Persistencia de carbofuran en un molisol con diferentes usos

Carbofuran persistence in a molisol with different uses

Alicia E. CASTILLO [1], Martha J. SUBOVSKY[1], Angela A. SOSA LÓPEZ[1] y Gilvanda S. NUNES[2]

[1]Cátedra de Química Orgánica y Biológica, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional del Nordeste. Sgto Cabral 2131. 3400 Corrientes, Argentina y [2] Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão. São Luís, Maranhão, Brasil. E-mail: castillo@agr.unne.edu.ar ✉ Autor para correspondencia

Recibido: 28/11/2006 Fin de primer arbitraje: 01/03/2007 Primera revisión recibida: 11/04/2007
Fin de segundo arbitraje: 25/05/2007 Segunda revisión recibida: 31/05/2007 Aceptado: 13/06/2007

RESUMEN

Con el propósito de evaluar la persistencia de carbofuran, se realizó un estudio en columnas a las que se agregó 66 mg L^{-1} de carbofuran a un molisol de Chaco (Argentina), con distintos usos y a dos profundidades, T_1 = Cultivo hortícola, (0 - 20 cm), T_2 = Cultivo hortícola (20 - 40 cm), T_3 = Pastizal (0 - 20 cm) y T_4 = Pastizal (20 - 40 cm). Los muestreos se hicieron a los 0, 7, 30 y 60 días de aplicado el producto y los residuos de carbofuran de las muestras se extrajeron con acetato de etilo. Este se evaporó a sequedad y diluyó con metanol para su posterior análisis por HPLC. Se encontraron diferencias significativas entre todos los tratamientos y las regresiones encontradas fueron: T_1: R^2 = 0,3027; T_2: R^2 = 0,2071; T_3: R^2 = 0,4229 y T_4: R^2 = 0,708, observándose persistencia en todos los tratamientos en los días en que se extrajeron las muestras, siendo mayor en los que poseían un mayor tenor de materia orgánica. Estos resultados de persistencia podrían representar un riesgo potencial de contaminación tanto para los productos del cultivo como para las napas cercanas a la superficie.

Palabras clave: Carbofuran, suelo con distintos usos, estudio de persistencia

ABSTRACT

The aim of this was to evaluate the carbofuran residuality in a Molisol from Chaco (Argentina) under different conditions of use. Intensive agriculture (T_1, T_2) and without use since 23 years ago (T_3 y T_4). Significant differences were found between treatments. After 60 days application, regressions found were T_1: R^2 = 0.3027, T_2: R^2 = 0.2071, T_3: R^2 = 0.4229, T_4: R^2 = 0.708, residuality was found in all treatments at every sampling day, higher level at highest organic matter content. These results could represent a potential contamination risk as well the products as the groundwaters nearest the surface.

Key words: Carbofuran, different uses soils, persistence

INTRODUCCIÓN

La persistencia y absorción de plaguicidas en el suelo u otros medios porosos son reconocidos por ser parte de distintos procesos en el medio ambiente (Wagenet y Rao, 1990), dependiendo estos fenómenos de muchos factores: como actividad microbiana, propiedades físicas y químicas del suelo y las propias características de dicho compuesto. Sin embargo, en el suelo, la adsorción tiene posibilidad de incrementar la degradación cuando se incrementa la persistencia de los plaguicidas dentro de la zona de la pequeñas, aunque a veces suficientes para provocar un problema de contaminación. A causa de la resistencia desarrollada por las plagas, los agricultores tienen tendencia a aumentar las dosis y también las frecuencias de aplicación (Harte *et al*. 1995).

raíz dónde está concentrada la actividad microbiana. El transporte de estas sustancias a través del perfil depende especialmente del contenido de materia orgánica del suelo (*Spliid* et al. *2006)*, pH y de las propiedades termodinámicas del mismo como solubilidad en agua y volatilización y de la presencia de los constituyentes adsortivos del suelo (Williams *et al*., 2002).

