



Palabras claves: pesticidas, material suspendido, río Paraná

Key words: pesticides, suspended material, Paraná River

# Insecticidas organoclorados en el río Paraná

Argelia Lenardón y Susana Enrique

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC). CONICET-U.N.L.  
Güemes 3450- 3000- Santa Fe. Argentina

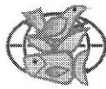
## RESUMEN

Se estudian los niveles de insecticidas organoclorados en muestras de agua, material suspendido y tejido graso de *Prochilodus lineatus* (sábalo) del río Paraná y de la laguna Setúbal. Se analizan heptacloro+ heptacloro epoxi, alfa y gamma clordano, dieldrin, dde+ ddt. Estos compuestos resultan de uso intensivo en la zona bajo estudio, de toxicidad probada y con valores de  $K_{ow}$  menores de 6, lo que indica su baja solubilidad y persistencia en agua y su liposolubilidad. Las muestras fueron obtenidas en el período setiembre 1995-agosto 1996. Los valores más elevados de insecticidas en agua: en el río Paraná y laguna Setúbal se detectan en verano-otoño; en material suspendido en el río: invierno y primavera y en laguna verano-otoño. En *P. lineatus*, en ambos ambientes en otoño e invierno, siendo los más relevantes en estos tenores los de heptacloro+heptacloro epoxi y alfa y gamma clordano. Los resultados obtenidos en este estudio, ponen en evidencia una reducción importante respecto a valores de insecticidas en agua y material suspendido obtenidos en trabajos previos.

## ABSTRACT

### *Organochlorine pesticides in the Paraná River.*

*Organochlorine pesticides levels have been monitored in water, suspended matter and fatty tissue of Prochilodus lineatus (sábalo). Also, the following insecticide heptachlor + heptachlorepoxi, chlordane (alpha + gamma), dieldrin, dde + ddt were analysed. These compounds are intensely used in the zone being studied, all of them having proved toxicity and  $K_{ow}$  values lower than 6, what shows both their low solubility and persistence in water and their liposolubility. Samples were obtained in the September 1995-August 1996 period of time, having been analysed using internationally accepted techniques. The highest values in water, both in the Paraná River and in the Setúbal Lake, are detected during summer-autumn. As regard suspended material, the highest values appear in the former during winter-spring, being detected in the latter, again, in summer-autumn. In fish and in both seasons, the highest values are detected in autumn and winter, in these two cases being relevant heptachlor + epoxi and chlordane (alpha and gamma) levels. The results obtained in the present work show an important decrease as compared to pesticides values in water and suspended material found in previous works.*



## INTRODUCCION

En la cuenca del río Paraná se realizan cultivos de diversa naturaleza, para los cuales se utiliza una variada gama de plaguicidas, especialmente insecticidas organoclorados.

Estos compuestos constituyen un pequeño, pero, diverso grupo de productos químicos producidos artificialmente, y caracterizados por una estructura cíclica y un número variable de átomos de cloro. Muchos son resistentes a la degradación ambiental, por lo que se constituyen en Contaminantes Orgánicos Prioritarios (COP's) de acuerdo a la definición del Programa de Naciones Unidas sobre Medio Ambiente.

Los insecticidas clorados pueden llegar al curso de agua por arrastre, lixiviación o por aplicación directa. Una vez incorporado, su destino depende fundamentalmente, de dos tipos de procesos, el de transporte y el de transformación del pesticida, produciendo toxicidad o detoxificación en el sistema (Hutson & Roberts, 1990). Sobre ambos mecanismos influyen las características químicas del compuesto (solubilidad en agua y en grasa, peso molecular, presión de vapor) y de la naturaleza del cuerpo de agua (tamaño, tipo de flujo, cantidad y características de los sedimentos y ácidos húmicos, pH, biomasa total del ambiente, influencias meteorológicas tales como incidencia de luz, regímenes de temperatura, etc.).

Los insecticidas disponibles en un medio acuático, pueden ser incorporados en el pez en forma directa, a través de las branquias y del tejido epitelial, e indirecta por la ingestión de organismos; se distribuyen en el cuerpo y, debido a su marcada liposolubilidad, tienden a depositarse en el tejido graso.

