

Trabajos

Plaguicidas en aire. Estudio preliminar en la ciudad de Santa Fe

RECIBIDO: 15/5/08

ACEPTADO: 1/9/08

Lorenzatti, E.A.¹ • Negro, C.L.² • de la Sierra, P.¹ • Marino, F.¹ • Lenardón, A.¹

¹ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, Güemes 3450, cp 3000, Santa Fe, Argentina. Tel: 0342-4559174; lorenzatti@santafe-conicet.gov.ar

² Cientibecario de la Universidad Nacional del Litoral. Escuela Superior de Sanidad, FBCB. Paraje el Pozo; cp 3000, Santa Fe

RESUMEN: Los plaguicidas utilizados en la agricultura pueden pasar a la atmósfera y trasladarse hacia áreas urbanas. Modificando un muestreador de partículas en aire de alto volumen, se construyó un dispositivo para retener plaguicidas de la atmósfera. Los plaguicidas organoclorados en fase gaseosa y en material particulado fueron retenidos en espuma de poliuretano y filtros de fibra de vidrio respectivamente. Se utilizó Heptacloro, Heptacloro epoxi, α y β -Endosulfán y Sulfato de endosulfán para estandarización. Se tomaron muestras de aire ambiental en Santa Fe con el propósito de conocer los valores de plaguicidas, habiéndose determinado valores medios preliminares de 54,61; 23,27; 915,98; 2,09 y 7,35 $\mu\text{g m}^{-3}$ en fase gaseosa para Heptacloro, Heptacloro epoxi, α - y β -Endosulfán y Sulfato de endosulfán respectivamente; y 1,94; 9,60 y 1,69 $\mu\text{g m}^{-3}$ en material particulado para Heptacloro, α -Endosulfán y β -Endosulfán. Asimismo se detectó presencia de otros plaguicidas organoclorados, como β -HCH, p - p -DDE, p - p -DDD, Aldrin y Dieldrin.

PALABRAS CLAVE: Plaguicidas, contaminación de aire, aire ambiental, Santa Fe.

SUMMARY: *Pesticides in air: a preliminary study in Santa Fe*

The wide use of pesticides in agricultural areas may result in the transfer of these compounds to the atmosphere and their diffusion towards urban areas. A pesticide sampler based on a particulate matter high-volume air sampler was developed. Organochlorine pesticides in atmospheric gas-phase and particulate matter were collected in polyurethane foam and glass-fiber filters, respectively. Heptachlor, Heptachlor epoxy, α -Endosulfan, β -Endosulfan and Endosulfan sulphate were used to calibrate. Ambient air samples were taken in Santa Fe with the aim of knowing the preliminary level of pesticides in this area. Average pesticide concentrations in ambient air were 54.61, 23.27, 915.98, 2.09 and 7.35 $\mu\text{g m}^{-3}$ in gas-phase for Heptachlor, Heptachlor epoxy, α -Endosulfan, β -Endosulfan and Endosulfan sulphate,

respectively; and 1.94, 9.60 and 1.69 $\mu\text{g m}^{-3}$ in particulate matter for Heptachlor, α -Endosulfan and β -Endosulfan, respectively. Simultaneously, other organochlorine

pesticides, as β -HCH, p - p -DDE, p - p -DDD, Aldrin and Dieldrin, were found.

KEYWORDS: Pesticides, environmental air, air contamination, Santa Fe.

Introducción

La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más importantes causada fundamentalmente por las actividades industriales, comerciales, domésticas y agropecuarias. El aire es un medio eficaz de transporte de contaminantes en estado gaseoso, partículas sólidas o líquidas en suspensión, capaces de ser transportados a grandes distancias del punto de generación (1-6). Los plaguicidas, ampliamente utilizados en la actividad agropecuaria, llegan al aire ya sea por deriva durante su aplicación, por intercambio desde la superficie de las plantas o desde otros medios y de esta forma pueden ser transportados a otras regiones (3-8).

En los últimos tiempos el desarrollo de la epidemiología ambiental realizó un gran avance en estos estudios y ha permitido establecer los límites tolerables de distintos compuestos en la atmósfera. A su vez, los países actualizan su legislación, incluyendo sustancias y concentraciones admisibles o inadmisibles.

