halladas para Heptacloro y Aldrin se explican por su aplicación como insecticida del suelo y especialmente para control de hormigas, para lo cual su utilización esta permitida.

El Paration y Metil Paration cuyas características son su toxicidad elevada para vertebrados e inestabilidad (7), evidencia que el origen de las concentraciones encontradas puede deberse a aplicación reciente en regiones próximas al punto de toma de muestra o vertidos de poblaciones cercanas.

Este fenómeno de distribución esta directamente ligado a procesos de lixiviación de los suelos, características fisicoquímicas adsorción-desorción (8) y distribuye entre el material sólido (material suspendido, flora y fauna) y el agua.

Durante este periodo, la descarga media de plaguicidas disueltos es de 48,6 ng/L y la de adsorbidos 300,8 ng/gr (Figura 2 y 3). Estos valores son muy inferiores a los obtenidos por los autores durante los años 1983-84, respectivamente 175 ng/L y 453 ng/gr.

Los valores medios de caudal (15572 m³/seg.) y de material suspendido (0,0587 mg/L) permite calcular la masa total de transporte de plaguicidas $34,79 \times 10^6$ gr/año, resultando la cantidad de disueltos 26×10^6 gr/año representado el 74% y la de adsorbidos $8,79 \times 10^6$ gr/año siendo el 26% del total (Figura 4). El valor de transporte total resulta menor que el obtenido en años anteriores, $10,85 \times 10^7$ gr/año (9).

**TABLA 1 - VALORES OBTENIDOS DE INSECTICIDAS DISUELtos Y ADSORBIDos EN EL RÍo PARANÁ -
1995-1996**

FECHA	Alfa-hch		Gamma-hch		Aldrin		Heptacloro		Paratión		Metil-paratión		Caudal m ³ /seg
	Dis *	Ads **	Dis *	Ads **	Dis *	Ads **	Dis *	Ads **	Dis *	Ads **	Dis *	Ads **	
20-03-95	10	32	nd	nd	6	nd	nd	42	25	nd	nd	nd	20748
31-04-95	7	1327	6	321	nd	nd	2	nd	13	28	nd	nd	18984
13-05-95	5	373	9	92	nd	nd	nd	7	215	23	160	15290	
18-06-95	4	12	9	21	nd	nd	nd	4	68	13	80	14434	
12-07-95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	3	7	31	nd	nd	13531
22-08-95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9	28	nd	nd	nd	12153
27-09-95	5	24	4	12	nd	nd	nd	7	19	nd	nd	nd	14434
25-10-95	4	nd	4	15	nd	nd	nd	nd	25	14	nd	nd	15290
15-11-95	nd	5	13	nd	nd	nd	nd	42	26	37	49	12292	
20-12-95	23	6	3	nd	nd	nd	5	nd	nd	nd	48	52	14942
16-02-96	19	4	nd	nd	18	198	nd	nd	nd	nd	123	58	19198
SUMA	77	1778	40	474	18	204	8	3	156	454	244	204	171296
X_{medio}	7	162	3,64	43,1	1,60	18,5	0,8	0,3	14,2	41,3	22,2	26,3	15572
D.S.	7,27	383	3,29	91,5	-	56,7	2	-	14,6	57,6	35,8	48,6	-----
%	73	64	63	55	9	18	27	9	82	45	45	45	-----

* Dis = Disueltos ug/L. ** Ads = Adsorbidos ng/gr.
n.d. = no detectado.

