

Evaluación del movimiento de plaguicidas hacia la cuenca del Lago de Tota, Colombia

Resumen

La cuenca del Lago de Tota es una de las principales zonas productoras de cebolla en Colombia. Las prácticas agrícolas convencionales utilizan plaguicidas para combatir las enfermedades que atacan al cultivo, siendo los fungicidas los más usados, pues las condiciones climáticas de páramo (3.015 msnm) favorecen la proliferación de hongos en el suelo y en los cultivos. Con el objetivo de evaluar el movimiento de los plaguicidas al lago de Tota, se tomaron muestras de agua y sólidos sedimentables durante siete meses en algunos canales que recorren la zona y desembocan en el lago. En aguas superficiales se determinó la presencia de malatión, tebuconazol, difenoconazol y clorotalonilo; algunas muestras superaron el límite de cuantificación de la metodología. Por su parte, en las muestras de sólidos sedimentables se encontró malatión y clorotalonilo en concentraciones de 1,90 mg/kg a 4,38 mg/kg y de 0,27 mg/kg a 1,29 mg/kg, respectivamente. Como complemento, se evaluó el movimiento superficial de los fungicidas tebuconazol y difenoconazol en una parcela de escorrentía ubicada en la zona de estudio, encontrando tebuconazol y difenoconazol en forma disuelta a concentraciones de 4800 ng/L y 330 ng/L, respectivamente. Finalmente, se utilizó el *Pesticide Impact Rating Index* (PIRI) para evaluar el riesgo potencial de movilidad de los plaguicidas, encontrando un riesgo entre alto y muy alto de movilidad hacia aguas superficiales; estos resultados concordaron con las evaluaciones experimentales.

Evaluation of pesticides movement towards Tota Lake catchment, Colombia

Abstract

The Tota lake catchment is a major onion-producing area in Colombia. Conventional agricultural practices use pesticides to control diseases that attack the crop, and in onion- production in this area fungicides are most commonly used due to the Paramo weather conditions and its location, 3015 meters above sea level (masl). These factors are conducive to the proliferation of fungi in the soil and in crops. In order to evaluate the movement of pesticides to Lake Tota, water samples and suspended sediments were taken for seven months in several channels that traverse the area and flow into the lake. In surface waters, malathion, tebuconazole, difenoconazole and chlorothalonil were detected and even quantified in some samples. In suspended sediments, malathion was detected at concentrations between 1.90 mg/kg and 4.38 mg/kg, and chlorothalonil ranged from 0.27 mg/kg to 1.29 mg/kg. To determine concentrations of fungicides in surface water closer to the source water samples from a runoff plot located in the study area were monitored for tebuconazole and difenoconazole. In dissolved form, tebuconazole was found at a concentration of 4800 ng/L and difenoconazole at a concentration of 330 ng/L. The Pesticide Impact Rating Index (PIRI) was used to assess the risk of surface water contamination by pesticides commonly used in onion production. Index values indicating high to very high risk of surface water contamination were found. These results agree with the experimental evaluations.

Avaliação de pesticida movimento em direção Tota bacia do Lago, Colombia

Resumo

A bacia do Lake Tota é uma cebola maiores áreas produtoras na Colômbia. Práticas agrícolas convencionais que utilizam pesticidas para controlar as doenças que atacam a cultura, sendo os fungicidas mais utilizados, porque as condições climáticas da saúde (3015 metros acima do nível do mar) são propícias para a proliferação de fungos no solo e nas culturas. A fim de avaliar o movimento de pesticidas no lago de Tota, as amostras de água e de sólidos sedimentáveis de sete meses em alguns canais que atravessam a área e correm para o lago. Na água de superfície foi encontrada malatión, tebuconazol, difenoconazol e clorotalonil e até mesmo em algumas amostras, as concentrações excederam o limite de quantificação, enquanto que nas amostras de sólidos sedimentáveis são encontrado presença de malatión e clorotalonil em concentrações entre 1,90 mg/kg – 4,38 mg/kg e 0,27 mg/kg – 1,29 mg/kg, respectivamente. Para complementar esse estudo, avaliamos o movimento da superfície de fungicidas tebuconazole e difenoconazole em uma trama escoamento localizado na área de estudo. Tebuconazole e difenoconazole encontrado na forma dissolvida, em concentrações de 4800 ng/L e 330 ng/L, respectivamente. Usado o *Pesticide Impact Rating Index* (PIRI) para avaliar o risco potencial de encontrar amobilidade de pesticidas entre risco alto e muito alto de mobilidade em águas de superfície, estes resultados foram consistentes com as avaliações experimentais.

