COMPORTAMIENTO DE CARBAMATOS Y SULFONIL UREAS EN EL SISTEMA AGUA/SEDIMENTO

Lissette Orta, Gonzalo Dierksmeier, Rafael Hernández, Caridad Ricardo, María Nela Llanes, Cecilia Linares y Antonio Lazo

Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal. Calle 110 no. 514 e/ 5a. B y 5a.F, Gaveta 634, 11300, Playa, Ciudad de La Habana

RESUMEN

Se determinó el comportamiento de carbarilo, carbofuran, metsulfuron metilo y bensufuron metilo en el sistema agua/sedimento. En el caso de carbarilo se determinó solamente la degradación de este insecticida en el agua, en equilibrio con el sedimento, mientras que se siguió la cinética de degradación de carbofuran tanto en agua como en la fase sólida del sistema. Se realizaron también experimentos de laboratorio y de campo para determinar la adsorción de carbofuran y las sulfonil ureas en el sedimento de los canales de drenaje. Fue notable la disipación de carbarilo en el agua, que no se detectó al cabo de 17 días. Tampoco se detectó el naftol, producto de la degradación de carbarilo. Debido a su solubilidad alta en el agua, el carbofuran se adsorbió en el sedimento, pero siempre mantuvo una concentración de equilibrio elevada en fase acuosa. La degradación fue muy rápida y similar en ambas fases. A los 21 días de iniciado el experimento no se detectaba en ellas el carbofuran.

A escala de laboratorio la adsorción dinámica de carbofuran en el sistema agua/sedimento dependió fuertemente del flujo de la fase móvil, y fue máxima para el flujo menor investigado. En el caso de las sulfonil ureas investigadas, el flujo de agua no tuvo influencia tan marcada en la adsorción como en el carbofuran. Los experimentos similares a escala de campo en el CAI arrocero Los Palacios corroboraron los resultados de laboratorio. En ninguno se detectó la presencia de carbofuran en el punto de muestreo, situado a 1 000 m del origen del experimento.

Los residuos de carbarilo fueron determinados por cromatografía de capa delgada. En el caso del carbofuran los residuos presentes en agua se determinaron por cromatografía gaseosa, mientras que los presentes en sedimentos se determinaron por HPLC, así como los análisis de sulfonilureas.

Palabras clave: *carbarilo, carbofuran, metsulfuron metilo, bensulfuron metilo, degradación, adsorción*

ABSTRACT

Behavior of carbaryl, carbofuran, metsulfuron methyl and bensufuron methyl was determined in the water/sediment system. In the case of carbaryl the degradation was determined only in water, in equilibrium with the sediment. The kinetics of carbofuran degradation was carrying out in both water and sediment. Laboratory and field experiments to determine the carbofuran and the sulfonyl ureas adsorption in the sediment of the drainage canal were carried out also. Carbaryl dissipation in water was notable. This pesticide was not detected after 17 days. Neither naphtol, product of the carbaryl degradation, was detected. Carbofuran was adsorbed in the sediment due to it high solubility in water. The carbofuran degradation was very rapid and similar in both phases, it was not detected after 21 days.

Dynamic adsorption of carbofuran in water/sediment system in laboratory scale depended strongly on the mobile phase flow. The maximum dynamic adsorption was obtained with the smaller flow tested. Water flow in sulfonyl ureas had not notable influence in the adsorption as carbofuran but field scale realized in CAI Los Palacios, corroborated laboratory results. Carbofuran presence was not detected in a sampling point located 1000 m from the origin of the experiment.

Carbaryl residues were determined by TLC. Carbofuran residues in water were determined by GC, while sediment residues were determined by HPLC just like sulfonyl ureas.

Key words: *carbaryl, carbofuran, metsulfuron methyl, bensufuron methyl,* degradation, adsorption.

