

DETECCIÓN DE TRAZAS DE PLAGUICIDAS EN AGUAS SUBTERRANEAS EN ALGUNOS ASENTAMIENTOS AGRÍCOLAS DEL VALLE DE QUIBOR. EDO. LARA

HUMBERTO CHAVARRIA

RESUMEN

La presente investigación busca detectar trazas de plaguicidas organoclorados en agua de pozos del sector agrícola del valle de Quibor. Inicialmente se tomaron 50 muestras de agua de pozo en el sector en estudio, en frascos de vidrio color ámbar y con capacidad de 4 litros, dichas muestras se preservaron y refrigeraron siguiendo las normas establecidas en el APA Standard Methods For the Examination Of Water And Wastewater 20 Ed. 1998. Luego fueron purificadas y concentradas en analitos, siguiendo la metodología, posteriormente a la preparación de la muestra para su análisis cromatográfico, se calibró el cromatógrafo con el patrón seleccionado, el cual tiene los plaguicidas que se van a detectar y los tiempos de retención de cada uno para su reconocimiento. Las muestras se introducen con una jeringa en el inyector del cromatógrafo, para su análisis; estas pasan por la columna de separación, donde se separan los componentes a detectar, los cuales salen del cromatógrafo y pasan a través de un detector sensible, capaz de identificar y cuantificar mediante picos de información en un cromatograma todos los plaguicidas que están presentes en la muestra; esto lo hace comparando la señal obtenida de la muestra con la señal del patrón usado en la calibración del equipo. Los tiempos de retención de los componentes y el cromatograma de la muestra, para el grupo de plaguicidas organoclorados presentes en el patrón, da información de cuales plaguicidas organoclorados y concentración aparecen en la muestra. Algunos picos indican la presencia de compuestos diferentes a los presentes en el patrón lo que confirma la presencia de otros plaguicidas no identificables con el patrón utilizado en esta investigación.

Objetivos Generales:

Detección de trazas de plaguicidas en aguas de pozos subterráneos en algunos asentamientos agrícolas seleccionados en el valle de Quibor.

Objetivos Específicos:

- Recolección de un total de 50 muestras de agua en la salida de la tubería, de la misma cantidad de pozos en el sector agrícola del valle de Quibor.
- Traslado de las muestras en lotes de 10 hasta el CIEPE en San Felipe para su almacenamiento y posterior análisis cromatográfico.
- Procesamiento y purificación de las muestras para su análisis.
- Calibración del equipo cromatográfico con el patrón de plaguicidas organoclorados a detectar.
- Análisis de cada muestra aplicando cromatografía de gases.
- Interpretación de los cromatogramas obtenidos para todas y cada una de las muestras analizadas.

Justificación de la Investigación

El uso de pesticidas se realiza desde hace más de 50 años según datos estadísticos en el sector en estudio.

Investigaciones realizadas detectaron presencia de trazas de plaguicidas en sangre de trabajadores agrícolas del valle de Quibor.

Investigaciones realizadas indican posible contaminación ambiental de aire, suelo y agua por los volúmenes de plaguicidas usados en labores agrícolas.

La principal fuente económica de la región es la agricultura, con incremento continuo de la producción e igualmente del uso de plaguicidas.

El principal recurso hídrico de la región son las aguas subterráneas para la mayoría de los usos, por esta razón hay que protegerlo.

Investigaciones indican que malformaciones congénitas pueden ser el resultado de efectos de los plaguicidas en humanos.

Representa una investigación en un problema de contaminación de acuíferos de importancia regional y nacional.

NATURALEZA DE LA INVESTIGACIÓN:

La investigación realizada se caracterizó por ser de tipo analítico instrumental, mediante la cual se pretendía detectar la presencia de plaguicidas organoclorados en 50 muestras de agua de pozos tomadas siguiendo el protocolo de procedimiento establecido para tal fin, en los asentamientos agrícolas previamente seleccionados en el valle de Quibor.

Equipos:

Cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard, modelo 6890N, equipado con detector de captura electrónica y columna capilar Na 19095 J-323 HP-5 (5% fenil siloxano 30 m *530 Hm *1.50 um).

Evaporador-Rota vapor marca Buche, modelo Re-120 equipado con bomba de vacío Mufla Desecador Sistema de refrigeración para la preservación de las muestras.

PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO.

Sitio de Muestreo:

A pesar de que en la zona de estudio el periodo de lluvias es muy escaso, se tomó en cuenta esta variable para evitar posible contaminación o alteración de las muestras tomadas y posible dilución de los plaguicidas en el agua, así como también la facilidad de traslado a las fincas en el valle de Quibor y la ubicación de los pozos para la toma de las muestras.