Palabras clave: escorrentía, plaguicidas, aguas superficiales, Lago de Tota, cuenca.

Keywords: Runoff, pesticides, surface water, sediments, Lake Tota, catchment.

Palavras-chave: escoamento, pesticidas, água de superfície, sedimento, bacia, Tota Lago.

Introducción

Debido a las diferentes altitudes y características topográficas presentes en Colombia, se encuentran diversos climas a lo largo de todo el territorio que favorecen el desarrollo de diferentes tipos de cultivos. Aunque Colombia es conocido por ser un exportador de algunos productos agrícolas como el café, en las últimas décadas y con la apertura de los tratados de libre comercio, se ha diversificado la exportación de productos agrícolas hacia Europa y Estados Unidos (1). Durante los últimos años, en Colombia y en el mundo, ha sido posible satisfacer la demanda de productos agrícolas y minimizar las pérdidas en la producción gracias al uso de plaguicidas; sin embargo su uso se ha incrementado en tal magnitud que entre los años 2004 y 2010 hubo un aumento del 16% en el consumo de agroquímicos, lo cual se traduce en 131 418 209 kg y 206 557 182 L de formulaciones de plaguicidas vendidas (2).

El Lago de Tota es uno de los principales sistemas hidrológicos del país, ya que es el cuerpo de agua natural con mayor extensión y sus aguas son aprovechadas para el cultivo de trucha arcoíris, actividades de recreación, así como fuente para el abastecimiento de agua potable de diferentes municipios de la zona (3). Debido a su riqueza hidrológica, la cuenca del Lago de Tota se ha convertido en una de las principales zonas agrícolas del país, lo cual se refleja en una producción de 131 451 toneladas de cebolla por año con un rendimiento de 34,53 toneladas por hectárea (4).

En los cultivos de cebolla larga ubicados a lo largo de la cuenca del lago, es común el uso de plaguicidas para el control de las plagas que atacan este cultivo, dentro de las que se encuentran el mildeo veloso, la mancha púrpura, la pudrición blanca, entre otras enfermedades (5).

Diferentes autores han reportado que las prácticas agrícolas convencionales ocasionan la liberación de plaguicidas al medio ambiente, los cuales pueden tener una serie de procesos de transformación y transporte. Dichos procesos dependen, tanto de las condiciones de la región (pluviosidad, topografía del terreno, cobertura vegetal y tipo de suelos), como de las propiedades fisicoquímicas inherentes del compuesto contaminante tales como presión de vapor, solubilidad en agua, tiempo de vida media, coeficiente de adsorción de carbono orgánico (Koc), coeficiente de partición octanol-agua (Kow) (6).

Otros estudios han reportado que la presencia de plaguicidas en los suelos se relaciona directamente con el contenido de materia orgánica, pues a mayor contenido, aumenta la adsorción de los plaguicidas y disminuye su movilidad a través del perfil de este cuerpo natural. En este sentido, cuando existe una fuerte adsorción de los plaguicidas en el suelo, el mecanismo más probable de transporte hacia cuerpos de agua es a través de fenómenos de erosión o escorrentía superficial (7). De igual manera, se ha reportado que si el plaguicida presenta una alta solubilidad en agua y una baja constante de adsorción, los mecanismos de movilidad hacia aguas ocurren mediante escorrentía y/o lixiviación (8).

En la actualidad, el plan de ordenamiento de la cuenca del lago de Tota, se ha convertido en el estudio más relevante relacionado con la zona; en éste se determinó la calidad fisicoquímica y microbiológica de las principales corrientes de agua. Aunque es un estudio que reúne bastante información acerca de la región, no incluye la evaluación de residuos de plaguicidas en matrices ambientales (3).

En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo llevar a cabo una evaluación de la movilidad de plaguicidas hacia el lago de Tota, para lo cual se realizaron encuestas con el fin de identificar los plaguicidas y las prácticas agrícolas que se emplean en la zona; posterior a ello se efectuó monitoreo sobre fuentes de agua que atraviesan los cul-

tivos y, paralelamente, se evaluaron muestras de sedimentos. Finalmente, se aplicó el *Pesticide Impact Rating Index* (PIRI) como herramienta para predecir el riesgo potencial de transporte de los plaguicidas hacia acuíferos en la zona de estudio (9).