Los compuestos orgánicos del tipo de los pesticidas, afectan la reproducción de los peces, influyendo particularmente en la movilidad de las larvas, dando como resultado un decrecimiento de la población (Donalson, 1990). El trabajo tiene como objetivo establecer un monitoreo de insecticidas organoclorados en agua, material suspendido y *Prochilodus lineatus* del río Paraná (60°29'W y 31°42'S) y laguna Setúbal (60°40'W y 31°42'S) en un año, para determinar los niveles actuales, evaluar la evolución en el tiempo y comparar con resultados anteriores.

## MATERIAL Y METODOS

Las muestras se obtuvieron en el río Paraná medio (Fig. 1): en el cauce principal y en la laguna Setúbal. Se trabajó en el período setiembre 1995-agosto 1996, realizándose doce muestreos mensuales de agua, ma-

terial suspendido y peces.

Las de agua fueron obtenidas subsuperficialmente en botellas de vidrio lavadas con solventes libres de residuos de plaguicidas; se remitieron al laboratorio y se procesaron dentro de las 6 hs.

El material suspendido se obtiene en el laboratorio por filtrado de un litro de agua natural a través de membranas de fibras de vidrio de 0,45 micras.

Los peces (*Prochilodus lineatus*) fueron capturados con redes en el cauce principal del río Paraná a la altura del túnel Subfluvial Uranga-Silvestre Begnis (Fig. 1, Punto 2) y en la zona centro-sur de la laguna Setúbal, paraje denominado "Puente Viejo" (Punto 1). De cada ejemplar se extrajo el panículo graso dorsal ( $\pm 50g$ ), que se envolvió en papel de aluminio previamente lavado con solvente calidad plaguicida, rotulado y enfriado a -20°C dentro de las 6hs.

Los ejemplares del río Paraná presentaron pesos promedios que oscilaron entre 1.999 y 2.650g ( $X = 1.956g$ ) y longitudes promedios entre 39,20 y 55,75 cm ( $X = 47,47$  cm) y para la laguna Setúbal 1.107 y 2.000 g ( $X = 1.635g$ ) y 38,75 y 50,00 cm ( $X = 44,49$  cm) (Cuadro 2).

Las condiciones del material de vidrio y calidad de reactivos utilizados son los descriptos en trabajos anteriores (Lenardón *et al.*, 1984, 1987).

Las soluciones estándares de insecticidas, son provistas por la Environmental Protection Agency (EPA) y por el Servicio Nacional de Sanidad Animal (SENASA), bajo supervisión de FAO.

Se realizaron chequeos interlaboratoriales utilizando muestras de grasa fortificada con concentraciones incógnitas de insecticidas, provistas por SENASA y FAO. Se relevaron los siguientes insecticidas: heptacloro+heptacloro epoxi, alfa y gamma clordano, dieldrin, dde+ddt.

El análisis de agua se realizó como se indica en trabajo previo de los autores (Lenardón *et al.*, 1984 y 1987), basado en una extracción líquido-líquido de un litro de agua filtrada, utilizando como solvente una mezcla de hexano-cloruro de metileno.

El material suspendido, se extrajo del filtro mediante agitación con acetona y hexano por tres veces, se lavó con agua destilada el extracto orgánico, se concentró a 5 ml y se procedió a su limpieza en columna cromatográfica, utilizando como adsorbente  $Al_2O_3$  desactivada (9%) y solventes de polaridad creciente.

Los extractos obtenidos del agua y del material suspendido (previa limpieza), fueron concentrados a 10 ml por medio de concentradores Kuderna Danish y analizados por cromatografía gaseosa.

Las muestras de tejido graso fueron desmenuzadas, colocadas en embudo con papel de filtro Whatman N°