INTRODUCCIÓN

Como parte de la política que lleva a cabo el Registro Central de Plaguicidas de Cuba se investiga el comportamiento de los plaguicidas en los cultivos y en el ambiente, antes de registrarlo [*Gaceta Oficial de la República de Cuba*, 1989]. Esto es especialmente válido para moléculas novedosas; sin embargo, los plaguicidas generalmente se han registrado con datos experimentales exclusivamente en los cultivos. En la actualidad se realizan experimentos para ampliar el conocimiento del comportamiento ambiental de algunos plaguicidas ya registrados y otros en vías de registro [Dierksmeier *et al.*, 2002]. Uno de los ecosistemas más vulnerable al impacto de los plaguicidas es el de las zonas costeras próximas a las desembocaduras de los ríos y/o canales de drenaje de áreas con actividad agrícola fuerte [UNEO Global Report, 2003]. Con frecuencia se señala disminución de la pesca y captura de especies de importancia económica, y entre los factores se menciona la posibilidad del efecto adverso de los plaguicidas, especialmente sobre los estadios larvales que se desarrollan en la costa [Dierksmeir, 2001; Gary y Castro, 1993]. El presente trabajo recoge las investigaciones realizadas con dos plaguicidas en uso durante va-

rios años, así como de otros de introducción reciente. Estas investigaciones abarcaron degradación y adsorción en canales de drenaje de una arrocera de interés comercial en nuestro país, próxima a una zona costera de mucha importancia económica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Distribución y degradación en el sistema agua/sedimentos

Para realizar estos experimentos a escala de laboratorio fueron tomados 50 kg de sedimentos de un canal del área experimental del Instituto de Investigaciones del Arroz, en la Coca, Ciudad de La Habana, que se colocaron en un canal de 3 m de longitud, 0,35 m de ancho y 0,3 m de profundidad; después se llenó de agua hasta el borde y se dejó en reposo durante 15 días. Transcurrido ese tiempo se adicionaron 10 L de una solución acuosa de carbofuran (300 mg i.a. L^{-1}) y se mezcló mecánicamente; posteriomente se comenzó a tomar muestras de agua y sedimento a los dos, ocho, quince y veintiún días desde el momento de la aplicación. En cada muestreo se tomaron 500 mL de agua y el sedimento contenido en dos placas de Petri que habían sido colocadas previamente a la aplicación en la interfase agua/sedimento.

El procedimiento fue análogo para el carbarilo, pero en este caso solo se trabajó con agua. Se dispuso de dos canales, uno de los cuales se llenó con agua potable y otro con agua de mar.

La concentración inicial fue de 100 mg i.a. L^{-1}, y la aplicación se realizó disolviendo la cantidad requerida del insecticida en 200 mL de acetona y después distribuyéndola en la masa de agua. Los muestreos se realizaron a uno, dos, cinco, nueve, catorce y dieciséis días después de la aplicación.

Experimentos de adsorción a escala de laboratorio

Para realizar este experimento se utilizó una canaleta de 10 m de longitud, 0,35 m de ancho y 0,25 m de profundidad, a la cual le fueron incorporados 420 L de agua potable y sedimento proveniente de un canal arrocero. La canaleta se situó a la intemperie en el exterior del laboratorio y le fue practicada un orificio en uno de sus extremos a 10 cm del borde superior con el objetivo de conectar una manguera que permitiera drenar el agua hasta un tanque (*Fig. 1*).