Materiales y métodos

Área de estudio

El área de estudio se localizó en la vereda Hato Laguna (Municipio de Aquitania, Boyacá, Colombia), ubicada en la cuenca del Lago de Tota. La región de estudio se caracteriza por tener cultivos intensivos de cebolla larga (*Allium fistulosum*). El monitoreo de plaguicidas en agua y sedimentos se realizó en la corriente “Las Cintas”, la cual recorre parte de la vereda Hato Laguna y desemboca en el Lago de Tota; éste tiene un área de 55,1 km², con 11,8 km de largo por 6,2 km de ancho y una profundidad media de 60 metros. Se encuentra situado a 3015 msnm. La temperatura en la cuenca del lago de Tota presenta fuertes fluctuaciones que pueden variar entre 0 °C y 22 °C (10).

El lago cuenta con dos regímenes de lluvia: interandino efecto bimodal en la cuenca occidental (730 mm/año) y el efecto monomodal en la región noreste (945 mm/año), produciendo un período de lluvias en los meses de abril a noviembre y una temporada seca de diciembre a marzo (11, 12).

Uso de plaguicidas

La información sobre el uso de plaguicidas en los cultivos de cebolla larga se recolectó por medio de entrevistas personales con 30 agricultores de la región; a partir de esta información se estableció que la aplicación de plaguicidas en los cultivos de cebolla larga se realiza por medio de aspersiones con bombas manuales de mezclas de los diferentes principios activos. La frecuencia de fumigación es de cada ocho días en época de lluvia y cada quince días en época seca. Las principales enfermedades que atacan a los cultivos de cebolla son causadas por hongos, por lo que la mayoría de plaguicidas que se aplican son fungicidas. En la Tabla 1 se presentan los plaguicidas usados en los cultivos de cebolla, así como las cantidades aplicadas y la cantidad de veces que se aplica cada plaguicida al año, expresada en porcentaje (% uso). Esta información permite identificar los plaguicidas que se emplean en mayor dosificación y aquellos que se emplean más frecuentemente en los cultivos de cebolla de la región de estudio.

Muestreo de agua y sedimentos

Aguas superficiales

La Tabla 2 muestra las fechas de muestreo de aguas superficiales y de sedimentos suspendidos; estos muestreos se dividieron en siete campañas en el periodo comprendido entre febrero y agosto de 2009, a lo largo de la corriente “Las Cintas”. Esta corriente fue seleccionada porque su caudal recorre zonas densamente cultivadas y sus aguas desembocan directamente al Lago de Tota. El muestreo realizado fue completamente al azar, recolectando una muestra de agua en cada estación de muestreo por cada campaña.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas usados en la zona de estudio.

Ingrediente activo	Koc (L/kg) ^a	Log Kow ^a	DT ₅₀ soil días ^a	Cantidad aplicada al año (kg/ ha) ^b	Uso (%) ^b
Azoxistrobina	423	2,50	70	3,9	31,0
Clorotalonilo	850	2,94	22	3,0	27,6
Cimoxanil	43,6	0,67	0,7	18,3	89,7
Ciproconazol	390	3,09	114	0,4	20,7
Deltametrina	460 000	4,60	13	9,3	41,4
Difenoconazol	3760	4,20	120	5,4	17,2
Dimetoato	30,1	0,70	2,6	3,6	6,9
Dimetomorf	348	2,68	57	18,9	62,1
Folpet	304	3,02	4,7	1,4	62,1
Malatión	217	2,75	0,2	3,2	58,6
Metalaxil	500	1,65	42	1,9	17,2
Metamidofos	1	-0,79	3,5	2,6	3,4
Monocrotofos	18,9	-0,22	7	11,3	3,4
m-Paratión	240	3,00	12	0,7	3,4
Oxadecil	36	0,65	75	1,9	6,9
Profenofos	2016	1,70	7	3,3	10,3
Propiconazol	1086	3,72	214	10,9	6,9
Tebuconazol	992	3,70	62	21,7	27,6
λ cihalotrina	157 000	6,90	25	0,9	10,3

^a Datos obtenidos de: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>.

^b Datos obtenidos por medio de encuestas a los agricultores.

