

Niveles de Pesticidas Organoclorados en Aguas de la Provincia de San Luis (República Argentina)

Juan M. LUCO, Elba G. AGUILAR, Patricia G. SILVA,
Omar M. BAUDINO y Diana M. GONZALEZ *

*Laboratorio de Alimentos, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia,
Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina*

RESUMEN. Se estudiaron los niveles de dieciséis pesticidas organoclorados: hexaclorobenceno, clordano, alfa, beta, gamma y delta hexaclorociclohexano (HCH), heptacloroepoxi, heptacloro, aldrin, endrin, dieldrin, 4,4-DDE, 2,4-DDD, 2,4-DDT, 4,4-DDD y 4,4-DDT, sobre nueve muestras de agua de dos sistemas hidrológicos ubicados al N.E. de la ciudad Capital de la Provincia de San Luis (Argentina) y sobre agua potable de Servicios Básicos-San Luis (SERBA) de dicha ciudad mediante cromatografía gaseosa con detección por captura electrónica, hallándose en las siguientes concentraciones (ng/ml): alfa-HCH ($\bar{x} = 2,20$), beta-HCH ($\bar{x} = 3,92$), gamma-HCH ($\bar{x} = 6,27$), heptacloro ($\bar{x} = 0,74$), heptacloroepoxi ($\bar{x} = 3,21$), aldrin ($\bar{x} = 0,91$), dieldrin ($\bar{x} = 5,76$), 4,4-DDE ($\bar{x} = 5,92$), 2,4-DDT ($\bar{x} = 8,28$), y 4,4-DDD ($\bar{x} = 4,45$). Los resultados obtenidos manifiestan una tendencia homogénea de estos residuos organoclorados en las distintas áreas hidrológicas en estudio con predominio de los isómeros del HCH e isómeros y metabolitos del DDT, respecto a los clorodienos, otorgándole al agua potable de la ciudad Capital un nivel de concentración similar o levemente superior a los reportados por la EPA (U.S.A.).

SUMMARY. "Determination of Organochlorine Pesticides in Waters of the Province of San Luis (Argentina)". The levels of organochlorine pesticides were analyzed in nine water samples coming from two hidrology systems located at the N.E. region of San Luis City and from potable water produced at the local Sanitary Station (Servicios Básicos-San Luis). From the sixteen pesticides studied: hexachlorobenzene, chlordane, alpha, beta, gamma, and delta hexachlorocyclohexane (HCH), heptachlor epoxide, heptachlor, aldrin, endrin, dieldrin, 4,4-DDE, 2,4-DDD, 2,4-DDT, 4,4-DDD, and 4,4-DDT, only ten of them were detected by gas chromatography with an electroncapture detector in the following concentrations (ng/ml): alpha-HCH ($\bar{x} = 2,20$), beta-HCH ($\bar{x} = 3,92$), gamma-HCH ($\bar{x} = 6,27$), heptachlor ($\bar{x} = 0,74$), heptachlor epoxide ($\bar{x} = 3,21$), aldrin ($\bar{x} = 0,91$), dieldrin ($\bar{x} = 5,76$), 4,4-DDE ($\bar{x} = 5,92$), 2,4-DDT ($\bar{x} = 8,28$), and 4,4-DDD ($\bar{x} = 4,45$). The results showed an homogeneous distribution of the pesticides found in the areas under study with a clear predominance of HCH and DDT isomers and DDT metabolites over chlorodienes. The contents of the pesticides in potable water were similar or slightly higher to that reported by EPA (U.S.A.).

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

PALABRAS CLAVE: Agua potable, de río y de dique; Niveles; Pesticidas organoclorados.

KEY WORDS: Potable, river, and dike water; Levels; Organochlorine pesticides.