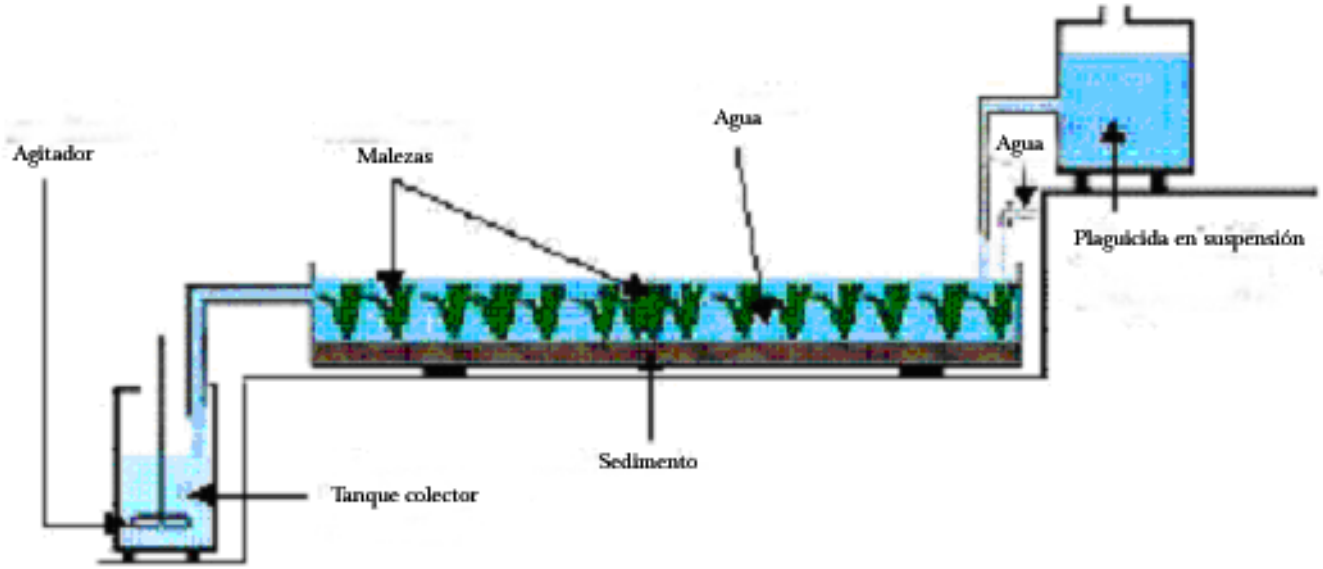

Figura 1. Canaleta situada en el exterior del laboratorio.

El sistema (agua/sedimento) se mantuvo durante 30 días bajo condiciones ambientales y se le incorporó el agua necesaria para contrarrestar las pérdidas por evaporación. En este tiempo algunas malezas y especies acuáticas se desarrollaron en él.

El experimento fue llevado durante dos horas en las cuales se incorporó agua a un flujo de 3,2 L min^{-1} y una suspensión de plaguicidas a 80 L min^{-1} en uno de los extremos de la canaleta. En ese tiempo se desechó el drenaje, y al término la adición de los plaguicidas fue concluida, pero el flujo de agua continuó por dos horas más, mientras que el agua drenada fue colectada en el tanque, la que finalmente fue homogeneizada, de donde se tomó una muestra para el análisis.

La concentración teórica nominal de cada plaguicida usada en el experimento, acorde con los flujos y concentración de la suspensión expresada en mg L^{-1} fue de 1 para metsulfuron metilo y bensulfuron metilo, y 0,37 para el

carbofuran. Esta concentración fue calculada con la suposición de que la dosis normal de cada plaguicida/hectárea recomendada en el cultivo del arroz se distribuyera en una lámina de agua de 10 cm.

Un experimento similar fue llevado a cabo, pero con una reducción en el flujo de agua a través de la canaleta (1,6 L min^{-1}). El agua drenada fue eliminada durante cuatro horas y a partir de ese momento, cuando la adición de la suspensión de plaguicida había concluido, se comenzó a colectar el agua por espacio de cuatro horas.

Experimentos de campo

Con vistas a verificar los resultados de la adsorción dinámica a escala de laboratorio, se llevó a cabo una serie de experimentos en áreas de la arrocera al sur de Los Palacios, Pinar del Río. Con este propósito se seleccionó un canal de drenaje de 1 200 m de longitud, 2 m de ancho y 0,3 m de profundidad aproximadamente.