La presencia de plaguicidas en aire es muy difícil de predecir, ya que además de las propiedades del compuesto, la formulación empleada y la forma de aplicación, intervienen factores meteorológicos como el viento, la inversión térmica, la humedad, o la temperatura (1,2). En las principales ciudades de Sudamérica, como San Pablo, Buenos Aires y Santiago de Chile, los estudios sobre contaminantes en aire se han dirigido hacia las distintas fracciones de ma-

terial particulado y la presencia de metales, hidrocarburos policlorados y otros compuestos en aquellos (9-14), pero no existen registros de investigaciones relacionadas a la presencia de plaguicidas en aire.

En general, las concentraciones de plaguicidas en aire son suficientemente bajas como para requerir la implementación de métodos de concentración para su captación y análisis cuantitativo. Diferentes sustancias han sido probadas como absorbentes de plaguicidas en estado gaseoso, y uno de ellos es el poliuretano en forma de espuma semirígida (15-18).

En este trabajo se presenta el diseño y construcción de un dispositivo para retener sustancias orgánicas volátiles presentes en aire, que se adapta a un muestreador de material particulado. Se evalúa el desempeño en base a la retención de soluciones estándares de plaguicidas y se determinan a modo experimental y como datos preliminares, las concentraciones de plaguicidas presentes en aire en la ciudad de Santa Fe.

Materiales y métodos

A partir de un equipo de muestreo de partículas en aire de alto volumen (bajo norma USEPA) (19), se realizó una modificación para adaptarlo al muestreo de plaguicidas en aire. A continuación del filtro de fibra de vidrio (FFV), que retiene el material particulado del aire ambiental que se aspira, la corriente de aire debe atravesar un cilindro de espuma de poliuretano (PUF); este material retiene sustancias orgánicas presentes en

la atmósfera en estado gaseoso tales como plaguicidas organoclorados, así como organofosforados, carbamatos, piretroides y bifenilos policlorados (15).

Se construyó un tubo de forma cilíndrica en resina acetática. Dentro se colocó un cilindro de vidrio borosilicato de 60 mm de diámetro, en el cual se inserta un cilindro de PUF de 61 mm de diámetro y 70 mm de altura de tipo polieter de celda abierta, cuya densidad aproximada es de 0.021 g/cm³.

Todas las partes que componen el equipo de muestreo se limpiaron con solvente calidad plaguicida. Los cilindros de poliuretano se sometieron a un proceso de extracción en Soxhlet durante 24 horas, a una tasa de 4 ciclos por hora, con Acetona y a continuación con una mezcla de Dietileter/n-Hexano (1/10 v/v), según recomendación de norma EPA (19).

Para la calibración se utilizaron soluciones estándar de los plaguicidas α -Endosulfán, β -Endosulfán, el metabolito de la degradación de ambos (Sulfato de endosulfán), Heptacloro y su producto de degradación Heptacloro epoxi, todos de calidad certificada (Applied Science 99,8% de pureza).

Como parte de la calibración del método se evaluó la eficiencia del PUF para coleccionar los plaguicidas que, colocados en el filtro de fibra de vidrio y sometidos al paso de una corriente de aire por un período de tiempo determinado, fueron liberados del filtro y retenidos por la espuma de poliuretano.

Los trabajos de puesta a punto y muestreo se realizaron en la ciudad de Santa Fe, con condiciones climáticas variables, a 25 metros de altura sobre el nivel del suelo y 40 m.s.n.m. aproximadamente.

Luego de períodos de toma de muestra de 24 hs se retiraron los filtros de fibra de vidrio, los cuales se pesaron para determinar el peso de las partículas retenidas, y se ex-

traeron en Soxhlet durante 24 horas, a una tasa de 4 ciclos por hora, con Dietileter/n-hexano (1/10 v/v). Los PUF se trataron en Soxhlet de la misma forma que los filtros de fibra de vidrio. Las muestras se concentraron en rotavapor hasta llevarla a 5 ml aproximadamente y se realizó un clean-up en columna (300 mm de largo por 12 mm de diámetro interno) de Alúmina desactivada al 5%.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian 3400 con detectores de captura electrónica (ECD) Ni63, columna Megabore DB-5 de 30 metros de largo, carrier: Nitrógeno; temperatura de horno: 210 °C; temperatura del detector: 320 °C; temperatura de inyección: 220 °C.

