

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA
FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

CONTAMINACION DE AGUAS POR PESTICIDAS

Jiménez, M., Talavera, E.M., Alvarez, J. M., Quintero, B.

RESUMEN

Se estudia la cromatografía de gases como técnica analítica de algunos de los pesticidas que más frecuentemente se encuentran contaminado aguas de bebida. Se indican los procedimientos de extracción y derivatización para algunos de estos contaminantes. Además se estudia la acción del cloro sobre el paration por ser uno de los pesticidas más ampliamente utilizados.

SUMMARY

Gas chromatography has been used as analytical technic for some of the pesticides most frequently present in drinking water. The extraction and derivation procedures for some of these contaminatngs are indicated the action of choride on paration, one of the most widely used pesticide, has also been studied.

INTRODUCCION

La masiva utilización de pesticidas, tanto por razones sanitarias como económicas, ha provocado su acumulación en el medio ambiente, en especial de aquellos que son poco solubles en agua y muy resistentes a la descomposición. Normalmente estos pesticidas suelen ser muy solubles en medios grasos, ello origina su acumulación en el tejido adiposo de los organismos vivos al ingerirlos por los alimentos y aguas. Cuando se alcanzan determinados niveles se provocan alteraciones en el

funcionamiento del organismo dando lugar a intoxicaciones agudas con efectos que se manifiestan a más largo plazo, al ser sustancias persistentes y no eliminarse fácilmente (1).

La presencia de pesticidas en aguas de consumo se debe fundamentalmente al arrastre producido por las infiltraciones de las aguas de lluvia en los terrenos tratados con pesticidas previamente. El transporte de estos compuestos por el agua depende de la solubilidad del mismo así como de absorción del pesticida por el suelo (2).

El descenso y a veces la desaparición de numerosas especies de la fauna indujeron a las autoridades de muchos países a limitar el uso de pesticidas. Así se han reducido el uso de pesticidas organoclorados muy tóxicos y resistentes en el medio como el DDT o el lindane, los pesticidas organofosforados como el paration y los clorofenoxiácidos como el 2,4 DP o dichloprop. En la actualidad se esta incrementando otro tipo de contaminante químico muy parecido a los pesticidas organoclorados que son los policlorobifenilos (3).

Existen algunos tratamientos para eliminar los plaguicidas y sus residuos en agua de consumo como son los tratamientos de coagulación-floculación, filtración, adsorción sobre carbón activo o desmineralización, los cuales solo son eficaces para algunos pesticidas y raramente se usan en sistemas de abastecimiento de aguas de consumo (4).

En el presente trabajo se utiliza la cromatografía de gases como técnica para la detección y cuantificación de varios tipos de pesticidas frecuentes contaminantes de las aguas de consumo humano, asimismo se estudia el efecto del cloro en el grupo de pesticidas fosforados, ya que este no tiene ningún efecto sobre los organoclorados, al ser la coloración de las aguas de bebida una práctica usual.

MATERIAL Y METODOS

A. *Reactivos*

Los pesticidas usados como patrón fueron: DDT, lindane, paration y dichloprop (2,4 DP), todos ellos suministrados por Sigma, con un elevado grado de pureza. Los disolventes usados (hexano, cloruro de metileno, acetronitrilo,...) fueron en general de «grado de análisis» de pureza, de la casa Probus y Panreac.

B. *Extracción de la muestra*

Por ser poco solubles los pesticidas organoclorados (DDT y lindane) y organofosforados (paration) en agua hay que partir de elevados volúmenes de agua, por lo que se toma de 5 a 10 litros de muestra a analizar, la cual se extrae con n-hexano, poniéndose en contacto ambos y manteniéndose la mezcla en agitación dos horas,

posteriormente se decanta secándose con sulfato sódico anhidro y concentrándose el extracto obtenido en rotavapor. Otra técnica usada para la extracción de pesticidas organoclorados es pasar la muestra por una pequeña columna de Amberlita XAD-2 la cual retiene los pesticidas del agua y posterior eluición. Para obtener el 2,4 DP se toma un litro de agua al cual se le adiciona ácido sulfúrico concentrado hasta que la muestra tenga un pH entre 2 y 3, extrayéndose con cloruro de metileno y concentrándose en rotavapor. Puesto que es un pesticida ácido hay que someterlo a un proceso de derivatización, donde el extracto seco se adiciona N-N' dicitclohexilcarbodimida en piridina y 2-cloroetanol, dejando la mezcla veinticuatro horas a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con n-hexano, el cual se lava con agua destilada, y la fase orgánica se inyecta en el cromatógrafo después de secarse con sulfato sódico y concentrarse.