El área en estudio se limitó a los asentamientos agrícolas de mayor importancia y producción en el sector agrícola del valle de Quibor.

De esta lista proveniente del "Ministerio del Ambiente" se seleccionaron los asentamientos para llevar a cabo la correspondiente toma de las 50 muestras de agua de los pozos para su posterior análisis cromatográfico. Es de hacer notar que dichos asentamientos se encuentran ubicados a distancias relativamente cercanas entre sí y la vía de acceso es a través de carretera pavimentada, en algunos de los asentamientos existe más de un pozo, esto se indica en el listado de datos de muestras.

PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO PARA EL ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS EN MUESTRAS DE AGUAS:

- a. Extracción:** Consiste en la extracción de los analitos de la matriz que los contiene para su concentración y eliminación de la mayoría de los interferentes.
- b. Limpieza:** La limpieza del extracto se lleva a cabo para eliminar los interferentes que pudieran haberse coextraídos con los analitos.
- c. Conversión del Analito:** Cuando fuere necesario, se convertirá el analito en otro componente más fácilmente analizable mediante una reacción química específica.
- d. Análisis de las muestras:** Consiste en separar los analitos entre sí, por cromatografía en fase gaseosa o cromatografía líquida de baja presión, detección de los analitos al salir y cuantificación de los mismos relacionando la señal proveniente del detector con la producida por un estándar (patrón) del cual se conoce su composición y concentración.
- e. Confirmación de los resultados:** Se logra usando por lo menos, dos métodos adicionales distintos de análisis. En cromatografía las muestras deben ser analizadas usando dos o tres columnas de polaridad suficientemente distintas o usando una técnica de detección de gran confiabilidad, acoplada al cromatógrafo de gases.

Por último dentro del procedimiento metodológico utilizado para la detección de trazas de plaguicidas organoclorados en muestras de agua de pozos, podemos informar que se utilizó el método SM 6630 B y C de la APHA, STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER; 20th, EDITION (1998).

ALCANCE Y LIMITACIONES

Alcances:

- Determinar la contaminación o no con plaguicidas organoclorados, de algunos pozos de agua subterráneas seleccionados en el sector

agrícola del valle de Quibor.

- Obtener información y resultados que serán valiosos y de utilidad en la realización de investigaciones posteriores que puedan llevarse a cabo en esta misma línea de investigación.
- Presentar esta investigación como la primera que se realiza en el valle de Quibor sobre contaminación con plaguicidas en agua de pozos subterráneos.
- Descartar por lo menos para los pozos estudiados la contaminación con plaguicidas cuyo uso ha sido prohibido desde hace años, tales como el D.D.T. y sus metabolitos que fue analizado en las muestras de agua tomadas.
- Obtener información directa sobre los plaguicidas más usados en la zona de estudio para enfocar la investigación con patrones que sirvan para detectarlos en investigaciones futuras.

Limitaciones:

- Los resultados obtenidos son únicamente para los pozos seleccionados en la muestra en el sector agrícola del Valle de Quibor.
- El número de plaguicida organoclorados a detectar es bastante pequeño, si se tiene en cuenta la gran cantidad de variaciones como isómeras y formulaciones sintéticas que existen a la venta en el mercado.
- Debido a la no disponibilidad de un equipo de cromatografía de gases en la UCLA, el análisis de las 50 muestras de agua se efectuó en el laboratorio de análisis cromatográfico del CIEPE (San Felipe .Estado Yaracuy).
- Debido a la prioridad de análisis de muestras de cacao contaminadas con plaguicidas del gobierno en el año 2005, algunos lotes de muestras de agua de esta investigación fueron almacenadas en cavas refrigeradas durante largo período de tiempo y los resultados de sus análisis se entregaron hasta seis meses después de ser colectadas, lo que representó una limitación evidente.

Muestreo:

Antes de iniciar la investigación y en acuerdo con la licenciada encargada del laboratorio de cromatografía de gases del CIEPE, se acordó que las muestras para el estudio debían ser colectadas en frascos de vidrio color ámbar y de 4 litros de capacidad, por ser el volumen más adecuado en este tipo de investigación, este volumen permite repetir algunos análisis en caso de ser requerido. La fundación "CIEPE" nos prestó dos cavas de anime con capacidad para contener 5 frascos de 4 litros y adicionarle el hielo seco necesario para la refrigeración y preservación de las muestras, hasta que sean entregadas en el laboratorio de cromatografía de gases en San Felipe, trayecto aproximado de hora y media en vehículo particular. En el sitio de toma de muestras o sea los asentamientos seleccionados para tal fin, cada frasco se identificó con una etiqueta previamente elaborada con los siguientes datos: asentamiento, pozo seleccionado (si hay más de uno en el mismo asentamiento), hora de la captación, lugar de la captación, fecha de la captación y responsable de la muestra tomada.