Para la calibración del cromatógrafo de gases se utilizaron estándares de plaguicidas y metabolitos, determinando los tiempos de retención propios de cada uno de ellos y las áreas equivalentes a la cantidad inyectada.

Resultados y Discusión

Los filtros de fibra de vidrio sembrados con estándares de plaguicidas y metabolitos no fueron eficientes para retener cantidades considerables de aquellos (tabla 1). Las bajas cantidades de plaguicidas halladas en la fase sólida (tabla 1), se relacionan con la presencia de material particulado (x media = 83, 6 ug/m³; S= 42) presente en aspecto y cantidades variables.

Los plaguicidas sembrados en los filtros de fibra de vidrio, liberados y arrastrados por la corriente de aire, fueron recuperados eficientemente por la espuma de poliuretano (tabla 2).

Al muestrearse aire ambiental, se hallaron cantidades variables de partículas siendo los valores de plaguicidas en esa fase muy bajos (tabla 3). Los plaguicidas presentes en la fase gaseosa fueron retenidos

Tabla 1: Valores medios de retención de plaguicidas sembrados en filtros de fibra de vidrio, luego del período de venteo de veinticuatro horas.

	Siembra (ng)	Retención %	Desvío estándar
Plaguicidas			
Heptacloro	128	6,0	7,2
Heptacloro epoxi	170	3,2	3,5
α -Endosulfán	180	9,9	11,4
β -Endosulfán	120	2,7	3,5
Sulfato de endosulfán	110	9,9	21,2

Tabla 2: Eficiencia del PUF para recuperar los plaguicidas sembrados sobre filtros de fibra de vidrio, luego del período de venteo de veinticuatro horas.

	Siembra (ng)	Retención %	Desvío estándar
Plaguicidas			
Heptacloro	128	488,9	238
Heptacloro epoxi	170	270,3	35
α -Endosulfán	180	532,2	654
β -Endosulfán	120	275,6	270
Sulfato de endosulfán	110	179,5	127

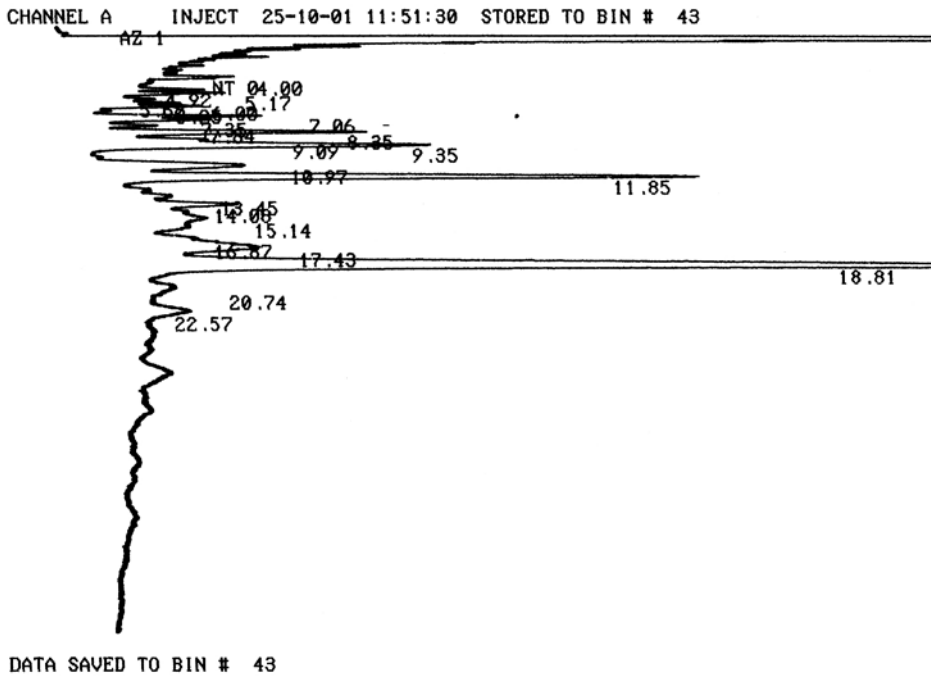
Tabla 3: Plaguicidas encontrados en muestras de aire ambiental en Santa Fe (n=3), en fase gaseosa y en el material particulado retenido.