En cada experimento se midió la velocidad lineal de la corriente, así como el flujo de agua. Se marcaron cuatro puntos de muestreo corriente abajo: a los 200, 600, 1 000 y 1 200 m, medidos desde el lugar señalado como inicio. A continuación se preparó un caldo con el plaguicida objeto de estudio, el que se dosificó uniformemente y de acuerdo con el tiempo que demoraba el agua en fluir desde el punto inicial hasta el primer punto de muestreo. La concentración del componente del caldo fue tal que al mezclarse con el agua que fluía por el canal originara un valor de 0,45 mg L^{-1} de carbofuran.

Exactamente, cuando se terminó de aplicar el caldo se comenzó a muestrear el agua que fluía a través del primer punto, y se continuó tomando muestras hasta que transcurrió el mismo tiempo usado para aplicar el caldo. Se tomaron 2 L de agua/min y se reunieron en un recipiente de capacidad adecuada. Cuando se terminó la recolección de las muestras primarias se mezcló el contenido del recipiente y de este se tomaron 2,5 L en un frasco ámbar.

El muestreo en el segundo punto tuvo lugar después de transcurrido el doble del tiempo necesario para aplicar el caldo. La duración de la toma de muestra y la forma de hacerla fue similar a como se indicó para el primer punto. El muestreo a los 1 000 m se llevó a cabo de forma análoga al descrito para los 600 m, mientras que el último muestreo requirió esperar solo el tiempo de aplicación del caldo para su inicio, al tanto que la duración y la forma de realizarlo fueron iguales a la ya descritas. Las muestras de agua tomadas fueron acidificadas con 1 mL de ácido acético concentrado y trasladadas el mismo día al laboratorio donde se procedió de inmediato a su análisis.

Determinación analítica

La determinación de carbarilo se realizó por cromatografía de capa delgada de acuerdo con el procedimiento descrito en el *Manual de métodos de análisis de residuos de plaguicidas* [Ricardo, 2000].

El carbofuran se extrajo del agua con diclorometano y, sin purificación previa, se determinó por cromatografía gaseosa con las condiciones siguientes: columna 1 m x 4 mm d.i., empacada con 10% UCON LB550X + 0,5% KOH sobre Chromosorb G 60/80 mallas; temperatura de la columna: 115°C (isotérmica); inyector y detector a 170 y 220°C respectivamente. Nitrógeno 0,45 kg/cm^2, hidrógeno 0,8 kg/cm^2 y aire 0,9 kg/cm^2. Se usó un detector selectivo de nitrógeno con un límite de detección de 0,02 mg L^{-1}. El recobrado medio del método para 0,1 mg L^{-1} de concentración fue de 80% [Moreno *et al.*, 1998].

Para la determinación de carbofuran en el sedimento húmedo, este se mezcló con sulfato de sodio anhidro y se extrajo en agitador mecánico con agua metanol (1:1). Después de decantar la fase líquida se acidificó el sedimento y se reextrajo con el mismo sistema de solventes. Los extractos acuosos combinados se extrajeron con diclorometano. El extracto orgánico se purificó por columna de Florisil lavando con n-hexano y eluyendo con diclorometano metanol (4:1). El extracto purificado se determinó por HPLC con las condiciones siguientes: columna Spherisorb Si, 5 um (250 x 4,6 mm), fase móvil: n-hexano:isopropanol (96:4), flujo: 0,7mL min^{-1}, detector UV situado a 220 nm. El límite de detección fue 0,02 mg kg^{-1}, mientras que el recobrado medio para un nivel de 0,5 mg kg^{-1} fue de 91%.

Las sulfonil ureas se analizaron exclusivamente en la fase acuosa. Para ello se ajustó el pH de las muestras del agua en el rango de 4-5 y se extrajo con diclorometano tres veces. Los extractos orgánicos reunidos se concentraron y, sin purificación, se determinaron por HPLC con las condiciones siguientes:

Columna Spherisorb 5 um (250 x 4,6 mm), fase móvil: n-hexano:isopropanol:metanol:ácido acético (80:10:10:0,3), flujo: 0,6 mL/min, detector UV, situado a 240 nm.