Estas muestras se trasladaban en grupos de 5 frascos las dos primeras, y en grupos de 10 frascos todas las muestras restantes, hasta completar un total de 50 muestras. Luego se transportaban vía terrestre hasta la fundación "CIEPE" en San Felipe, donde se les guardaba rotulada y refrigerada e identificada en lotes para su posterior análisis.

En definitiva podemos asegurar que la toma de las muestras se realizó eficientemente, siguiendo todos los pasos establecidos para tal fin, durante un período de seis meses desde el inicio hasta la entrega de la última muestra, el total de las muestras entregadas fueron procesadas y no hubo ninguna con indicios de contaminación u otro daño que obligara a repetir la toma.

Es de indicar que las muestras cuyo análisis de plaguicidas se retrasó, fueron almacenadas durante aproximadamente un período de tiempo cercano a los seis meses en los depósitos de que dispone el "CIEPE" para tal fin; de acuerdo a los especialistas en análisis cromatográfico, este retraso en los estudios de dichas muestras no debe producir ninguna alteración ni cambio en los resultados que se deben obtener en la detección de trazas de plaguicidas organoclorados de las mismas. Una vez finalizada la etapa de muestreo, procesamiento y purificación de las muestras se procedió al análisis cromatográfico de las mismas para obtener los resultados correspondientes.

CONCLUSIONES

1.-De los resultados obtenidos del análisis cromatográfico de las 50 muestras de agua tomadas en los pozos seleccionados para el estudio, se puede concluir que para la mayoría de las muestras resultaron libres de los plaguicidas organoclorados presentes en el patrón utilizado en este estudio, salvo las muestras que dieron resultado positivo para el lindano en el "Caujaral" y las que presentaron tiempos de

retención diferentes a los de los plaguicidas presentes en la muestra patrón utilizada en esta investigación, este resultado es indicativo de la presencia de compuestos contaminantes no identificados cualitativa ni cuantitativamente.

2.- Los resultados indican que posiblemente la contaminación con plaguicidas no ha alcanzado los pozos subterráneos o que la recarga de los pozos contribuye a su dilución, y sigue siendo bastante alto el volumen de agua que recarga el acuífero y por esta razón la dilución de contaminantes en el mismo es bastante buena, manteniendo la concentración de los mismos por debajo de los límites peligrosos.

3.- De acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis cromatográficos de las muestras, no se detectó trazas de plaguicidas prohibidos, tales como el D.D.T y otros cuyo uso se debería haber eliminado desde hace bastante tiempo.

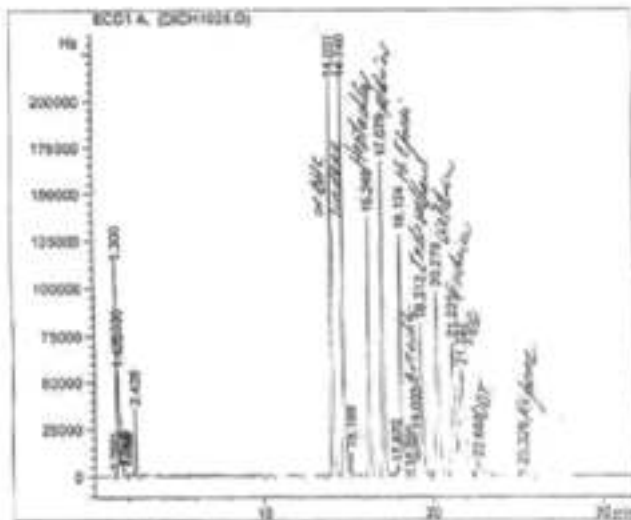
4.- En algunas de las muestras analizadas se detectó presencia de plaguicidas tales como lindano en niveles superiores a los permitidos en la norma, estos fueron resultados muy aislados y que no son representativos de esta muestra.