A lo largo de esta corriente, se establecieron cinco estaciones de muestreo una de ellas ubicada en una zona no intervenida con cultivos en la cual se encontraba vegetación nativa de la región, ésta se consideró como muestra de referencia (zona de control). Tres estaciones se ubicaron en zonas densamente cultivadas (estaciones 2, 3 y 4) y una estación se ubicó en la desembocadura de la corriente "Las Cintas" al Lago de Tota (estación 5). Adicionalmente, se ubicó otra estación en un canal

que recorre predios cultivados y desemboca directamente en el lago de Tota (estación 6). La Figura 1 muestra la localización de cada estación.

Las muestras de agua superficial fueron recolectadas en botellas de vidrio ámbar con capacidad de 4 L; las botellas fueron previamente lavadas con jabón neutro y purgadas con acetona y agua destilada. Las muestras de agua fueron recolectadas en cada sitio de muestreo por inmersión directa de las botellas en contra del flujo de la corriente. Se

Tabla 2. Campañas de muestreo de aguas y sedimentos suspendidos.

Número de campaña de muestreo	Fecha de muestreo de agua superficial	Fecha de muestreo de sedimentos suspendidos
1	15 febrero	---
2	22 febrero	---
3	22 marzo	22 de marzo a 13 de abril
4	25 abril	13 de abril a 3 de mayo
5	23 mayo	23 de mayo a 15 de junio
6	18 julio	-
7	23 agosto	23 de agosto a 14 de septiembre

Figura 1. Localización del área de toma de muestras y de las estaciones de muestreo en la corriente "Las Cintas".



transportaron inmediatamente al laboratorio donde fueron refrigeradas a 4°C hasta su análisis. El análisis de las muestras se realizó por duplicado.

Sólidos sedimentables

En el fondo de la corriente de la estación de muestreo 4 se instaló un dispositivo para recolección de sólidos sedimentables. El dispositivo utilizado fue reportado por Liess *et al.* (14) y Jergentz (15). El dispositivo consistía en un contenedor de 4 litros que estaba equipado con una entrada y una salida de la corriente de agua, permitiendo que los sedimentos se depositaran en el interior del contenedor. La recolección de estas muestras se realizó en cuatro períodos de 20 días cada uno, como se muestra en la Tabla 2.

Parcela de escorrentía

En este experimento se empleó el montaje descrito por Martínez (13); para ello se aisló un área de 1 m², sobre un terreno cultivado con cebolla larga (pendiente 30 grados); por medio de láminas metálicas de dimensiones conocidas (100 cm de largo por 30 cm de alto). Las láminas metálicas que forman las paredes se introdujeron en el suelo a una profundidad de 10 cm sobresaliendo 20 cm por encima del terreno, esto con el fin de aislar el terreno hidrológicamente.

Durante un período de seis meses se recolectaron muestras de agua y sedimentos provenientes de la escorrentía producida por eventos de lluvia; la cantidad de precipitación total durante el período de muestreo fue de 561,2 L/m² y la cantidad de muestra recolectada fue de 25 L/m², la

cual se recogió por medio de un dispositivo que contaba con un tanque cerrado.

Los principios activos aplicados en los cultivos de cebolla donde se encontraba instalada la parcela fueron tebuconazol y difenoconazol y las cantidades totales aplicadas durante el período de muestreo fueron de 6 kg/ha y 0,3 kg/ha respectivamente.

Información pluviométrica

Los datos pluviométricos durante el período del estudio fueron suministrados por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia (IDEAM), a través de la estación Corriente Las Cintas (No. 3519001). La Figura 2 muestra que las primeras campañas de muestreo se realizaron en un período de bajas precipitaciones mientras que las otras campañas se llevaron a cabo en época de alta precipitación.

Estándares, reactivos y soluciones

Los estándares de plaguicidas empleados en este trabajo fueron obtenidos del Dr. Ehrenstorfer y de Chemservice, cada uno con una pureza superior al 95%. Las soluciones madre fueron preparadas a concentraciones cercanas a 500 µg/mL en acetato de etilo y fueron almacenadas en frascos ámbar a -20 °C. La mezcla de plaguicidas se preparó en acetato de etilo tomando diferentes volúmenes de cada una de las soluciones

madre hasta obtener un rango de concentraciones entre 1,5 µg/mL y 44 µg/mL. Esta se almacenó en frascos ámbar a -20 °C. Todos los solventes empleados en este estudio fueron J.T. Baker grado residuos.