FIGURA 2 - INSECTICIDAS DISUELtos

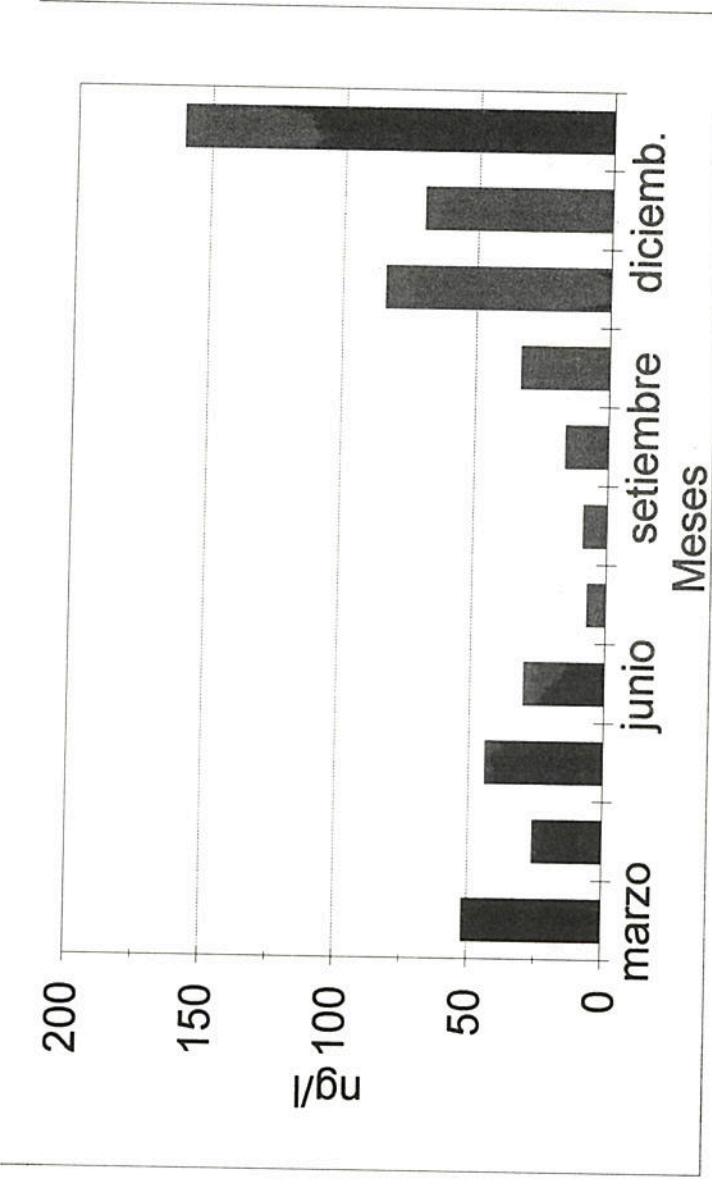


FIGURA 3 - INSECTICIDAS ADSORBIDOS

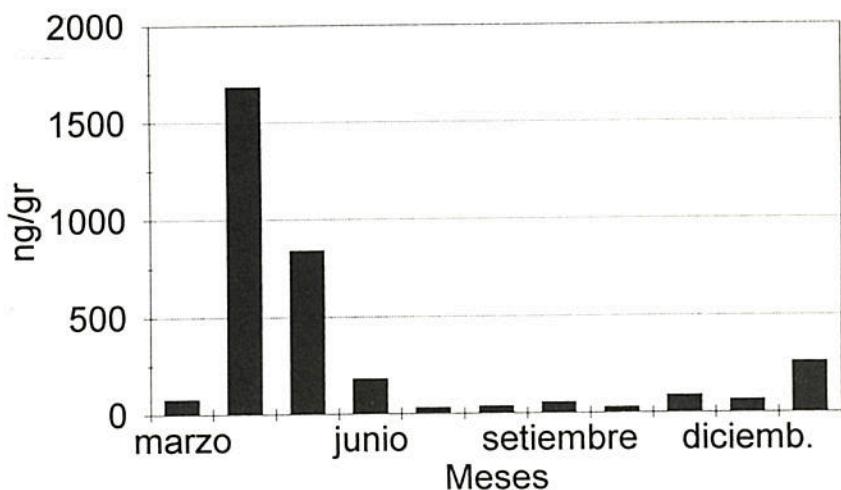
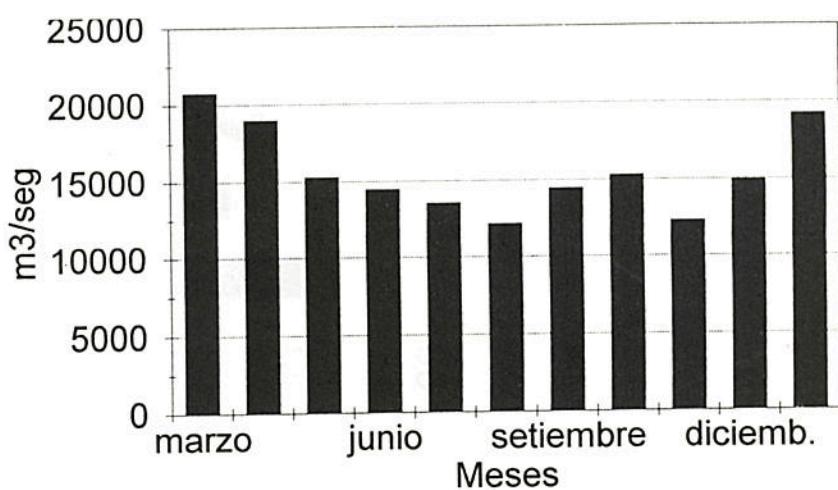


FIGURA 4 - CAUDAL ANUAL



4 CONCLUSIONES

La forma de presentación de los insecticidas tanto disueltos como adsorbidos no responden a un modelo de dilución clásico de acuerdo a la que representa el caudal correspondiente al año analizado. No existen relaciones y distribuciones definidas entre caudal y concentraciones.