C. *Análisis cromatográfico*

Los análisis se han efectuado en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo 8300 dotado de un registrador gráfico Perkin-Elmer GP-100. Dependiendo del pesticida analizado la columna utilizada varió, usándose: la 1,5% OV-17 con 1,9% QF-1 sobre Chromosorb WHP, la 3%-SE-30 sobre Chromosorb WHP 80/100 y la 10% Apiezon L sobre Chromosorb WHP 80/100. Como gas portador se usó nitrógeno con un flujo de 40 ml/min. El programa de temperaturas varió de 100 a 300°C dependiendo del compuesto analizado. La técnica de análisis cuantitativo usada fue la denominada de calibración absoluta (5).

D. *Cloración*

La cloración se ha realizado con lejía comercial, al ser el producto más comúnmente usado en la cloración de aguas de consumo. Previamente al tratamiento de los pesticidas se determinó la cantidad de cloro activo presente en la lejía usando para ello la técnica de reacción con la ortotolidina (6). A continuación se adicionaron concentraciones crecientes de cloro a una disolución patrón de pesticida, dejando distintos tiempos de actuación del cloro y determinando al final la cantidad de cloro residual y de pesticida sin descomponer.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 1 y 2 se muestran el cromatograma correspondientes al DDT así como la gráfica patrón usada para la valoración del mismo pesticida.

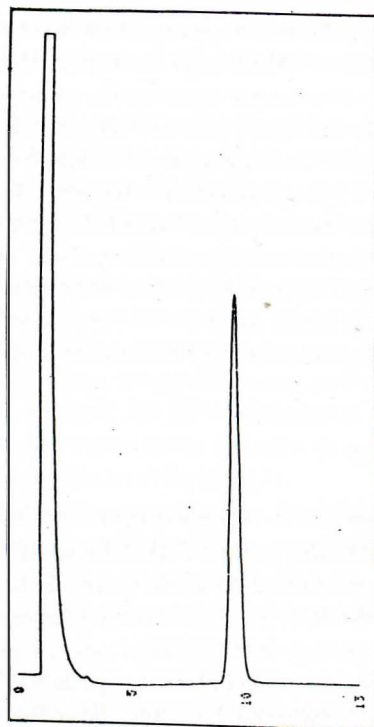


Fig. 1. Cromatograma correspondiente al DDT en n-hexano.

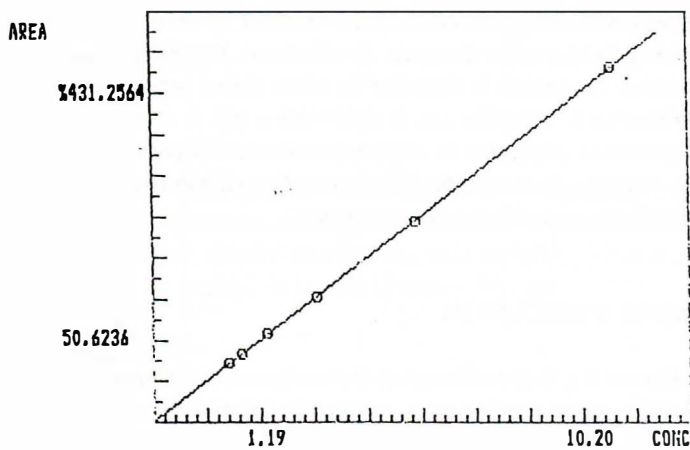


Fig. 2. Representación gráfica de las áreas obtenidas por integración del pico encontrado en cromatografía gases con diferentes concentraciones de DDT.

