

# Límite de sensibilidad de CLAR de la determinación de residuos de insecticidas organoclorados en suelos calizos. Comparación con CG.

POR

M. A. CAMARA; A. BARBA;  
L. GALINDO y S. NAVARRO

## RESUMEN

Se establecen y comparan los límites de sensibilidad de CLAR y CG, en la determinación, en suelos calizos, de residuos de diversos insecticidas organoclorados. Se deduce que el empleo de CLAR es apropiado en el caso de Aldrin, Heptacloro, DDT, Endosulfan, Endrin y Dieldrin y de gran utilidad para dictaminar rápidamente el grado de contaminación de estos suelos por los citados insecticidas.

HPLC SENSIBILITY BOUNDS IN THE DETERMINATION OF ORGANOCHLORINATED INSECTICIDES RESIDUES IN CALCAREOUS SOILS. COMPARISON WITH GC.

## SUMMARY

The HPLC and GC sensibility bounds are established and compared, in the determination, in calcareous soils, of residues of different insecticides organochlorinated. It is deduced the suitability of HPLC in the case of Aldrin, Heptachlor, DDT, Endosulfan, Endrin and Dieldrin, and too, for the guide detection of the contamination grade of these soils for the above mentioned insecticides.



## INTRODUCCION

El Campo de Cartagena es una de las zonas con mayor potencial agrícola de la Región de Murcia, ya que junto a su gran extensión (135.000 hectáreas) posee unas condiciones climáticas muy favorables para el desarrollo de diversos cultivos. Sin embargo, hasta la actualidad, la forma de cultivo primordial ha sido el rotativo, con alternancia de cultivos. Dicha alternancia ha requerido la utilización, tanto en plantas como en suelos, de notables cantidades de insecticidas organoclorados, para combatir las abundantes y variadas plagas que afectaban el normal desarrollo de los cultivos. Este hecho puede causar problemas a los nuevos cultivos por acumulación de estos productos en el suelo (1, 2) e incluso a los animales y al hombre como eslabón final de la cadena trófica (3, 4).

Por ello, hemos estudiado la utilización de la cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) en el análisis de residuos de estos compuestos en los suelos de una zona representativa del Campo de Cartagena, fundamentalmente calizos, con el fin de conocer si esta técnica cromatográfica es adecuada para dictaminar el grado de contaminación de un suelo agrícola de este tipo, con bajo contenido en materia orgánica.

El estudio de la validez de aplicación de CLAR se ha realizado mediante el cálculo de los límites de sensibilidad del método y su comparación con los obtenidos al utilizar cromatografía de gases (CG).

## MATERIAL Y METODOS

Los suelos utilizados en la experiencia se encuentran situados en una zona característica del Campo de Cartagena (la superficie comprendida dentro del cuadrilátero formado por las poblaciones de: Balsicas, San Javier, Los Alcázares y Pozo Estrecho). Son fundamentalmente del tipo pardo calizos profundos, con yerma de costra caliza; existen escasas áreas menores de tierras pardo-calizas en valle coluvial, tierras pardas superficiales mesotróficas sobre esquistos de silicatos y litosuelos silíceos con tierra parda superficial. La proporción de arcillas es relativamente baja, destacando en su composición fundamentalmente el tipo ilita, con abundancia de microilitas y sepiolitas. El porcentaje de materia orgánica oscila entre el 0,8 y el 2 % (5).

Como procedimiento de extracción de los insecticidas estudiados se ha utilizado la homogeneización de la muestra de suelo con éter de petróleo/acetona y éter etílico durante un tiempo de 25 minutos (6).

Las condiciones analíticas han sido:

1. *Cromatografía líquida de alta resolución.*—Se ha utilizado un cromatógrafo de alta presión Perkin Elmer, mod. 601, equipado con columnas de acero de 25 cm de longitud y 2 mm de diámetro interno, empaquetadas con las fases estacionarias AminoSil X-I y CianoSil X-I. El eluyente, n-hexano a un flujo de 3 ml/min, a una temperatura de 40° C y detector espectrofotométrico UV/VIS, a 220 nm (7).

2. *Cromatografía de gases.*—Se ha usado un cromatógrafo de gases Perkin Elmer, mod. 900, equipado con columnas de vidrio de 1,8 m de longitud y 2 mm de diámetro interno, empaquetadas con las fases DC-200 al 10 % sobre Chromosorb P AW 80-100 mallas y OV-17 al 1,5% + QF-1 al 1,95 % sobre Chromosorb W HP 80-100 mallas. Como gas portador se utilizó nitrógeno a un flujo de 54 ml/min, a una temperatura de columna de 190° C y detector de captura de electrones con fuente de níquel 63 (8).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Como paso previo a la determinación de los límites de sensibilidad del método analítico que se propone estudiar se han establecido los límites de detección para cada uno de los insecticidas estudiados en ambas técnicas (Aldrin, Heptacloro, HCH, DDT, Endosulfán, Endrin y Dieldrin).