Las dosis de aplicación de los plaguicidas pueden ser muy variables pero si son utilizados según las recomendaciones, las pérdidas son en general

Un alto porcentaje de los plaguicidas usados son inhibidores de la acetilcolinesterasa (AchE), el 55% de ellos pertenecen al grupo de los organofosforados, 11% a los carbamatos y el resto a

otros. Estos han sido detectados en muestras ambientales y alimentos. Las consecuencias del uso extensivo de estos materiales, son muchas y de distinta gravedad en especial sobre la salud humana (Castillo *et al*., 2003). El carbofuran es uno de los carbamatos más utilizados, cuando es aplicado al suelo presenta una baja constante de adsorción y moderada vida media (1 a 8 semanas) lo que trae como consecuencia su lavado hacia las napas, según el tipo de suelo (Cogger *et al*., 1998). Su efectividad está relacionada fundamentalmente con la movilidad y persistencia. Estas variables dependen de distintos factores concurrentes: biológicos (Doran, 1980), físicos y químicos (Franzluebbers *et al*., 1999; Hussain *et al*., 1999); los mismos tienen efecto tanto en el suelo, como en la estructura química del compuesto. A pesar de su potencial de movilidad, el carbofuran fue encontrado menos frecuentemente en aguas subterráneas que otros. Estudios afirman que la retención y degradación de ellos están directamente relacionadas con el contenido de materia orgánica del suelo (Cox *et al*., 1997; Singh, 2003).

Si bien en el Nordeste Argentino, el uso de estos plaguicidas es muy común, no existen reportes de estudios en este tema realizados por otros grupos de trabajo. Es frecuente el uso de carbofuran en cultivos propios de la zona, tanto ante el ataque de alguna plaga, así como también, se realizan aplicaciones próximas a la cosecha o a la venta (por ejemplo: tratamientos por la mañana, ventas por la tarde), exponiendo de esta manera a los operarios y consumidores a un contacto directo o indirecto con el carbamato. Ante esta situación y dada la escasa o nula información de los efectos de plaguicidas de este tipo en la región del Nordeste Argentino, el objetivo de este estudio fue evaluar la persistencia de carbofuran en un molisol con diferentes usos.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se realizó en un molisol de la localidad de General San Martín (Chaco, Argentina), Latitud 26º 33’ 06” S y Longitud 59º 20’ 02” O, se seleccionaron dos situaciones de uso (adyacentes una de la otra). En una de ellas se practica agricultura convencional hace 53 años, con rotaciones hortícolas, la otra situación se encuentra en reposo, con pasturas por más de 23 años. Este suelo presenta las siguientes características: drenaje bueno; profundidad efectiva mayor de 100 m; pendiente 0,5%; capacidad de uso I y II, según Soil Taxonomy; contenido promedio de materia orgánica, 1,5% para el sitio de agricultura convencional y 3,0% para el correspondiente al pastizal. Las muestras de suelo se tomaron a dos profundidades de los sitios seleccionados y luego secadas al aire y tamizadas a 2 mm. El ensayo se realizó en invernáculo en columnas de suelo, consistentes en tubos de PVC de 46 mm de diámetro interno y de 200 mm de largo, el extremo inferior se cerró con una triple capa compuesta por: malla de nylon, papel de filtro y malla de nylon. En las mismas se colocaron 300 g del suelo tamizado, algunas características de dicho suelo se detallan más arriba, se saturaron por capilaridad con agua destilada, dejándolas a libre drenaje por 24 h, luego se agregaron 66 mg L^{-1} de carbofuran (dosis equivalente a 5 kg ha^{-1}), adicionando una cantidad conocida de agua destilada. Los tratamientos fueron los siguientes, con cuatro repeticiones:

T_1 = Agricultura Convencional (0 - 20 cm)
T_2 = Agricultura Convencional (20 - 40 cm);
T_3 = Pastizal (0 - 20 cm) y
T_4 = Pastizal (20 - 40 cm).

Las columnas se mantuvieron a capacidad de campo durante el tiempo que duró el ensayo (60 días en total). La extracción de muestras de suelos se efectuó a los 0, 7, 30 y 60 días de aplicado el producto utilizando un pequeño barreno y a distintas profundidades de la columna.