Metodologías de extracción

Extracción de plaguicidas en aguas

Se realizó por medio de una extracción líquido-líquido empleando n-hexano como solvente de extracción. Se tomaron 1000 mL de muestra (previamente filtrada a través de papel de filtro cuantitativo) en una botella de vidrio ámbar de fondo plano, con capacidad de un litro, se adicionaron 10 g de cloruro de sodio y 60 mL de n-hexano. La botella tapada se colocó en agitación magnética durante 30 minutos, luego se realizó la recolección de la fase orgánica (16).

La fase orgánica se pasó sobresulfato de sodio y se concentró a través de un rotaevaporador a una temperatura de 35 °C y los plaguicidas fueron transferidos cuantitativamente con acetato de etilo a un balón aforado de 1 mL.

Muestras de agua potable fueron fortificadas para los experimentos de recuperación en un rango de concentraciones de 0,05 µg/mL a 2,30 µg/mL. Los porcentajes de recuperación (%R) se encontraron entre 76%-106% y los coeficientes de variación (% CV) entre 3%-13%, respectivamente. Estos datos cumplen con lo establecido por US-EPA (%R: 70-130% y CV<30%) (17).

Extracción de plaguicidas en sedimentos

Se empleó una extracción fraccionada con acetato de etilo y metanol asistida con ultrasonido (18). La exactitud de la metodología fue evaluada por medio de muestras fortificadas (%R entre el 70% y 120% y %CV< 20%).

La extracción de las muestras se realizó pesando 5 g de sedimento los cuales fueron agitados con 30 mL de acetato de etilo durante 30 minutos en un baño de ultrasonido, luego fueron centrifugados y filtrados a través de sulfato de sodio anhidro, tomando 15 mL de la fracción orgánica. Posterior a esto se realizó una segunda extracción con 30 mL de metanol. Se combinaron los extractos de acetato de etilo y metanol y fueron concentrados en un evaporador rotatorio a 35°C hasta 1mL. El extracto fue secado en corriente de nitrógeno y el residuo se disolvió en 2 mL de acetato de etilo para inyectarlo en el cromatógrafo de gases.

Los límites de detección y de cuantificación se establecieron de acuerdo al método propuesto por la US-EPA (19). La calibración se realizó en extractos blanco de agua potable. La Tabla 3 muestra los porcentajes de recuperación, los límites de detección (LD) y los límites de cuantificación (LC) determinados para los plaguicidas estudiados en agua y en sedimentos.

Se utilizaron PCB 104 (2,2',4,6,6'-pentaclorobifenil) y TPP (trifenil fosfato) como compuestos subrogados para controlar el desempeño de las metodologías analíticas, evaluando los porcentajes de recuperación de dichos compuestos en cada una de las muestras.

Análisis instrumental y confirmación

La identificación y cuantificación de los plaguicidas se realizó por cromatografía de gases en un equipo HP6890 plus con inyector automático 7683 Agilent Technologies® (Palo Alto, CA, EUA). Se utilizaron dos detectores en paralelo uno de microcaptura electrónica (µECD) y el otro un detector de nitrógeno-fósforo (NPD). Las condiciones de operación fueron previamente reportadas por Ahumada y Guerrero (20).

Las muestras en las que se encontraron plaguicidas se confirmaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM), utilizando un cromatógrafo de gases 7890 A de Agilent Technologies® (Palo Alto, CA, EUA) y un detector selectivo de masas 5975 C, cuyas condiciones fueron reportadas previamente (21).

Tabla 3. Porcentaje de recuperación, límites de detección y límites de cuantificación para los plaguicidas estudiados en aguas y sedimentos.