El límite de detección fue 0,002 mg L^{-1}, mientras que el recobrado medio para el bensulfuron metilo fue 90%, y el valor correspondiente para el metsulfuron metilo fue 100% [Hersberger and Brenna, 1998].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la *Tabla 1* se muestran los resultados de la degradación del carbarilo en el agua. Como puede apreciarse, no es significativa la diferencia entre la degradación del carbarilo en agua de mar y agua potable. Aunque el método analítico permite determinar también el naftol (producto de la hidrólisis del carbarilo), este no fue detectado, en parte debido a que el naftol se fotodescompone con facilidad y los experimentos se realizaron expuestos a las condiciones ambientales.

Los datos de la distribución y la degradación del carbofuran en el sistema agua/sedimento se presentan en la *Tabla 2.*

Tabla 1. Degradación del carbarilo en agua de mar y potable

Medio	Porcentaje de la concentración inicial para t (días)						
Días	0	1	2	5	9	14	*16*
Agua potable	100	50	18,7	15,6	0,5	ND	*ND*
Agua de mar	100	50	18,7	15,0	0,5	0,4	ND

ND: No detectable

Tabla 2. Distribución y degradación del carbofuran en un sistema agua/sedimento estático

Fase	Concentración en agua (mg L^{-1}) y sedimentos (mg kg^{-1}) a los (n) días desde el inicio del experimento				
Agua	10 (0)	7,1 (2)	1,5 (8)	0,15 (15)	ND (21)
Sedimento	24 (0)	36 (2)	2,1 (8)	1,2 (15)	ND (21)

ND: No detectable

La disipación rápida del carbofuran en el sedimento puede deberse a su transformación química (hidrólisis), así como a su degradación por la acción de la microflora del medio [Moreno *et al*., 1998; Kale and Ragho, 1996].

Los resultados de los experimentos de adsorción dinámica a escala de laboratorio se muestran a continuación:

Tabla 3 Adsorción dinámica de metsulfuron metilo, bensulfuron metilo y carbofuran en el sedimento de un canal experimental

Plaguicida	Flujo (L min^{-1})					
	3,2			1,6		
	I*	F**	A***	I*	F**	A***
Metsulfuron metilo	1 1	0,58 0,54	44	1 1	0,53 0,36	65
Bensulfuron metilo	1 1	0,63 0,66	36	1 1	0,58 0,59	41,5
Carbofuran	1 1	0,17 0,16	55,5	0,37 0,37	0,03 0,02	83,5

I * Concentración aplicada (mg L^{-1})
F ** Concentración determinada al final de la canal (mg L^{-1})
A*** Plaguicida adsorbido en el sedimento (%)

Independientemente de la naturaleza química de cada compuesto, en los tres investigados se observa que con el flujo menor de agua aumentó considerablemente la adsorción en el sedimento, lo que es más notable en el carbofuran. A escala de campo se pudo corroborar este comportamiento a pesar de las diferencias notables de ambos experimentos (longitud del canal 9 m en el laboratorio, 1 200 m en el campo; velocidad lineal del agua 0,05-0,1 m min^{-1} en el laboratorio contra 13,3-20 m min^{-1} en el campo) [Dierksmeier *et al*., 1998; Miles and Feuffer, 1997].