En la tabla I se exponen los valores de los límites de detección encontrados, en las condiciones analíticas citadas.

TABLA I

LIMITES DE DETECCION DE LOS INSECTICIDAS ESTUDIADOS EN AMBAS TECNICAS CROMATOGRAFICAS (valores en ng)

Insecticida	CLAR		CG	
	I	II	III	IV
Lindano ... ..	—	—	0,005	0,005
$\alpha$ -HCH ... ..	—	—	0,005	0,005
Aldrin ... ..	5	5	0,010	0,010
Heptacloro ... ..	5	5	0,010	0,010
o,p'-DDT ... ..	5*	5*	0,200	0,300
p,p'-DDT ... ..	—	—	0,100	0,200
Endosulfán ... ..	10	1000	0,100	0,200
Endrin ... ..	10	1000	0,060	0,200
Dieldrin ... ..	10	1000	0,060	0,200

\* Expresado como suma de isómeros o,p' + p,p'.

- I. AminoSil X-1.
- II. AminoSil X-I + CianoSil X-I.
- III. DC-200.
- IV. OV-17 + QF-1.

Como se puede observar, existe una gran diferencia entre los límites encontrados en CLAR y en CG, aunque esto no es debido a la naturaleza de ambas técnicas, sino al distinto sistema de detección utilizado. En el caso de la cromatografía de gases se ha empleado un detector de alta sensibilidad y específico para sustancias electroafines; mientras que en cromatografía líquida se usa un detector de carácter universal y no específico. Por ello, no se han podido detectar los distintos isómeros del HCH a nivel de residuos, debido a su baja respuesta cuando se cuantifica por espectrofotometría (7).

El límite de sensibilidad del método analítico se ha calculado a partir del límite de detección en las condiciones operatorias fijadas, teniendo en cuenta la cantidad de muestra y volúmenes utilizados (9). Este valor se expresa como la cantidad mínima detectable con exactitud y certeza y se mide en miligramos de insecticida por kilogramo de muestra analizada, según la fórmula:

$$L S_t = \frac{V_e \cdot D}{I \cdot M} \text{ (mg/kg)}$$

donde:  $V_e$  = volumen del extracto (ml).

$D$  = límite de detección (ng).

$I$  = volumen de inyección ( $\mu$ l).

$M$  = cantidad de muestra (g).

En la tabla II se relacionan los valores de los límites de sensibilidad teóricos, calculados para cada uno de los insecticidas estudiados, y en la tabla III los límites de sensibilidad reales.

TABLA II  
LÍMITES DE SENSIBILIDAD TEORICOS DEL METODO ANALITICO,  
UTILIZANDO CLAR Y CG (mg/kg)

Insecticida	CLAR		CG	
	I	II	III	IV
Lindano ... ..	—	—	0,002	0,002
$\alpha$ -HCH ... ..	—	—	0,002	0,002
Aldrin ... ..	0,006	0,006	0,004	0,004
Heptacloro ... ..	0,006	0,006	0,004	0,004
<i>o,p'</i> -DDT ... ..	0,006 *	0,006 *	0,008	0,012
<i>p,p'</i> -DDT ... ..	—	—	0,004	0,008
Endosulfán ... ..	0,013	1,300	0,004	0,008
Endrin ... ..	0,013	1,300	0,002	0,008
Dieldrin ... ..	0,013	1,300	0,002	0,008

\* Expresado como suma de isómeros *o,p'* + *p,p'*.

I. AminoSil X-I.

II. AminoSil X-I + CianoSil X-I.

III. DC-200.

IV. OV-17 + QF-1.

TABLA III

LIMITES DE SENSIBILIDAD REALES DEL METODO ANALITICO, UTILIZANDO CLAR Y CG (mg/kg)

Insecticida	CLAR		CG	
	I	II	III	IV
Lindano	—	—	0,0018	0,0018
$\alpha$ -HCH	—	—	0,0018	0,0018
Aldrin	0,0054	0,0054	0,0036	0,0036
Heptacloro	0,0054	0,0054	0,0036	0,0036
o,p'-DDT	0,0051 *	0,0051 *	0,0068	0,0100
p,p'-DDT	—	—	0,0034	0,0068
Endosulfán	0,0011	1,1000	0,0034	0,0068
Endrin	0,0011	1,1000	0,0017	0,0068
Dieldrin	0,0011	1,1000	0,0017	0,0068

\* Expresado como suma de isómeros o,p' + p,p'.