Para su análisis, se tomaron 2 g de suelo a los que se le agregaron 2 mL de acetato de etilo grado-plaguicidas en presencia de sulfato de sodio, luego se agitó, homogeneizó y se centrifugó por unos minutos, de esa manera se separaron las fases sólida y líquida (esta última contenía el carbofuran que fue extraído de la fase sólida). El extracto se evaporó a sequedad para su dilución con metanol. El patrón de carbofuran (grado analítico) fue provisto por Riedel-de-Haën, con una pureza > 95%. Se prepararon soluciones patrón del plaguicida en metanol para la calibración en las siguientes concentraciones: 5,0; 0,5 y 0,1 μg mL^{-1}. La respuesta de detección fue lineal en el rango de las concentraciones elegidas. Los extractos de las distintas muestras fueron objeto de diluciones. Las soluciones de trabajo fueron preparadas diariamente en metanol. Para su determinación se usó un HPLC LKB Biochrom con detección extenso UV (Cambridge, UK) a 210 nm, con columna C18 (12,5 cm * 4 mm Ø i). Condiciones de trabajo: Fase móvil 0,80 mL/min; metanol 60/acetonitrilo 25/agua 15 (v/v); tiempo de retención del carbofuran: 15,2 minutos, bajo estas condiciones

cromatográficas y las diluciones adecuadas, el límite de detección se mantuvo dentro del rango seleccionado. La validación del método se obtuvo mediante repeticiones y reproducibilidad. La primera mediante 10 repeticiones y la segunda en base a las valorizaciones efectuadas por dos analistas. El diseño experimental fue en bloques completamente aleatorizados con tres repeticiones, los resultados fueron analizados por el análisis de varianza y la prueba de diferencia de medias de Tukey ($P \leq 0,05$) utilizándose el programa Statistix for Windows.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las pruebas de recuperación del carbofuran tuvieron un valor del 85%. En el cuadro 1 se detallan los resultados obtenidos en los que se encontraron diferencias significativas. Las correlaciones efectuadas para cada tratamiento representadas en las Figuras 1, 2, 3 y 4 muestran una relación negativa a través del tiempo con respecto a la residualidad, esta puede ser debida tanto a su arrastre en el perfil o bien una degradación del mismo, ya que los valores obtenidos muestran que en cuanto se modifica el contenido de materia orgánica responde a un cambio en una unidad de tiempo.

Los valores encontrados pueden responder a una serie de factores. El hecho de que se haya encontrado persistencia en todos los tratamientos y a lo largo de la experiencia, puede deberse a que el carbofuran tiene una alta solubilidad en agua 351 mg L^{-1} a 25 °C y un bajo coeficiente de adsorción, por lo que es muy móvil a través del perfil (Nicosia *et al*., 1991). Por otra parte, en los tratamientos que disponían de mayor contenido de materia orgánica, se observó una menor persistencia superficial y también una mayor movilidad del carbamato. Respecto a este comportamiento, algunos estudios consideran que a veces el contenido de materia orgánica en suelos de baja adsorción puede ser prometedor para reducir la lixiviación del plaguicidas, aunque también se considera que la misma materia orgánica a veces da como resultado un incremento a la movilidad de los mismos (Graber *et al*., 2001; Worrell *et al*., 2001), debido a que el carbono orgánico disuelto modifica el resultado en la solución del suelo forma complejo con el plaguicida y le sirve como vehículo para el transporte hacia capas más profundas (Singh, 2003). Fogg *et al.*, 2004 afirman que la materia orgánica es un factor determinante en la retención del pesticida, en este estudio eso no queda demostrado en forma evidente, si bien se notan diferencias de residualidad

Cuadro 1. Concentración media de Carbofuran en todos los tratamientos en un Molisol de la localidad de General San Martín, Chaco, Argentina

Muestreo (días)	Tratamientos	Carbofuran (μg mL^{-1})	Significación (0,05%) †
0	T_1	26	a
	T_2	16	b
	T_3	15	b
	T_4	14	b
7	T_1	21	a
	T_2	14	b
	T_3	14	b
	T_4	14	b
30	T_1	18	a
	T_2	12	b
	T_3	11	b
	T_4	10	b
60	T_1	18	a
	T_2	12	b
	T_3	10	b
	T_4	9	b