Los resultados obtenidos del análisis de las muestras indican que es una técnica muy sensible y rápida para determinar estos contaminantes en aguas. Se observa que el DDT y sus metabolitos pueden identificarse fácilmente por ésta técnica al tener tiempos de retención diferentes. Los picos cromatográficos obtenidos y que no corresponden con ningún pesticida descrito, suelen ser picos de policlorobifenilos los cuales son contaminantes orgánicos clorados que se detectan frecuentemente en las determinaciones de pesticidas organoclorados. Los picos correspondientes a estos compuestos se ha comprobado que no interfieren en la determinación de los pesticidas organoclorados. También se ha comprobado que puede usarse para determinar estos pesticidas, con igual sensibilidad, la técnica del patrón externo la cual por comparación de las áreas correspondientes a los picos de estos patrones con las obtenidas del mismo pesticidas en las muestras, permite calcular la concentración de éste.

Una limitación importante que se ha detectado en la técnica usada, es la interferencia en el análisis del 2,4 DP de algunas impurezas, las cuales pueden ser debidas a los disolventes, a los agentes usados en la derivatización o a una mala limpieza del material de vidrio, recomendándose su limpieza con mezcla sulfocrómica y posterior lavado con detergente. Como la cantidad de éste compuesto permitido por nuestra legislación es pequeña y además las cantidades en aguas de consumo humano suelen ser más pequeñas, se deben evitar todas las interferencias posibles. En la concentración del extracto por evaporación del cloruro de metileno hasta sequedad se debe de hacer lentamente y la derivatización hay que hacerla inmediatamente. Se ha usado como procedimiento analítico de estos compuestos la acidificación del agua con sulfúrico concentrado al objeto de obtener el pesticida en forma de ácido libre, el cual se somete a una posterior derivatización con diciclohexilcarbodamida en piridina y 2-cloroetanol. Utilizando la metodología de extracción y tratamiento posterior propuesta anteriormente se ha comprobado que se obtiene porcentajes de recuperación de pesticida del 95 a 99%. Las separaciones conseguidas son buenas y las concentraciones medidas del orden de $2\mu\text{g/l}$, lo que indica que el procedimiento analítico desarrollado tiene la sensibilidad suficiente como para ser utilizado en la detección de este tipo de compuestos en aguas de consumo público, al estar su límite de detección dentro de los límites de la legislación vigente, siendo además un método rápido y efectivo.

También se ha comprobado que para pesticidas fosforados como el paratión analizado, la cromatografía es una técnica de alta sensibilidad y fácil de usar para cuantificar estos plaguicidas dentro de los límites legislados. Así mismo se ha comprobado la acción del cloro sobre el paratión observándose la descomposición del pesticida en presencia de cloro pudiendo ser totalmente eliminado por la cloración de las aguas. El estudio del tiempo de degradación del pesticida por el cloro indica que aproximadamente deben de estar en contacto al menos una hora para su total destrucción. De los estudios realizados para conocer la concentración de cloro necesaria para destruir el pesticida se ha comprobado que se necesitan 3 ppm de

cloro para descomponer 1 ppm de paration, lo que indica que las cantidades de cloro necesarias para la destrucción de éste pesticida en aguas son superadas habitualmente por las usadas para la cloración de aguas, lo que garantiza la destrucción del pesticida dejándole el suficiente tiempo de actuación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) NADEAU, R.J., DAVIS, R.A.; Bull. Environ. Cont. Toxicol., 16, 435, (1977).
- (2) DAGREMONT, Manual técnico del agua, Ed. Soc. Degremont (1979).
- (3) MONOD, J.L.; Trav. Soc. Pharm. Montpellier, 37, 9, (1977)
- (4) BEGER, B.B.; Ann. Rev. Public. Health, 3, 360, (1982).
- (5) Handbood of chromatography, vol. I, 18, (1980).
- (6) RODIER, J.; Análisis de aguas, Ed. Dunot, París, (1978).