INTRODUCCION

La contaminación de aguas naturales por residuos químicos ha ocasionado serios problemas ambientales al dañar especies, fuentes de alimentación, o la vida silvestre de los sistemas ecológicos, comprometiendo así su estabilidad ¹ e indirectamente la salud humana. Por ello es que se trata de establecer un dato de referencia del grado de contaminación de ciertos biocidas organoclorados en aguas de una región al N.E. de la ciudad Capital de la Provincia de San Luis, ya que los sistemas hidrológicos monitoreados son los proveedores de este elemento para el Establecimiento Potabilizador de la mencionada ciudad, además de pertenecer a una de las regiones de mayor importancia socioeconómica de la Provincia por su densidad demográfica, desarrollo turístico e industrial.

El área estudiada comprende nueve estaciones de registro: tres embalses –uno de ellos en su período terminal–, cuatro ríos tributarios de las cuencas monitoreadas, un acueducto de trasvase y el Establecimiento Potabilizador (SERBA) de ciudad Capital, según se detallan en la Figura 1.

Un gran porcentaje de la región geográfica comprendida es eminentemente agrícola-ganadera, siendo el resto cordones serranos y pequeños asentamientos poblacionales con escasa actividad agropecuaria.

Para el establecimiento de estos datos base se emplean dos metodologías extractivas: partición líquido-líquido ² y adsorción sólido-líquido ³, con un posterior análisis por cromatografía gaseosa (C.G.) con columna capilar y detección por captura electrónica (C.E.). El muestreo se efectuó a fines del verano de 1991 y los resultados obtenidos se presentan en este trabajo.

MATERIALES Y METODOS

Reactivos

El diclorometano (Sintorgan) y el n-hexano (Merck) empleados en ambas metodologías fueron de calidad plaguicida; la acetona, el benceno y el metanol (Sintorgan), de calidad HPLC.

La resina XAD-2 (Sigma A-7642) fue sometida a molienda y tamizada para alcanzar el tamaño de partícula requerido (50-100 mesh). Luego fue purificada en un dispositivo de extracción semicontinua tipo soxhlet con metanol y benceno ⁴ y se almacenó con metanol en recipiente de vidrio a 4 °C.

Como patrones de los siguientes plaguicidas se utilizó una mezcla comercializada por la firma SUPELCO (Cat. N° 4-9150); los mismos se proveen en solución de isooctano en las concentraciones (pg/μl) indicadas entre paréntesis después de cada plaguicida: alfa-HCH (25); beta-HCH (100); gamma-HCH (25); heptacloro (25); aldrin (50); heptacloroepóxido (80); 4,4-DDE (100); dieldrin (120); endrin (200); 2,4-DDD (200); 2,4-DDT (225); 4,4-DDD (190) y 4,4-DDT (260).

Los patrones de clordano, delta-HCH y hexaclorobenceno (HCB) fueron provistos por la EPA y con ellos se prepararon patrones de 100- pg/μl en n-hexano.

Material de vidrio

Todo el material de vidrio empleado tanto para el muestreo como durante el análisis fue lavado con detergente sintético, agua corriente, mezcla sulfocrómica, agua bidestilada y acetona.