T_1 = Cultivo hortícola (0 - 20 cm); T_2 = Cultivo hortícola (20 - 40 cm); T_3 = Pastizal (0 - 20 cm) y T_4 = Pastizal (20 - 40 cm).
† Letras iguales indican diferencias no significativas según prueba de Tukey ($P \leq 0,05$)

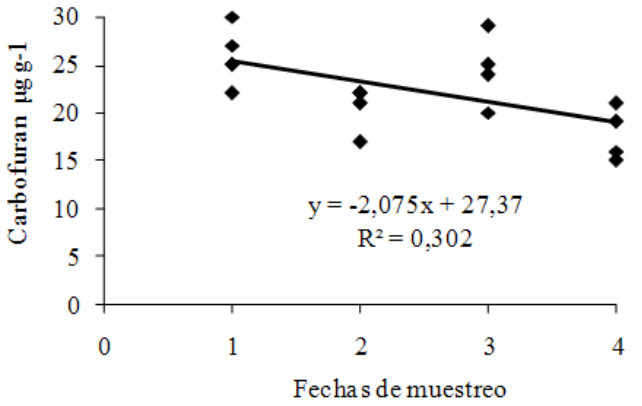


Figura 1. Persistencia de carbofuran en función del tiempo según T_1 = Cultivo hortícola (0 - 20 cm). Fechas 1, 2, 3 y 4 corresponden a 0, 7, 30 y 60 días, respectivamente.

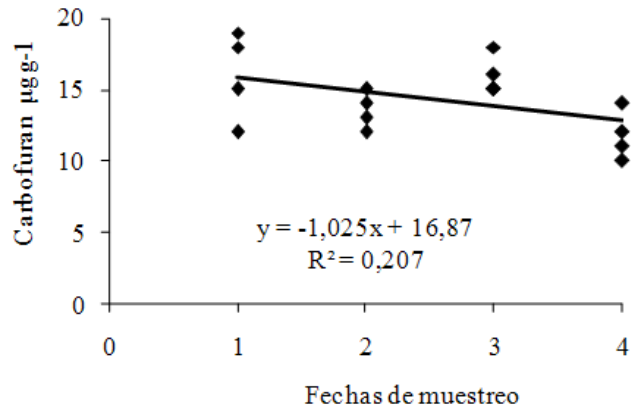


Figura 2. Persistencia de carbofuran en función del tiempo según T_2 = Cultivo hortícola (20 - 40 cm). Fechas 1, 2, 3 y 4 corresponden a 0, 7, 30 y 60 días, respectivamente.

según el contenido de la misma entre tratamientos. Pero se debe observar que los niveles encontrados han sido mínimos, respecto a lo aplicado inicialmente (Cuadro 1).

CONCLUSIONES

1. Se obtuvo residualidad en todos los tratamientos en los diferentes días de muestreo.

2. Se observó mayor residualidad en suelos con mayor tenor de materia orgánica.

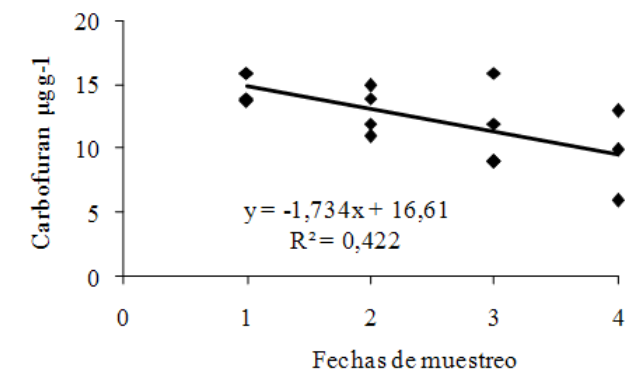


Figura 3. Persistencia de carbofuran en función del tiempo según T_3 = Pastizal (0 - 20 cm). Fechas 1, 2, 3 y 4 corresponden a 0, 7, 30 y 60 días, respectivamente.