	fase gaseosa pg/m ³	desvío estándar	material particulado pg/m ³	desvío estándar
Plaguicidas				
Heptacloro	54,61	44,159	1,94	12,35
Heptacloro epoxi	23,27	15,13	0	0
α -Endosulfán	915,98	630,16	9,60	16,72
β -Endosulfán	2,09	3,63	1,69	302,01
Sulfato de endosulfán	7,35	12,73	0	0

por la espuma de poliuretano, en concentraciones variables según compuesto y día de toma de muestra, demostrando su presencia en el aire ambiental (tabla 3 y figura 1). Durante los muestreos se retuvieron, co-

extrajeron y detectaron otros plaguicidas organoclorados tales como β -HCH, p - p -DDE, p - p -DDD, Aldrin y Dieldrin.

De los plaguicidas encontrados, el endosulfán es el único plaguicida de uso permi-

Figura 1: Cromatograma de plaguicidas de una muestra de aire retenidos en espuma de poliuretano.

tido. La presencia del resto de los plaguicidas y metabolitos podría deberse tanto a procesos de circulación ambiental y traslación de residuos aplicados en la región en el pasado como al transporte desde sitios lejanos de aplicación.

Estos resultados preliminares carecen de valor estadístico para ser comparados con valores encontrados en EEUU, Europa, o incluso lugares remotos como la Antártida o el monte Everest. Su valor radica en que no existen registros de plaguicidas en aire en Sudamérica, ya que la mayoría de los trabajos de contaminantes en aire se refieren fundamentalmente a material particulado y algunos compuestos orgánicos asociados a estos (9-14).

Conclusiones

La retención de partículas mediante filtro de fibra de vidrio no interfiere en la captación de plaguicidas en fase gaseosa. Las partículas en suspensión presentes en aire ambiental contienen, aunque en baja cantidad, algunos plaguicidas. La presencia de plaguicidas en aire ambiental distorsiona significativamente los valores de recuperación, requiriéndose una atmósfera libre de residuos de plaguicidas en la etapa de calibración.

Las concentraciones encontradas de Endosulfán, en sus distintos isómeros y su producto de degradación, se pueden explicar como migración junto con el aire desde zonas de agricultura o de horticultura, ya que es un insecticida aún muy utilizado en soja y tomate, dos cultivos muy frecuentes en la región.

La presencia de Heptacloro, Heptacloro epoxi y otros plaguicidas organoclorados en aire de la ciudad de Santa Fe, también presentes en fauna silvestre (20), productos alimentarios e incluso en leche materna entre otras matrices de la región (21, 22), demuestra la capacidad refractaria y movilidad de este tipo de sustancias.

Este estudio preliminar demuestra la presencia de residuos de plaguicidas en muestras de aire de la ciudad de Santa Fe, sin poder establecerse el origen de las posibles fuentes de emisión. El medio aire debe ser más estudiado en relación a la presencia, transporte y transformación de contaminantes debido a la relación que guardan los productos químicos y sus concentraciones con la salud humana, especialmente en una región de intensa actividad agrícola y hortícola, donde los plaguicidas constituyen una herramienta de gran valor para la prevención y control de plagas.