5.- A pesar de que no se detectaron plaguicidas organoclorados de la lista de los presentes en el patrón utilizado en esta investigación, aparecieron compuestos con tiempos de retención no identificables, pero que indican la presencia de plaguicidas contaminantes.

```

-----
Injection Date : 02/06/2005 04:34:16 p.m.
Sample Name : Organoclorados
Location :
Acq. Operator : T.S.U. MIRIAM BLANCO
Inj Volume :
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\UCLAOO.M
Last changed : 02/06/2005 07:58:30 a.m. By T.S.U. MIRIAM
(modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\UCLAOO.M
Last changed : 05/12/2005 03:17:43 p.m. By MARIA V. ROS
DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS
-----

```



```

-----
External Standard Report
-----

```

```

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000

```

Signal 1: BCD1 A,

```

-----
Area Percent Report
-----

```

```

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000

```

Fuente: Cromatógrafo de Gases del CIEPE.

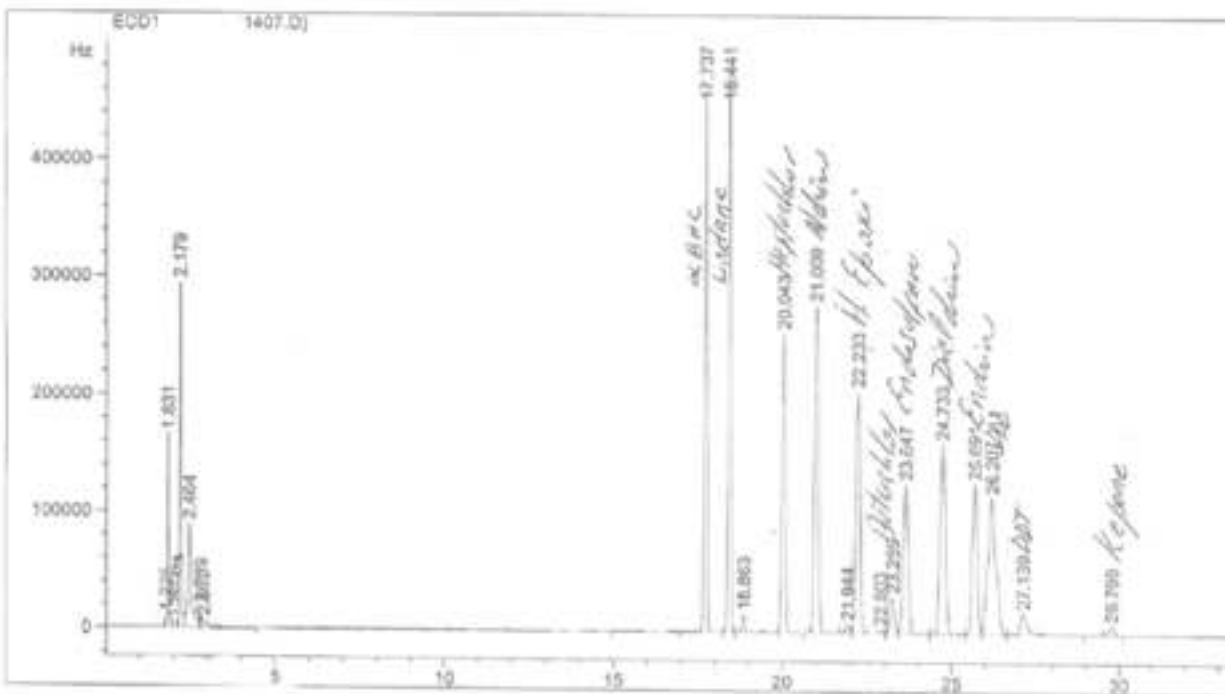
Cromatograma del patrón de plaguicidas organoclorados utilizado en la calibración el 02/06/2005, indicando los picos característicos de los plaguicidas presentes en el mismo

AUTOR: HUMBERTO CHAVARRIA

FUNDACION CIEPE
ANALISIS DE ORGANOCORADOS
PATRON

```

=====
Injection Date : 20/12/2005 04:29:49 p.m.
Sample Name : Organoclorados Location : Vial
Acq. Operator : MARIA V. HORYEN Inj : 1
Inj Volume : Manual
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\UCLAOC.M
Last changed : 20/12/2005 11:33:50 a.m. by MARIA V. HORYEN
(modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\DICH.M
Last changed : 27/12/2005 10:47:24 a.m. by MARIA V. HORYEN
(modified after loading)
METODO PARA LA DETERMINACION DE ORGANOFOSFORADOS
    
```



```

=====
Normalized Percent Report
=====
Sorted By : Retention Time
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
=====
Summed Peaks Report
=====
Final Summed Peaks Report
=====
    
```

Fuente: Cromatógrafo de Gases del CIEPE.