Plaguicidas analizados en agua	% Recuperación	LD ^a (ng/L)	LC ^b (ng/L)
Permetrina µECD ^c	106	2,59	8,53
Pirimetanil NPD ^d	82	10,83	35,73
β ciflutrina µECD	94	4,85	16,00
Hexaconazol µECD	84	6,79	22,40
FentionNPD	82	1,54	5,07
Clorotalonilo µECD	87	3,93	16,05
Difenoconazol µECD	85	3,13	13,95
Profenofos NPD	83	2,91	9,60
Cipermetrina µECD	89	2,34	7,73
Isofenfos µECD	89	4,85	16,00
Metilparatión µECD	82	3,25	10,73
Fenitrotion µECD	90	2,83	9,33
Malation NPD	91	11,10	40,35
Fentoato NPD	76	1,29	4,27
Tetradifon µECD	86	4,61	15,20
λ Cyhalotrina µECD	88	1,54	5,07
Ciproconazol µECD	102	13,45	43,73
Tebuconazol NPD	92	36,66	102,95
Clorpirifos µECD	92	1,86	6,13
Diclofuanid µECD	86	1,09	3,60
Folpet µECD	78	1,81	5,97
Diazinon µECD	84	9,97	32,90
Azoxistrobina NPD	87	0,51	1,67
ClorotaloniloµECD	97	0,02	0,07
Cimoxanil µECD	79	0,57	1,99
CiproconazolµECD	97	0,31	1,09
Deltametrina µECD	96	0,05	0,19
Difenoconazol µECD	83	0,02	0,07
Dimetoato NPD	86	0,39	1,27
Dimetomorf NPD	80	1,17	3,88
Folpet µECD	92	0,34	1,20
Malatión µECD	99	0,06	0,22
Metilparatión µECD	99	0,10	2,24
Oxadecil µECD	63	0,68	5,25
Profenofos µECD	99	0,07	2,67
Propiconazol µECD	92	0,05	0,35
Tebuconazol NPD	85	0,18	2,37
λ Cihalotrina µECD	95	0,03	0,24

^a LD= Límite de detección; ^b LC = Límite de cuantificación; ^c µECD = detector de microcaptura electrónica; ^d NPD = detector de nitrógeno fósforo.

Tabla 4. Parámetros de entrada para calcular el índice PIRI en las parcelas seleccionadas.

Parámetros	Parcela 1	Parcela 2
Tipo de suelo*	Franco arcilloso loam	Franco arcilloso
Contenido de materia orgánica en el suelo%**	8,27	3,14
Diámetro del cuerpo de agua más cercano(m)***	1,5	0,7
Distancia del borde del cultivo a la fuente de agua más cercana (m)***	2	2
Pendiente (grados)***	30	0
Ancho de la zona Buffer (m)***	0	0
Promedio estimado de pérdida de suelo durante el periodo de estudio (tn/ ha)	0,7	20
Condiciones de humedad del suelo durante el periodo de interés***	Húmedo	Húmedo
Precipitación total durante el periodo de interés (mm)****	698,6	698,6
Promedio máximo de temperatura del aire (°C)***	11	11

*Determinado por el método de Bouyouco; **Determinado por el método de Walkley y Black; ***Medida realizada en campo; ****Datos tomados de IDEAM.

Este cromatógrafo contaba con un inyector de temperatura programada, lo que permitió inyectar volúmenes superiores a los convencionales y alcanzar menores límites de detección que los alcanzados con el equipo en el que se realizó la identificación inicial de los plaguicidas. La confirmación se realizó empleando los parámetros de calidad propuestos por la Unión Europea, para lo cual se monitorearon mínimo 3 iones por compuesto en modo SIM (22).

Potencial de movilidad de los plaguicidas hacia aguas superficiales

El potencial de movilidad de los plaguicidas en estudio hacia aguas superficiales, se estableció por medio del *Pesticide Impact Rating Index* (PIRI). Para esta evaluación, el índice considera las diferentes caracte-

rísticas ambientales de la región de estudio tales como el tipo de suelo, contenido de materia orgánica del suelo, pendiente del terreno, temperatura de la zona e información pluviométrica. A diferencia de otros índices ambientales el PIRI también considera las diferentes zonas dentro del perfil del suelo, los cambios en el contenido de carbono orgánico, densidad de la población microbiana y decrecimiento de la actividad microbiológica con respecto al perfil del suelo (23).

La evaluación de movilidad de los plaguicidas se realizó en dos parcelas cultivadas con cebolla larga que presentaban características geográficas diferentes. Uno de ellas se encontraba ubicada en un terreno con pendiente de aproximadamente 30°, adyacente a la corriente "Las Cintas", y la otra estaba ubicada en un terreno plano a orillas del Lago de Tota. La Tabla 4 muestra los parámetros característicos de cada parcela.

Tabla 5. Plaguicidas encontrados en aguas superficiales en las estaciones de muestreo.