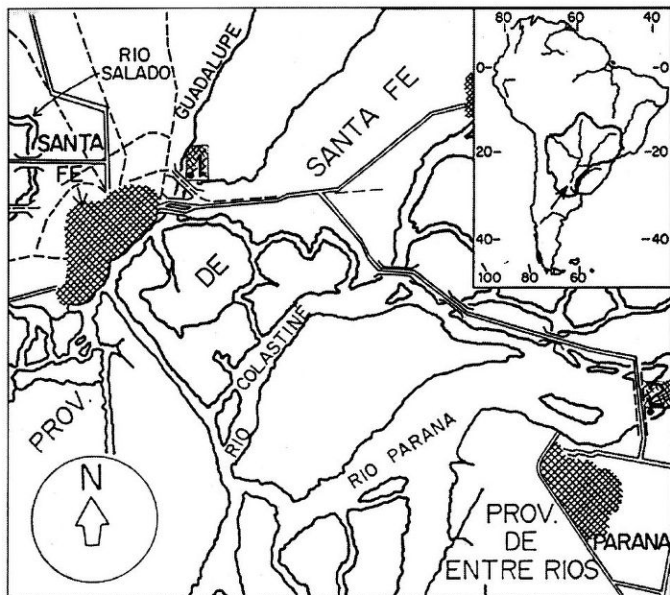


Figura 1

Lugares de muestreo. Laguna Setúbal (1), Río Paraná (2).

1 y fundidas en estufa a 50°C, luego extraídas con etanol, éter etílico y éter de petróleo. La separación de los plaguicidas se efectuó de acuerdo a la técnica de la Food Safety and Control Service, basada en una separación en columna de alúmina neutra y la extracción de las sustancias organocloradas eluyendo con éter de petróleo (FAO, 1978). El contenido graso se determinó gravimétricamente. Se utilizó un cromatógrafo gaseoso VARIAN 3100 con procesador de datos, equipado con detector de captura electrónica ( $Ni^{63}$ ), columnas Megabore DB 608 y DB5 gas carrier  $N_2$  (6 ml/min.) y temperatura de detector y columna 230 y 210 °C, respectivamente. Los porcentajes de recuperación y límites de detección de los insecticidas estudiados, han sido consignados en trabajos anteriores y revalidados en forma continua (Lenardón, *et al.* 1984 y 1987). Los valores obtenidos fueron corregidos por las recuperaciones determinadas en la extracción. Tests preli-

minares demostraron la ausencia de compuestos Bifenilos Policlorados (PCB's) que pueden interferir en la lectura cromatográfica (Evans, *et al.* 1991).

## RESULTADOS

Las temperaturas de los cuerpos de agua estudiados, variaron en un amplio rango, de 12 a 30° C en el período considerado. El pH no presentó oscilaciones relevantes y la conductividad resultó más alta en la Laguna Setúbal que en el río Paraná (Cuadro 1). Se determinaron los promedios estacionales de caudal y material suspendido en el cauce principal del río Paraná y de material suspendido en la laguna Setúbal. El máximo de caudal se registró en otoño y el mínimo en primavera, siendo el promedio de 16.364 m<sup>3</sup>/s. La cantidad de material suspendido guardó una estrecha



**Cuadro 1**

Valores medios de parámetros característicos de los cuerpos de agua (n=3)

Laguna Setúbal	Verano	Otoño	Invierno	Primavera
Temperatura (°C)	31±2,5	12±3,5	12±2	30±1,5
pH	7,5±0,1	8,03±0,15	8,00±0,12	7,6±0,15
Conductividad (µS/cm)	465±8	500±15	450±25	470±5
Material suspendido (mg/l)	0,011±0,001	0,030±0,001	0,036±0,001	0,0225±0,001
Río Paraná				
Temperatura (°C)	25±2	17±1,5	17±0,8	23±1,4
pH	7,20±0,06	7,26±0,04	7,20±0,2	7,60±0,15
Conductividad (µS/cm)	64±2,6	65±12	60±7	62±15
Material suspendido (mg/l)	0,050±0,005	0,074±0,011	0,043±0,010	0,041±0,006
Caudal (m <sup>3</sup> /seg)	15,3±785	21,4±8087	14,6±4500	14,2±2951

**Cuadro 2**

Características de los peces analizados. Valores medios para n=3

Laguna Setúbal	Verano	Otoño	Invierno	Primavera
Peso (kg)	2,000±230	1,624±122	1,107±188	1,809±115
Largo (cm)	50,00±14,8	38,75±9,6	38,98±6,1	45,25±8,1
Río Paraná				
Peso (kg)	2,650±410	2,173±396	1,999±6,16	2,000±8,1
Largo (cm)	44,50±1,8	39,20±4,55	55,75±17,91	44,25±7,81

relación con los caudales, considerando el "lag" de 12 días que presenta esta variable, establecido anteriormente (Lenardón, 1981).