Tratados estadísticamente los datos obtenidos del sistema estudiado y con referencia a plaguicidas no muestran una imagen definida; esto puede estar asociado a las diferentes épocas y especies químicas usadas en diferentes regiones de la cuenca hídrica, luego arrastradas hacia el río Paraná.

El trabajo expuesto indica que han disminuido las concentraciones detectadas actualmente con las de años anteriores, siendo las mismas especies químicas las presentes, lo que habla de la continuidad del uso y la capacidad de persistencia en el medio estudiado.

Las épocas de concentraciones máximas resultan los meses de primavera y verano para ambos tipos de plaguicidas, coincidiendo con los datos obtenidos previamente y siendo la mencionada época en la que se realizan las mayores fumigaciones agrícolas.

En general los máximos de insecticidas adsorbidos se presentan con un "lag" de 60 días con respecto a los insecticidas disueltos.

Aun dentro de esta imagen de disminución de concentraciones y teniendo en cuenta límites internacionales establecidos para agua de bebidas y para el desarrollo de la vida acuática, se puede concluir que en el Paraná km 600 de su desembocadura y en sus áreas de influencia, siguen persistiendo las condiciones riesgosa para la fauna íctica.

Abstract

It has been studied the organochlorine and organophosphorus insecticide in the water and materials in suspension by taking samples of Parana River Basin (close to the km 600) for the past period of 1995-96. It has been verified the material carried in suspension and the relation among the transport of the dissolved insecticides as well as the adsorbed compounds. The current environmental conditions have been compared with the obtained data in the years 1983-84. Gas chromatography was applied for the qualitative and quantitative analyses of insecticides $\alpha+\delta$ Hexachlorohexane, Heptachlor, Aldrin, Parathion e Parathion-methyl. This study has concluded that the higher concentrations are obtained in the months of Spring and Summer, coinciding with the insecticide application times. In general, the maximum of the adsorbed insecticide shows off with a lag of 60 days in relation to those dissolved. Considering the international limits established for potable water and development of aquatic life, Parana River (km 600) and its influence areas remain in dangerous conditions for the aquatic fauna, although a decrease has been registered in the indexes of concentration.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GARCIA FERNANDEZ, J.C., MARZI, A., CASSABELLA, A., ROSES, O., GUATELLI, M., VILLAMIL, E. Plaguicidas organoclorados en aguas del Rio Paraná y Uruguay. **Ecotoxicología**, v. 1, p. 51-78, 1979.
- 2 LENARDÓN, A., MAITRE, M.I., FUSE, J., NOCHETTO, C., DEPETRIS, P. Organochlorine and organophosphorus pesticides in the Parana River. **The Science of the Total Environment**, v. 34, p. 289-297, 1984.
- 3 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Health aspect of chemical safety: toxicology of pesticides**. Bulgaria, 1987. 330 p. (Inteerium Document 9).
- 4 KEITH, L. H. **EPA's sampling and analysis methods**. Chelsea : Lewis, 1992. 803 p.
- 5 ZWEIG, G., SHERMAN, J. **Handbook of chromatography: principles and techniques**. Cleveland, OH : CRC, 1972. v.2, p. 89-102.
- 6 WARE, G. **The pesticide book**. San Francisco : Freeman W.H., 1987. 197 p.
- 7 ETO, M. **Organophosphorus peticides organic and biological chemistry**. Boca Raton : CRC, 1989. 387 p.
- 8 MEYBECK, M., PASCO, A., BOULOUBASSI, I. **Evaluation des flux polluants dans les eaux superficielles, surveillance des flux de micropolluants organique**. Paris : Laboratoire de Geologie Appliquée, Laboratoire de Physique et de Chimie Marine, 1996. Chapter 6, p. 75-83.
- 9 DEPETRIS, P., LENARDÓN, A. Particulate and dissolved phases in the Parana river. In: DEGENS, E.T. **Transport of carbon and minerals in major world rivers**. Hamburg : Mitt. Geol. Palaont. Inst. Unive., 1982. p. 385-395.