A continuación se resumen los resultados de tres experimentos en los cuales se adicionó carbofuran al agua de un canal secundario de drenaje en la arrocera de Los Palacios:

Tabla 4. Adsorción del carbofuran en un canal del CAI arrocero Los Palacios

Concentración inicial teórica (mg L^{-1}).	Velocidad lineal del agua (m min^{-1})	Concentración del carbofuran en los puntos de muestreos indicados (mg L^{-1})				
		Punto inicial	200 m	600 m	1 000 m	1 200 m
0,45	20	0,35	0,085	0,053	ND	ND
	13,3	0,38	0,048	0,038	ND	ND
	14,0	0,34	0,039	0,030	ND	ND

ND: No detectable

Es notable el poder de retención que ejerce el sedimento de las canales investigadas. Se descarta la influencia de otros factores en la reducción de la concentración del carbofuran en experimento de campo (degradación química o microbiológica, fotólisis, codestilación), puesto que el tiempo en que se realizaron estos experimentos es muy breve (1-2 h) [Dierksmeier, 2002].

CONCLUSIONES

- El carbarilo y el carbofuran se degradan rápidamente en el agua. La persistencia del carbofuran en el sedimento es muy breve y no se detecta transcurridas tres semanas de su incorporación en ese medio.
- Bajo condiciones de laboratorio se demostró una adsorción fuerte del carbofuran y las sulfonil ureas metsulfuron metilo y bensulfuron metilo en el sedimento de la canal. Esta adsorción fue mayor en la medida en que el flujo de agua fue menor.
- Los experimentos de campo demostraron que la concentración del carbofuran en el agua que fluye por el canal decrece regularmente a medida que esta avanza, no detectándose a 1 000 m de donde se adicionó el insecticida al medio.

REFERENCIAS

Dierksmeier G.; Pura Moreno; K. Martínez; R. Hernández; Cecilia Linares: «Environmental Behavior of Pesticides in Rice Field Drainage Water. Impact on the Coastal Zone», International Symposium on Marine Pollution, Extended Synopses, IAEA, Mónaco, 1998.

Dierksmeier, G.: *Plaguicidas. Residuos, efectos y presencia en el medio*, Ed. Científico-Técnica, La Habana, 2001.

Dierksmeier, G.; K. Martínez; Caridad Ricardo; Maribel García; Lissette Orta; Pura Moreno; B. Suárez: «Behavior of Pesticides in Water/ Sediment System Under Laboratory and Field Conditions», *Environmental Technology* 23:1303-1307, 2002.

Dierksmeier, G.; R. Hernández; Caridad Ricardo; Cecilia Linares; Maribel García; B. Suárez, Lissette Orta; A. Lazo: «Contaminación por plaguicidas en la Ciénaga de Zapata y su zona costera», *Fitosanidad* 6 (2):27-33, 2002.

Gaceta Oficial de la República de Cuba, 29 de septiembre de 1989.

Gary J.; Loz Ángela Castro: «Evaluación del impacto sobre el ecosistemas marinos costeros generados por el uso de plaguicidas en zonas agrícolas arroceras adyacentes a la Ciénaga de la Virgen, Cartagena, Colombia», Informe Final, UNESCO/COI/CIOH, 1993.

Hersberger, L. W.; D. E. Brenna: «Sulfonyl Urea Residue Analysis», *Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulation*, vol. 16, 83 Academic Press, New York, 1998.

Kale, S. P.; K. Ragho: «Fate of 14 C Carbofuran in Soils», *Zeitschrift fur Pflamzen-Bodeskunde* 159:523, 1996.

Miles, C. J.; R. J. Feuffer: «Pesticides in Canals of South Florida», *Arch. Environ. Contam.Toxicol.* 32:337-345, 1997.

Moreno, Pura; G. Dierksmeier; A. Bécquer; Caridad Ricardo; Lidia Ferrer; Dania Álvarez, Rafaela Batista: «Degradación acelerada del carbofuran en suelo por aplicaciones repetidas», *Fitosanidad* 2 (1-2):19-21,1998.

Ricardo, Caridad: *Manual de métodos de análisis de residuos de plaguicidas*, Ed. Centro de Información y Documentación del Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal, La Habana, 2000.

UNEO Global Report: *Regionally Assessment of Persistent Toxicsubstances*, UNEP Chemicals, Suiza, 54-121, 2003.