Bibliografía

1. Edwards, C.A. 1973. "Persistent pesticides in the environment". CRC Press, Cleveland, OH. 170p.
2. Milne G.A.W. (Ed) 1995. Handbook of pesticides. CRC Press, Cleveland, OH. 402p.
3. Iwata, H.; Tanabe, S.; Sakai, N.; Tatsukawa, R. 1993. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of the ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1080-1098.
4. Kallenborn, R.; Oehme, M.; Wynn-Williams, D.; Schlabach, M.; Harris, J. 1998. Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antartica. *Sci. Total Environ.* 220, 167-180.
5. Li, J.; Zhu, T.; Wang, F.; Qiu, H.X.; Lin W.L. 2006. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63, 33-41.
6. Wania, F.; Mackay, D. 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 390A-396A.
7. Coupe, R.; Manning, M; Foreman, W.; Goolsby, D; Majewsky, M. 2000. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995. *The Sci. Total Environ.* 248, 227-240.
8. Stern, G.A.; Halsall, C.J.; Barrie, L.A. 1997. Polychlorinated biphenyls in Arctic air. Temporal and spatial trends: 1992-1994. *Environ. Sci. Technol.* 1, 31, 3619-3628.
9. De Martinis, B.S.; Okamoto, R.A.; Kado, N.Y.; Gundel, L.A.; Carvalho, L.R.F. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 307-314.
10. Bogó, H.; Otero, M.; Castro, P; Ozafrán, M.J.; Kreiner, A.; Calvo, E.J.; Negri, R.M. 2003. Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment* 37, 1135-1147.
11. Smichowski, P; Marrero, J.; Gómez, D. 2005. Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of trace element in PM10 airborne particulate matter collected in an industrial area of Argentina. *Microchemical Journal* 80, 9-17
12. Sienna, M.R.; Rosazza, N.G. 2006. Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM10. *Atmospheric Research* 81, 265-276.
13. Gramsch, E.; Cereceda-Balic, F.; Oyola, P. y von Baer, D. 2006. Examination of pollution trends in Santiago de Chile with cluster analysis of PM10 and Ozone data. *Atmospheric Environment* 40, 5464-5475.
14. Richter, P; Griño, P; Ahumada, I.; Giordano A. 2007. Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 41, 6729-6738.

- 15.** Lewis, R.G.; Brown, A.R.; Jackson, M.D. 1977. Evaluation of polyurethane foam for sampling of pesticides, polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in ambient air. *Anal. Chem.* **49**, 12, 1668-1672.
- 16.** Briand, O.; Millet, M.; Bertrand, F.; Clément, M.; Seux, R. 2002. Assessing the transfer of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using adsorption on Tenax and thermal desorption-GC/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **374**, 848-857.
- 17.** Ferrari, F.; Sanusi, A.; Millet, M.; Monturi, M. 2004. Multiresidue method using SPME for the determination of various pesticides with different volatility in confined atmospheres. *Anal. Bioanal. Chem.* **379**, 476-483.
- 18.** Galarneau, E.; Harner, Tom.; Shoeib, M.; Kozma, M.; Lane, D. 2006. A preliminary investigation of sorbent-impregnated filters (SIFs) as an alternative to polyurethane foam (PUF) for sampling gas-phase semivolatile organic compounds in air. *Atmospheric Environment*. **40**, 5734-5740.
- 19.** Environmental Protection Agency. 1999. "Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. 2 ed. Method TO-4A". Center for Environmental Research Information. US Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH. 49p.
- 20.** Lajmanovich, R.; de la Sierra P.; Marino, F.; Pelzer, P.; Lenardón, A.; Lorenzatti, E. 2005. Determinación de residuos de organoclorados en vertebrados silvestres del Litoral fluvial de Argentina. "Temas de la Biodiversidad del Litoral fluvial argentino". **II**, 255-262. F.G. Aceñolaza ISSN 1514-4836-ISSN; Tucumán, Argentina.
- 21.** Lorenzatti, E.; Maitre, M.; Lenardón, A.; Serra, J. 2000. Residuo de plaguicidas en leche y derivados en Argentina. Serie de Ciencia e Ingeniería de Alimentos. **I**. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España. 744p.
- 22.** Lenardón, A.; Maitre, M.; Lorenzatti, E. Enrique, S. 2000. Plaguicidas organoclorados en leche de madres de Santa Fe, Argentina. *Acta Toxicológica Argentina*. **8**, 1; 2-4.