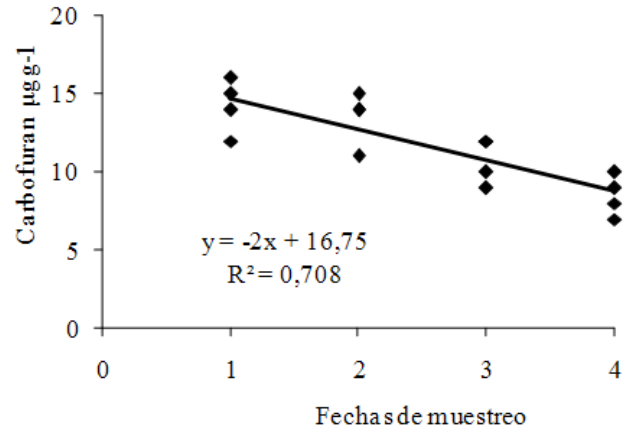


Figura 4. Persistencia de carbofuran en función del tiempo según T_4 = Pastizal (20 - 40 cm). Fechas 1, 2, 3 y 4 corresponden a 0, 7, 30 y 60 días, respectivamente).

LITERATURA CITADA

Castillo A. E.; J. Rojas; R. Monteros Solito; I. Nardelli y G. Guasch. 2003. Métodos para determinar Carbofuran (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il metilcarbamato). Agrotecnia (Argentina) 10: 15-20.

Cogger C. G.; J. D. Stark; L. W. Bristow; L. W. Getzin and M. Montgomery. 1998. Transport and persistence of pesticides in alluvial soils: II. Carbofuran. Journal of Environmental Quality 27: 551-556.

Cox L.; R, Celis; M. C. Hermosin; A. Becker and J. Cornejo. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. Agriculture, Ecosystems and Environment 56: 151-161.

Doran J. W. 1980. Soil microbial and biochemical changes associated with reduced tillage. Soil Science Society of America Journal 44: 765-771.

Fogg P.; A. B. A. Boxall; A. Walker and A. A. Jukes. 2004. Degradation and Leaching Potential of Pesticides in biobed systems. Pest Manag. Sci. 60: 645-654

Franzluebbers A. J.; G. W. Langdale and H. H. Schomberg. 1999. Soil Carbon, Nitrogen, and aggregation in response to type and frequency of tilage. Soil Science Society of America Journal 63: 349-355.

Graber E. R.; I. Dror; F. C. Bercovich and M. Rosner. 2001. Enhanced transport of pesticides in a field trial treated with sewage sludge. Chemosphere 44: 805-811.

Harte, J.; C. Holdren, R. Schneider y C. Shirley. 1995. Guía de las sustancias contaminantes: El libro de los tóxicos de la A a la Z. Editorial Grijalbo. México. DF. p. 150-181.

Hussain I.; K. R. Olson and S. A. Ebelkhar. 1999. Long-term tillage effects on soil chemical properties and organic matter fractions. Soil Science Society of America Journal 63: 1335-1341.

Nicosia S.; C. Carr; D. A. Gonzalez and M. K. Orr. 1991. Off-field movement and dissipation of soil-incorporated Carbofuran from three commercial rice fields. Journal of Environmental Quality 20: 532-539.

Singh N. 2003. Organic manure and urea effect on metolachlor transport trough packed columns. Journal of Environmental Quality 32: 1743-1749.

Spliid N. H.; A. Helweg and K. Heinrichson. 2006. Leaching and degration of 21 pesticides in a full-scale model biobed. Chemosphere 65: 2223-2232.

Wagenet R. J. and P. S. C. Rao. 1990. Modeling pesticide fate in soils. In H.H. Chen(Ed) Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. SSSA Book Ser. 2. SSSA, Madison, W.I.

Williams C. F.; J. Letey and W. J. Farmer. 2002. Molecular weight of dissolved organic matter-napropamide complex transported through soil columns. Journal of Environmental Quality 31: 619-627.

Worrell F.; M. Fernández-Perez; A. C. Johnson; F. Flores-Cesperedes and E. Gonzalez-Pradas. 2001. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. Journal of Contaminant Hydrology 49: 241-262.