- I. AminoSil X-I.
- II. AminoSil X-I + CianoSil X-I.
- III. DC-200.
- IV. OV-17 + QF-1.

Actualmente, la legislación sobre residuos de plaguicidas en productos vegetales destinados al consumo humano o animal permite para los insecticidas organoclorados las siguientes tolerancias (O. M. núm. 7.254, «BOE» de 12-3-79):

- a) Endosulfán | 0,2 ppm en zanahorias  
| 0,5 » en frutas y otras hortalizas
- b) Lindano | 0,1 ppm en zanahorias  
| 1,5 » en frutas y otras hortalizas  
| 2,0 » en hortalizas de hoja comestible
- c) DDT | 0 (No se tomarán en cuenta residuos inferiores a 0,01 ppm; excepto en el caso de DDT que será a partir de 0,1 ppm).
- Heptacloro
- Aldrin
- Dieldrin
- HCH
- Endrin

Según se deduce de gran número de investigaciones para que en los productos vegetales se superen estas cantidades, por absorción de estos compuestos del suelo por vía radicular, sería necesario que se dieran en él concentraciones elevadas de cada uno de ellos. En la tabla IV se exponen los rangos encontrados en distintos tipos de suelos y sus cultivos, una vez seleccionados como más representativos aquellos que en los vegetales superan las tolerancias permitidas por la legislación vigente.



TABLA IV

## ABSORCION DE INSECTICIDAS DEL SUELO POR LAS PLANTAS

Insecticida	Residuos en suelos *		Residuos en planta *		Factor de dilución ≠		Factor de concentración ≠		Autores
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
DDT ... ..	0,57	24,80	0,042	3,17	0,036	0,128			(10, 11, 12)
Heptaclo-ro ...	0,40	9,74	0,024	0,98	0,016	0,737	1,75	2,86	(13, 14, 15)
Aldrin ... ..	0,48	2,30	0,010	15,50	0,001	0,396	6,00	22,39	(16, 17, 18)
Dieldrin ... ..	0,48	28,39	0,020	55,43	0,005	0,286	11,13	13,45	(1, 2, 19)
Endrin ... ..		1,90		0,04		0,002			(20, 21)
HCH ... ..	0,10	3,00	0,020	82,60	0,207	0,894	36,94	113,23	(22, 23)

\* Valores expresados en ppm.

≠ Factor de dilución o concentración = cantidad muestra/cantidad producto.

Excepto en el caso del HCH, sólo se superan los límites establecidos de residuos en cultivos a partir de concentraciones de aproximadamente 0,4-0,5 ppm en el suelo.

Tomando como base los datos expuestos, consideramos que, en general, puede establecerse el valor de 0,4 ppm, como concentración a partir de la cual la contaminación de un suelo por estos insecticidas puede afectar a los cultivos que en él se desarrollan; es decir, que el suelo puede considerarse «altamente contaminado» cuando en él la concentración del insecticida supere la citada cifra. No obstante, en caso de encontrar rangos comprendidos entre 0,1 y 0,4 ppm, sería conveniente efectuar estudios más profundos sobre la capacidad de absorción de estos compuestos por el cultivo.

Por todo lo anterior, y a la vista de los resultados obtenidos en los límites de sensibilidad del método analítico, podemos hacer las siguientes consideraciones:

1. La cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta es una técnica que puede utilizarse en el dictamen del grado de contaminación de un suelo agrícola; ya que las ventajas que presenta en cuanto a versatilidad y rapidez puede ser de gran utilidad en muestreos generales y rápidos de suelos cultivados.

2. Los insecticidas HCH y Lindano no pueden determinarse a nivel de residuos en cromatografía líquida, dados los elevados límites de detección de ambos. En este caso se hace imprescindible el empleo de la cromatografía gaseosa.

3. Dados los límites de sensibilidad alcanzados en CG, será necesario el empleo de esta técnica, cuando interese establecer valores absolutos, a niveles muy bajos, de determinados insecticidas.