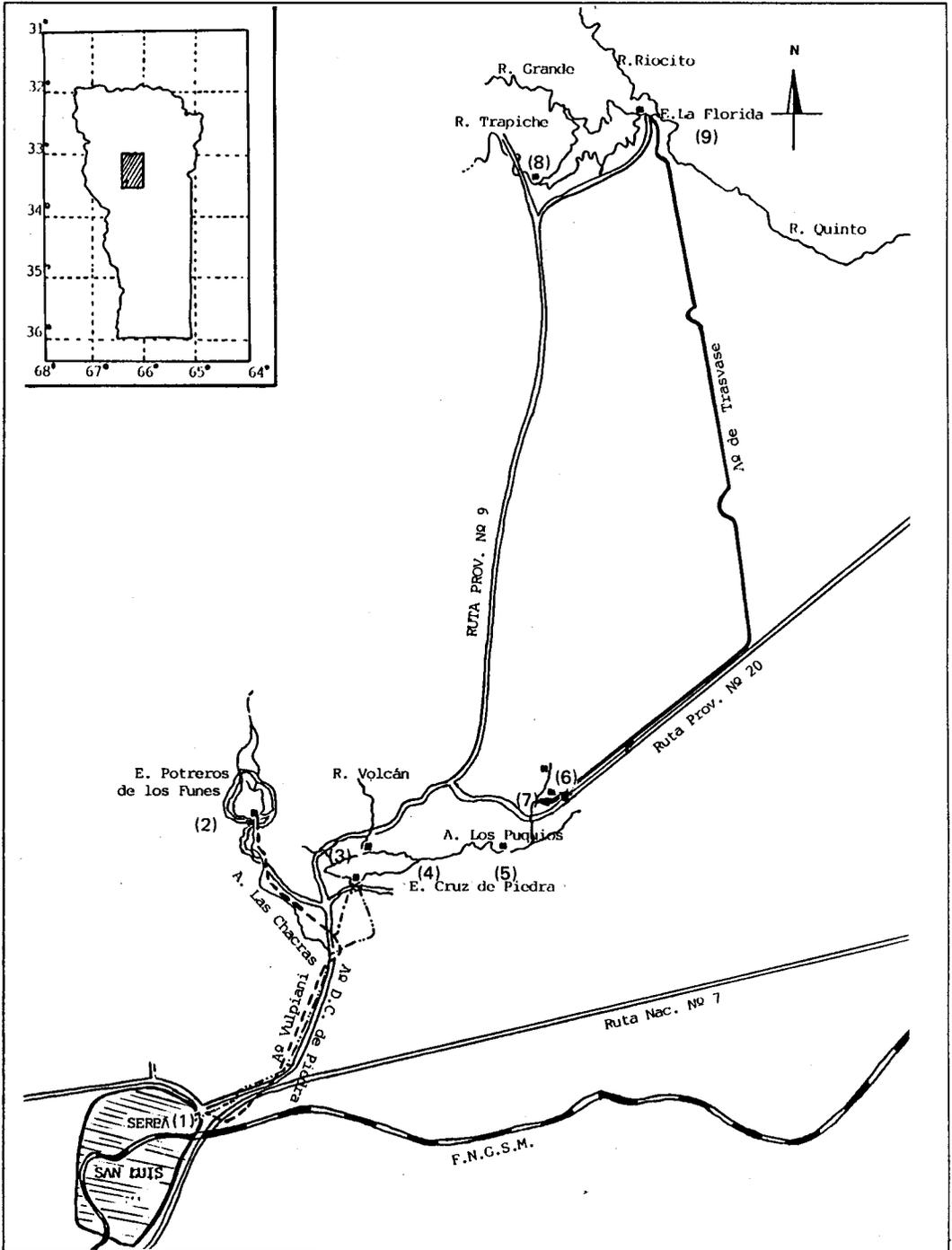


Figura 1. Estaciones de monitoreo en sistemas hidrológicos al N.E. de la ciudad Capital de la Provincia de San Luis: (1) Establecimiento Potabilizador de SERBA (Servicios Básicos-San Luis), (2) Embalse Potreritos de los Funes, (3) Río Volcán, (4) Embalse Cruz de Piedra, (5) A. Los Puquios después del A° de Trásvase, (6) Acueducto de Trásvase, (7) Arroyo Los Puquios, (8) Río Trapiche, (9) Embalse La Florida. (- - -) y (-.-) Acueducto Vulpiani, (-.-) Acueducto Dique Cruz de Piedra.

 Ciudad de San Luis

Instrumental

Cromatógrafo de gases Varian modelo 3300 con detección por C.E. (Ni^{63}), equipado con columna capilar de 30 m de longitud x 0,32 mm de diámetro interno, cubierta con DB-1701 (cianopropil-metil-silicona) como fase estacionaria, conectada a un integrador Varian 4290 y operada en las siguientes condiciones:

Temperatura de inyección: 180 °C, modo splitless, con un relay de 0,75 min.

Programa de la columna: Temperatura inicial: 100 °C, mantenida durante 4 min y luego programada a 230 °C con un incremento de temperatura de 5 °C/min.

Temperatura de detección: 280 °C.

Gas carrier: N_2 libre de O_2 con un flujo de 2 ml/min.