Los ejemplares de mayor tamaño y peso se capturaron en verano, siendo definidos por Cordiviola de Yuan, 1971, como adultos para el Paraná medio.

En ambos puntos de muestreo se detectaron valores estacionales elevados de heptacloro + heptacloro epoxi, alfa y gamma clordano y en el río Paraná, dde+ddt (Cuadro 3).

En la laguna Setúbal, los máximos en agua y material suspendido se registraron durante el verano-otoño, mientras que en peces, en invierno.

En el cauce principal del río Paraná, los máximos para agua repiten el esquema de la laguna, mientras que para material suspendido los máximos se presentaron en invierno y primavera y en peces en otoño.

Para cada punto de muestreo y en las distintas estaciones climáticas se realizaron 3 réplicas de los parámetros especificados en Cuadro 1 y 2 (n = 3).

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los máximos obtenidos de la laguna Setúbal, se puede considerar que existe una relación directa de entrada de insecticida en épocas de fumigación al cuerpo de agua y adsorción de los mismos por los peces.

Si bien los plaguicidas llegan en la misma época a los cauces estudiados, en el río Paraná se hace evidente la influencia del caudal. Los procesos de adsorción se realizan con mayor dificultad dado que los tiempos de contacto son menores, siendo incorporados por el pez con un período de "lag" de 3-5 meses.



Por los resultados obtenidos se concluye que las épocas de mayor contaminación del agua para ambos lugares resultaron, verano y otoño.

Del material suspendido, intermediario importante entre el agua y los peces, los máximos se presentaron desfasados para la Setúbal (verano, otoño) con relación al Paraná (invierno y primavera).

Las situaciones más comprometidas para *P. lineatus* en el río Paraná medio, se dieron en otoño e invierno, con baja densidad de población de peces y altas concentraciones de plaguicidas, revirtiéndose la situación durante primavera y verano.

Los datos obtenidos indican una reducción importante de plaguicidas disueltos ( $2,05 \text{ ng.l}^{-1}$ ) y adsorbidos ( $147,10 \text{ ng.g}^{-1}$ ) con referencia a los hallados anteriormente (Lenardón *et al.*, 1984 y 1987), siendo superiores a los del Uruguay y en general en todos los otros ríos del mundo (Angelini y Seigneur, 1992).

De acuerdo a los valores guías límites fijados por la Ley Nacional N° 24051 que establece la calidad del agua para el desarrollo de la vida acuática, se puede concluir que, en verano-otoño y en agua superficial los valores obtenidos se encuentran por encima de la norma.

## REFERENCIAS

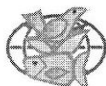
- Angelini, N. y G. Seigneur, 1992.** Investigación de residuo de sustancias organocloradas en peces del río Uruguay. *CARU. Serie Técnico-Científica*, 1:36-42.
- Bonetto, A.; E. Cordiviola de Yuan y C. Pignalberi, 1970.** Nuevos datos sobre poblaciones de peces en ambientes lentíficos permanentes del Paraná Medio. *Physis* 30 (80):141-154.
- Cordiviola de Yuan, E. 1971.** Crecimiento de peces del Paraná Medio: I Sábalo, Pisces, Tetragonopteridae. *Physis* 30 (81):483-504.
- Donalson, E. 1990.** Reproductive indice as measure of the effects of environmental stressor in fish. *Amer. Fish. Soc. Symp.* 8:109-122.
- Evans M.; G. Noguchi y C. Rice, 1991.** The bioconcentration of PCB's, Toxaphene and ddt compounds in Lake Michigan offshore food web. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 20:87-93.

**Cuadro 3**

Valores promedios de insecticidas detectados en las diferentes muestras analizadas.