## BIBLIOGRAFIA

1. HARRIS, C. R., y SANS, W. W. (1967), «Absorption of organochlorine insecticides residues from agricultural soils by root crops», *J. Agr. Food Chem.*, 15, 86.
2. VOERMAN, S., y BESENER, A. F. (1975), «Persistence of Dieldrin, Lindane and DDT in a high sandy soil and their uptake by grass», *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 13, 501.
3. WASSERMAN, H.; TOMATIS, L.; WASSERMAN, D.; DAY, N. E., y DJAVAHERIAN, M. (1974), «Storage of organochlorine insecticides in adipose tissue of ugdans», *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 12, 501.
4. CAMPOS, M., y OLSZYNA-MARZUS, A. E. (1979), «Contamination of human milk with chlorinated pesticides in Guatemala and El Salvador», *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 8, 43.
5. ORTIZ, R. (1975), «Mineralogía y génesis de suelos del Campo de Cartagena». Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
6. MESTRES, R.; PAGNON, M., y DUBOUL-RAZAVET, CHR. (1975), «Etude des residus de pesticides et d'hydrocarbures organochlorés dans les sédiments du plateau continental Languedocien Méditerranée», *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 35, 181.
7. NAVARRO, S.; BARBA, A., y CÁMARA, M. A. (1981), «Determinación de insecticidas por cromatografía líquida de alta resolución (OLAR)», *Anales de la Universidad de Murcia*, XXXVI (1-4), Curso 1977-78, 177.
8. CÁMARA, M. A. (1981), «Residuos de insecticidas organoclorados en suelos. Campo de Cartagena». Tesis Doctoral, Universidad de Murcia.
9. ATMAWIJAYA, S. (1979), «L'amidon de manioc indonesien. Qualité microbiologique et residus de pesticides». Tesis Doctoral, Universidad de Montpellier.
10. ÖNSAGER, J. A.; RUSK, H. W., y BUTLER, L. S. (1970), «Residues of Aldrin, Dieldrin, Chlordane and DDT in soil and sugarbeets», *J. Econ. Entomol.*, 63, 8143.
11. McCASKILL, W. R.; PHILLIPS, B. H., y THOMAS, C. A. (1970), «Residues of chlorinated hydrocarbons in soybeans seed and surface soils from selected countries of South Carolina», *Pest. Mon. J.*, 4, 42.
12. FRANK, R.; BRAUN, H. E.; MONTGOMERY, K.; BERST, A. H., y LOFTUS, K. (1974), «DDT in watershed draining the tobacco belt of southern Ontario». Procc. Inter. Congres of Pesticides (IUPAC), Helsinki.
13. BRUCE, W. N.; DECKER, G. C., y WILSON, J. G. (1966), «The relationships of the levels of insecticide contamination of crop seeds to the fact content and soil concentration of Aldrin, Heptachlor and their epoxides», *J. Econ. Entomol.*, 59, 179.
14. LICHTENSTEIN, E. P.; FUHREMAN, T. W., y SCHULTZ, K. R. (1968), «Use of carbon to reduce the uptake of insecticides soil residues», *J. Agr. Food Chem.*, 13, 57.
15. SAND, P. F.; WIERSMA, G. B., y LANDRY, J. L. (1972), «Pesticide residues in sweet potatoes and soil», *Pest. Mon. J.*, 5, 342.





16. HURTHIG, H., y HARRIS, C. R. (1966), «Nature and sources of pollution by pesticides». Conf. on Pol. and our Environ, Montreal.
17. HARRIS, C. R.; CHAPMAN, R. A., y MILES, J. R. (1977), «Insecticides residues in soils of fifteen farms in southwestern Ontario, 1964-74», *J. Environ. Sci. Health*, 12, 163.
18. JOIA, B. S.; CHAWALA, R. P., y KALRA, R. L. (1977), «Residues of soil-applied Aldrin, Heptachlor and BHC in groundnut», *J. Res.*, XV, 49.
19. HARRIS, C. R., y SANS, W. W. (1969), «Absorption of organochlorine insecticides residues from agricultural soils by crops for animal feed», *Pest. Mon. J.*, 3, 182.
20. SAHA, J. G.; CRAIG, C. H., y JANZEN, W. R. (1968), «Organochlorine residues in agricultural soil and legumes crops in N.E. Saskatchewan», *J. Agr. Food Chem.*, 10, 617.
21. PAGNON, M. (1977), «Etude de la pollution des sediments du plateau continental languedocien par les micropolluants halogenés». Tesis Doctoral, Universidad de Montpellier I.
22. LICHTENSTEIN, E. P. (1973), «Environmental factors affecting penetration and translocation of insecticides into crops», *Qual. Plant Mat. Veg.*, 23, 113.
23. JOIA, B. S.; CHAWALA, R. P., y KALRA, R. L. (1978), «Residues of DDT and HCH in wheat in Punjab», *India J. Ecol.*, 5, 120.