Metodología

Las muestras fueron recolectadas en botellones de vidrio de color, de 4 litros, a fines del período estival de 1991 en los sitios a los que se hace referencia en la Figura 1.

En las estaciones Embalse Potreros de los Funes y Dique Cruz de Piedra se obtuvo la muestra a 2 m de profundidad, utilizándose para ello un contenedor metálico del botellón con un dispositivo diseñado para permitir la entrada del líquido.

Las muestras se conservaron a 4 °C y se procesaron durante un período de 72 horas; se analizó un litro de muestra, adicionándose a cada una el plaguicida 4,4-DDT como estándar interno, que permitió posteriormente analizar el grado de recuperación, observándose cómo el efecto matriz influía en el proceso extractivo (Tabla 1). Todas las muestras fueron extraídas con tres porciones de 60 ml de diclorometano, se secaron con Na_2SO_4 anhidro y se concentraron en Kuderna-Danish ², para finalmente ser retomadas en n-hexano y concentradas a un ml.

Estaciones monitoreadas	Porcentaje de recuperación del estándar interno ^a
Río Trapiche	65,66
Embalse La Florida	56,02
Acueducto de Trasvase	54,34
Embalse Potreros de los Funes	79,95
Arroyo Los Puquios	81,21
Río Volcán	80,40
A. Los Puquios después del Acueducto	69,84
Dique Cruz de Piedra	101,10
Agua Potable	58,11
Agua bidestilada	98,11

Tabla 1. Recuperación del estándar interno (4,4-DDT) en las estaciones hidrográficas muestreadas. ^a Los resultados corresponden a la media de dos determinaciones.

Para la elección del estándar interno ⁵ se procedió a realizar un análisis cualitativo previo de todas las estaciones monitoreadas, observándose la ausencia del mismo.

Algunos extractos se analizaron inmediatamente, mientras que aquellos que no lo fueron se almacenaron a -18 °C dentro de viales. En todos los casos la alícuota inyectada en el cromatógrafo de gases fue de 1-1,5 µl. Se confirmó la presencia de los plaguicidas organoclorados co-cromatografiándose las muestras con los patrones (Figuras 2 y 3). Se cuantificó por el método del estándar externo, efectuándose las curvas de calibración de los estándares.

Una segunda metodología extractiva se aplicó en aquellas estaciones –Río Volcán y Arroyo Los Puquios– donde la detección fue nula con la anteriormente citada. Para tal fin, se trabajó por duplicado con resinas macromoleculares adsorbentes. Una suspensión de la misma en agua bidestilada se introdujo en una columna de vidrio de 20 cm de longitud x 10 mm de diámetro interno, alcanzando una longitud de relleno de 6 cm, con taponés de lana de vidrio en ambos extremos.

Se efectuó un blanco de columna, concentrándose 1:100 el eluyente elegido, n-hexano, y luego se cromatografió una alícuota de 1 µl, controlando así posibles interferencias de la resina ⁶.

Posteriormente se realizaron ensayos de recuperación para cada uno de los patrones, marcando 8 litros de agua bidestilada. Las medias obtenidas se detallan en la Tabla 2. De igual modo se procesó el agua de cada una de las dos estaciones que no revelaron presencia de plaguicidas con la primera metodología y tampoco lo hicieron por este último método.

Estándar	Porcentaje de recuperación medio en n-hexano
alfa-HCH	82,59
gamma-HCH	99,39
beta-HCH	83,58
delta -HCH	80,70
heptacloro	80,48
epóxido de heptacloro	108,65
aldrin	64,53
dieldrin	84,56
endrin	86,91
clordano	78,50
HCB	92,70
4,4-DDE	78,92
4,4-DDD	74,28
2,4-DDT	63,72
2,4-DDD	70,83
4,4-DDT	64,13

Tabla 2. Recuperación de los pesticidas organoclorados estándares desde la resina Amberlita XAD-2.