1- Laguna Setúbal / 2- Río Paraná / nd: no detectado

	Verano		Otoño		Invierno		Primavera	
<b>Agua superficial (ng/l)</b>								
Hep.+hep.epoxi	1	2	1	2	1	2	1	2
Hep.+hep.epoxi	3,3±0,8	3±0,06	n.d.	0,3±0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Clordano(α+γ)	1±0,57	0,6±0,32	0,15±0,03	1±0,6	n.d.	n.d.	1±0,4	n.d.
Dieldrin	0,6±0,17	0,3±0,12	0,5±0,28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dde + ddt	n.d.	n.d.	1,6±1,4	1±0,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Material suspendido (ng/g)</b>								
Hep.+hep.epoxi	161±64	4±1,7	n.d.	105±27	n.d.	281±111	1±0,7	7±2,9
Clordano(α+γ)	292±51	n.d.	295±18	n.d.	n.d.	559±139	2,3±1,9	179±54
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dde + ddt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	36±16
<b>Tejido adiposo de <i>Pseudorasbora parva</i> (mg/kg de grasa)</b>								
Hep.+hep.epoxi	n.d.	n.d.	n.d.	63,7±10	4,5±1,3	4±1,5	n.d.	n.d.
Clordano(α+γ)	1,5±0,4	6,5±1,20	n.d.	310,1±10,3	130±16	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dde + ddt	8,5±2,7	n.d.	n.d.	65±21,6	34±12	1±0,5	n.d.	n.d.



- FAO, 1978. Alumina column for the determination of chlorinated hydrocarbons in fatty foods. *Food Safety and Inspections Service*. 42-43.
- Hutson H.D y T.R. Roberts, 1990. Environmental fate of pesticides. 7. Progress in pesticides. Biochemistry and toxicology. *John Wiley & Sons*. 286pp.
- Lenardón, A.; 1981. Análisis por computadora de datos hidroquímicos secuenciales Su aplicación para el Río Paraná Medio. *Rev. Asoc. Cien. Nat. Litoral* 12: 96-110.
- Lenardón, A.; M.I. Maitre de Hevia y P. Depetris, 1984. Organochlorine and organophosphorous pesticides in the Paraná River. *Sci. Total Environ.* 34: 280-289.
- Lenardón, A.; M.I.Maitre y J. Fuse, 1987. Pesticidas organoclorados y organofosforados en el Río Paraná. *Cienc. Tecnol. Agua* 1 (2): 14-20.
- Lowe-McConnell, R.H. 1987. Ecological studies in tropical fish communities. Cambridge Tropical Biology Series. *Cambridge Univ. Press*, 382 pp.
- República Argentina. Ley Nacional de la R.A N° 24051-Abril 1993. Reglamentación Decreto 831. Residuos peligrosos. Generación, transporte y tratamiento. Nivel guía de calidad de agua para protección de la vida acuática. Agua dulce superficial.
- Schmitt, Ch.; J. Zajicek y M. Ribick 1980-81. National Pesticide Monitoring Program Residues of Organochlorine Chemicals in Freshwater Fish. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 14: 225-260.

Recibido/Received/: 23 mayo 1997.

Aceptado/Accepted/: 7 junio 1999.

*Nómina de árbitros consultados. Período 17.10.97 al 01.03.99.*

Argentina: Axel Bachmann; José Bechara; Adolfo H. Beltzer; Jorge Calvo; Sandra Cazziani; Víctor Conzonno; Berta Cosseau; María Ofelia García de Emiliani; Alejandro Giraudo; Irina Izaguirre; Hugo López; Jorge Marcovecchio; Roberto Menni; Amalia Miquelarena; Margarita Ostrowsky de Nuñez; Olga B. Oliveros; Rafael Sabattini; Estela Alabarce; M. J. Parma de Croux; Víctor Cussac; Rubén Barquez; R. Miguel Di Siervi; Federico Emiliani; Beyruth Zuleika; G. Scrocchi; Néstor Basso; Rafael Lajmanovich; Esteban Alessandria; Carlos Prósperi; Marcelo Cabido; Hugo Cordo; Juan Morrone; Luis De Santis; Edgardo Tremouilles; Jorge Calvo; R.A. Ojeda; Alejandro Vila; Patricia Folgarait; Beatriz Rosso de Ferradás; Rubén Freije; Clyde Cabezali; Otto Wohler; Elena Ancibor; Hetty B. de Pomar; Mónica Díaz; Néstor Landoni; María Foggetta; Andrés Boltovskoy; Zulma A. de Castellanos.

Brasil: Angelo Agostinho; Gilberto Righi; Lionel Goncalves; Flavio Silva; Harold Fowler; Anna E. A. de M. Vazzoler; Gilberto Pavanelli.

Chile: Eduardo De La Hoz; Oscar Parra.

España: Fernando Hiraldo; Julia Toja; María Paz Martín Mateo; Rocío Benítez Rodríguez.