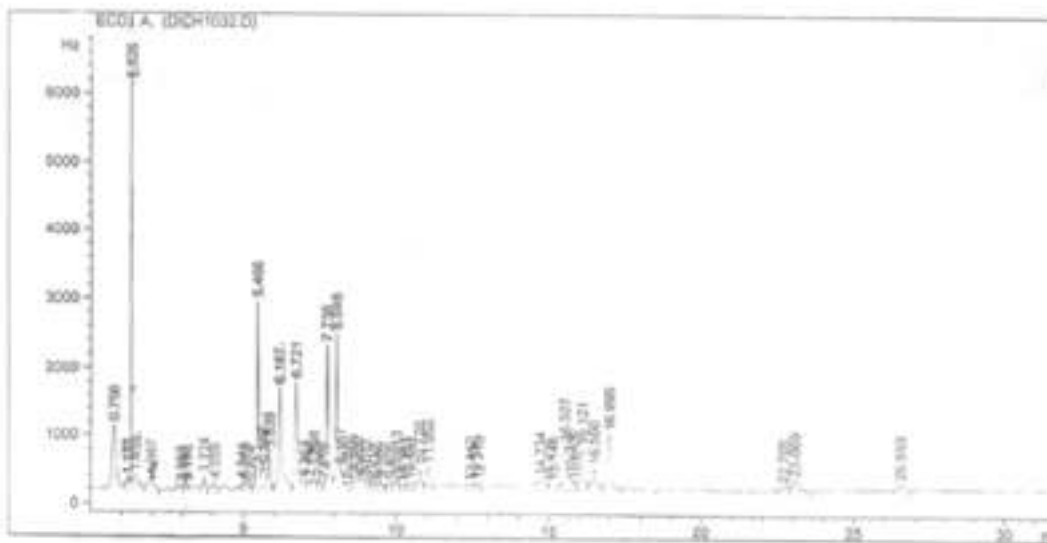
Cromatograma del patrón de plaguicidas organoclorados utilizado en la calibración el 20/12/2005, indicando los picos característicos de los plaguicidas presentes en el mismo

MUESTRA/AGUA DE POZO "EL CAUJARAL"
 SA-057/2008
 F. ENTRADA: 19-08-08
 ANALISIS: Organoclorados

Injection Date : 02/06/2008 08:01:17 p.m.
 Sample Name : Organoclorados Location : Vial 1
 Acq. Operator : T.E.U. MIRIAM BLANCO Inj : 1
 Inj Volume : Manually

Method : C:\MPCHEM\1\METODOS\UCLAGC.M
 Last changed : 02/06/2008 07:38:30 a.m. by T.E.U. MIRIAM BLANCO
 (modified after loading)

DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS



Area Percent Report

Sorted By	Signal
Multiplier	1.0000
Dilution	1.0000

Fuente: Cromatógrafo de Gases del CIEPE.

Cromatograma de resultado positivo de la muestra tomada en el pozo de la Hacienda "El Caujaral", indicando los picos de los plaguicidas detectados.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

AIGHE 1999. España. "Las Aguas Subterráneas en el Libro Blanco del Agua en España".

ALBER, L. 1990 "Los plaguicidas, el ambiente y la salud". Centro de Ecodesarrollo, México DF:

FRANCIS ROUSSAC, ANNICK ROUESSAC "Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas de análisis Químicos" 2003

FUDECO 1995. Lara, Venezuela. "Calidad de Aguas Superficiales y Subterráneas en la Región Centroccidental".

F.P. CARVALHO, NHAM ZHONG, TAVÁREZ Y KLAINE S 1998. "Rastreo de Plaguicidas en los Trópicos". Boletín de la OEIA (40).

INSTITUTO GERMINERO DE ESPAÑA 1988. "Estudio de la Influencia de los Pesticidas en la Calidad de las Aguas Subterráneas".

JUAN ANTONIO LOPEZ, CARLOS MARTINES NAVARRETE, LUIS MORENO MERIANO Y PALOMA NAVARRETE MARTINEZ 1992 "Las Aguas Subterráneas y los Plaguicidas

MACNAIR HM; MILLER J. 1998 "Basic gas chromatography." John Wiley and sons Inc. New York. USA:

MUJHERKEE IRANI Y MADHUBAN GOPAL. 1996 "Chromatographic techniques in the analysis of organochlorine pesticide residues." Elsevier Science. 754 (1) 33-42.

RAMÓN LLAMAS, JUAN MARÍA FORNÉS, NURIA HERNÁNDEZ-MORA, LUIS MARTÍNEZ CORTINA 2001. España. "Aguas Subterráneas: Retos y Oportunidades". Editorial Mundi-Prensa.

W.Y. GARNER, R.C. HONEYCUTT, H.N NIGG 1996. Washington DC, USA. "Evaluation of Pesticidas in Ground Water".