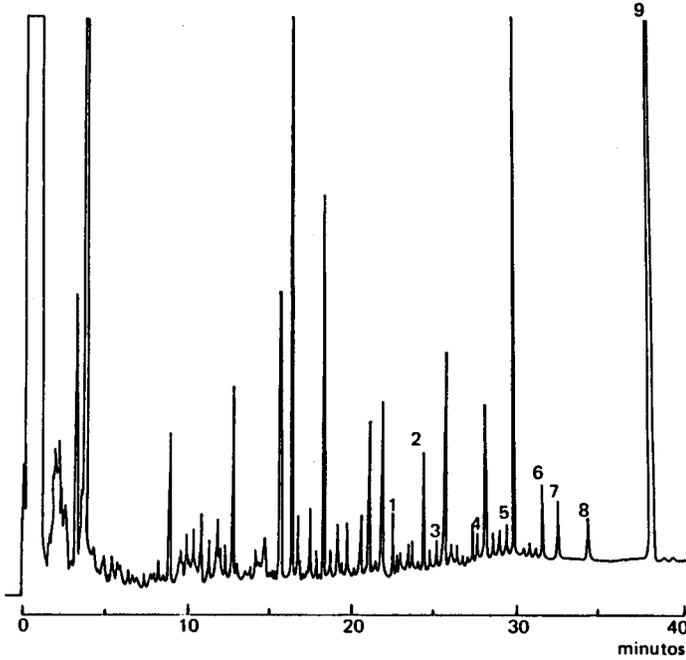


Figura 2. Cromatograma de la estación Dique Cruz de Piedra. 1 = α -HCH, 2 = γ -HCH, 3 = heptacloro, 4 = β -HCH, 5 = heptacloropoxi, 6 = 4,4-DDE, 7 = dieldrin, 8 = 2,4-DDT, 9 = 4,4-DDT (estándar interno).

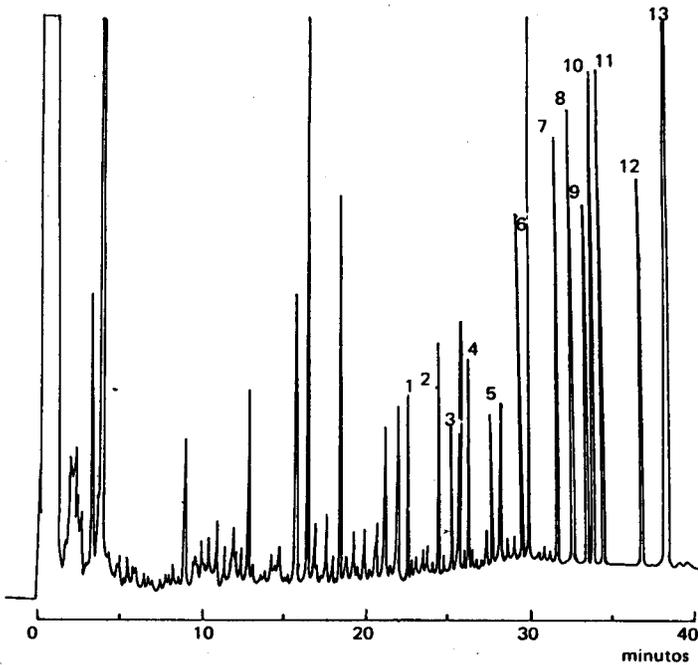


Figura 3. Cromatograma de la estación Dique Cruz de Piedra con la adición de los siguientes estándares: 1 = α -HCH, 2 = γ -HCH, 3 = heptacloro, 4 = aldrin, 5 = β -HCH, 6 = epóxido de heptacloro, 7 = 4,4-DDE, 8 = dieldrin, 9 = 2,4-DDD, 10 = endrin, 11 = 2,4-DDT, 12 = 4,4-DDD, 13 = 4,4-DDT.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De los agroquímicos organoclorados investigados: alfa-HCH, beta-HCH, delta-HCH, gamma-HCH, clordano, HCB, heptacloro, epóxido de heptacloro, aldrin, dieldrin, endrin, 4,4-DDE, 4,4-DDD, 2,4-DDT, 2,4-DDD y 4,4-DDT en los nueve sitios indicados, se hallaron sólo diez de ellos. Estos resultados son detallados en la Tabla 3.

Plaguicida organoclorado	Agua ^b potable (1) ^a	E. Poteros ^b Los Funes (2) ^a	R. Volcán ^c (3) ^a	E. Cruz de ^b Piedra (4) ^a	A. Puquios ^c d/Acued. (5) ^a	Acueducto ^b Traslase (6) ^a	A. Puquios ^c (7) ^a	R. Trapiche ^b La Florida (8) ^a	E. b (9) ^a
HCB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
clordano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
delta-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-
alfa-HCH	2,78	3,31	-	5,32	1,82	1,22	-	3,28	2,08
beta-HCH	<2,86	7,09	-	8,94	5,32	3,57	-	4,70	<2,86
gamma-HCH	3,27	5,46	-	10,22	3,73	3,55	-	6,73	23,49
heptacloro	<0,59	-	-	2,54	1,18	<0,59	-	0,85	0,89
epóx. hep.	<4,16	-	-	7,45	<4,16	<4,16	-	<4,16	4,83
aldrin	-	-	-	-	2,85	<2,67	-	-	<2,67
endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dieldrin	<5,57	9,54	-	14,44	<5,57	<5,57	-	<5,57	<5,57
4,4-DDE	5,24	10,76	-	16,76	4,69	5,88	-	3,72	6,25
2,4-DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-DDT	9,80	19,08	-	24,56	-	10,20	-	-	10,88
4,4-DDD	8,07	-	-	-	7,83	9,75	-	6,94	7,46
4,4-DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 3. Concentración de los plaguicidas organoclorados investigados (ng/ml). ^a Número de estación según Figura 1. ^b Estaciones monitoreadas con la primera metodología descripta. ^c Estaciones muestreadas con ambas metodologías.

De los valores obtenidos, es posible establecer datos de referencia del grado de contaminación de las zonas estudiadas, observándose:

- a) Zonas sin contaminantes en el grado de detección que alcanzan las metodologías empleadas, ubicadas entre cordones serranos con ríos de trayecto corto que nacen en sierras de la región y habitadas por pequeños poblados sin desarrollo agrícola intensivo.
- b) Zonas donde estos indicadores de polución manifiestan su presencia, con una dispersión relativamente uniforme en las regiones chequeadas, predominando los isómeros del HCH y análogos del DDT frente a los clorodienos.

Se observa dentro de los análogos presentes del DDT un predominio del metabolito 4,4-DDE, lo que sugeriría una contaminación no tan reciente ⁷, corroborándose con la disminución de su empleo en los últimos años por los agricultores de la región.

Cabe señalar que los valores registrados en Dique Cruz de Piedra se encontraron por encima de los valores medios de la tendencia; hecho atribuible a que el mismo es un lago terminal en estado de eutroficación.

El grado de contaminación de estos biocidas en los sistemas hidrológicos chequeados, le confieren al agua potable de la ciudad Capital de la Provincia de San Luis un nivel de concentración similar o levemente superior a los reportados por EPA (U.S.A.) ³.

Agradecimientos. Este trabajo fue subsidiado por la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia de la Universidad Nacional de San Luis. Nuestro reconocimiento al Geólogo Migdoneo Cruz Coronado y al Lic. Vicente M. Fusco de la Facultad de Ciencias Físico, Matemáticas y Naturales de la Universidad Nacional de San Luis por su participación en las tareas de campo realizadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Wood, J.M. (1974) *Science* **183**: 1049-52
2. Longbottom, J.E. y J.J. Lichtenberg, Eds. (1982) "*Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Waste Water*"; EPA-600/4-82-057
3. Mc Neil, E.E., R. Otson, W.F. Miles y F.J.M. Rajabalee (1977) *J. Chromatogr.* **132**: 277-86
4. Pietrzyk, J. y J.D. Stodola (1981) *Anal. Chem.* **53**: 1822-8
5. EPA (1988) Method 525
6. Hunt, G. y N. Pangano (1982) *Anal. Chem.* **54**: 369-72
7. Baudino, O.M., M.J. Pestchanker y E.G. Aguilar (1985) *An. Asoc. Argent.* **73**: 421-32