Campaña de muestreo	Estación de muestreo	Concentración del plaguicida encontrado (ng/ L)
2	3	Tebuconazol < LC ^a
3	3, 4, 6	Malatión < LC ^b
5	3	Malatión < LC
6	6	Malatión < LC
	2	Clorotalonilo < LC ^c
7	2	Clorotalonilo < LC
	3, 4	Malatión < LC
	5	Malatión 69,9
	3	Difenoconazol 80,4
	4	Difenoconazol < LC ^d
	5	Difenoconazol 114,9
	5	Tebuconazol 179,3

^a Tebuconazol LC=102,95 ng/L; ^b Malatión LC= 40,35 ng/L; ^c Clorotalonilo LC=16,05 ng/ L, ^d Difenoconazol LC=13,95 ng/L.

Resultados y discusión

Plaguicidas en aguas superficiales

La Tabla 5 muestra los resultados encontrados en las muestras de aguas superficiales, la mayoría de las muestras presentaron concentraciones por debajo del límite de cuantificación. Los resultados reportados como <LC indican la presencia del plaguicida en las muestras, las cuales fueron confirmadas por CG/EM. En sólo dos muestras las concentraciones encontradas estuvieron por encima del límite de cuantificación de la metodología (muestras 4 y 5 de la campaña de muestreo 7). El plaguicida malatión se encontró en el 16,7% de las muestras analizadas, difenoconazol en 14,2%, tebuconazol en 4,8% y clorotalonilo en 4,8%.

La frecuencia de detección de malatión en las muestras puede deberse a las propiedades fisicoquímicas del agua de la corriente las cintas, ya que se encontró un pH entre 6,2 y 6,8, lo cual favorece la estabilidad de este plaguicida, pues se ha reportado que la cinética de hidrólisis de malatión es mayor en medio alcalino. Adicionalmente, al observar la Tabla 1, se encuentra que esta molécula es de los plaguicidas que más se usan en la región, lo cual aumenta su probabilidad de detección.

Estos resultados correlacionan satisfactoriamente con lo reportado en estudios similares, en los cuales se ha encontrado en repetidas ocasiones la presencia de este compuesto en aguas superficiales (24-27). De acuerdo a la US-EPA, concentraciones de malatión por debajo de 0,1 g/L, no presentan toxicidad para la vida acuática de la región (28). Respecto a la detección de clorotalonilo, se encuentra que al igual que el

malatión las condiciones ambientales favorecen la estabilidad del compuesto, pues para este plaguicida se ha reportado un tiempo de vida media por hidrólisis de 31 días a un pH 9, así como una descomposición por fotólisis de 65 días (29). Por otro lado, la movilidad de este plaguicida hacia el agua puede deberse a fenómenos de escorrentía, pues su constante de adsorción es relativamente alta (300-7000 mL/g) (30). De igual manera que lo reportado para el malatión, la presencia de clorotalonilo en aguas superficiales se ha encontrado frecuentemente (31).

Como se observa en la Tabla 5, la detección de compuestos de la familia de los azoles (difenoconazol y tebuconazol) fue la más alta respecto a las demás familias de plaguicidas; la presencia de estos compuestos en agua puede obedecer a diferentes mecanismos de transporte, aunque debido a sus altas capacidades de adsorción en el suelo (Koc 992 L/kg y 3760 L/kg, respectivamente) (29), se cree que la erosión hídrica superficial puede arrastrar las partículas de suelo en las que se encuentran adsorbidos estos plaguicidas y, de esta manera, estos compuestos pueden llegar hasta las corrientes de agua superficial (32). Cabe resaltar en la Tabla 1 que las dosis utilizadas para tebuconazol son de las más altas respecto a los demás plaguicidas utilizados.

La Figura 2 muestra que durante el período de muestreo se observaron precipitaciones intensas, las cuales pueden causar la erosión de los terrenos produciendo el arrastre de las partículas del suelo hacia los canales de agua y por tanto aumentando la escorrentía. Dado que los plaguicidas se encuentran adsorbidos a las partículas del suelo estos se transportan hacia aguas superficiales presentando sedimentación y posterior resuspensión de las partículas en el agua. Este hecho ha sido evidenciado por Schaffer *et al.* (33) y Schriever *et al.* (34) quienes encontraron tebuconazol en aguas superficiales y en aguas de escorrentía respectivamente.

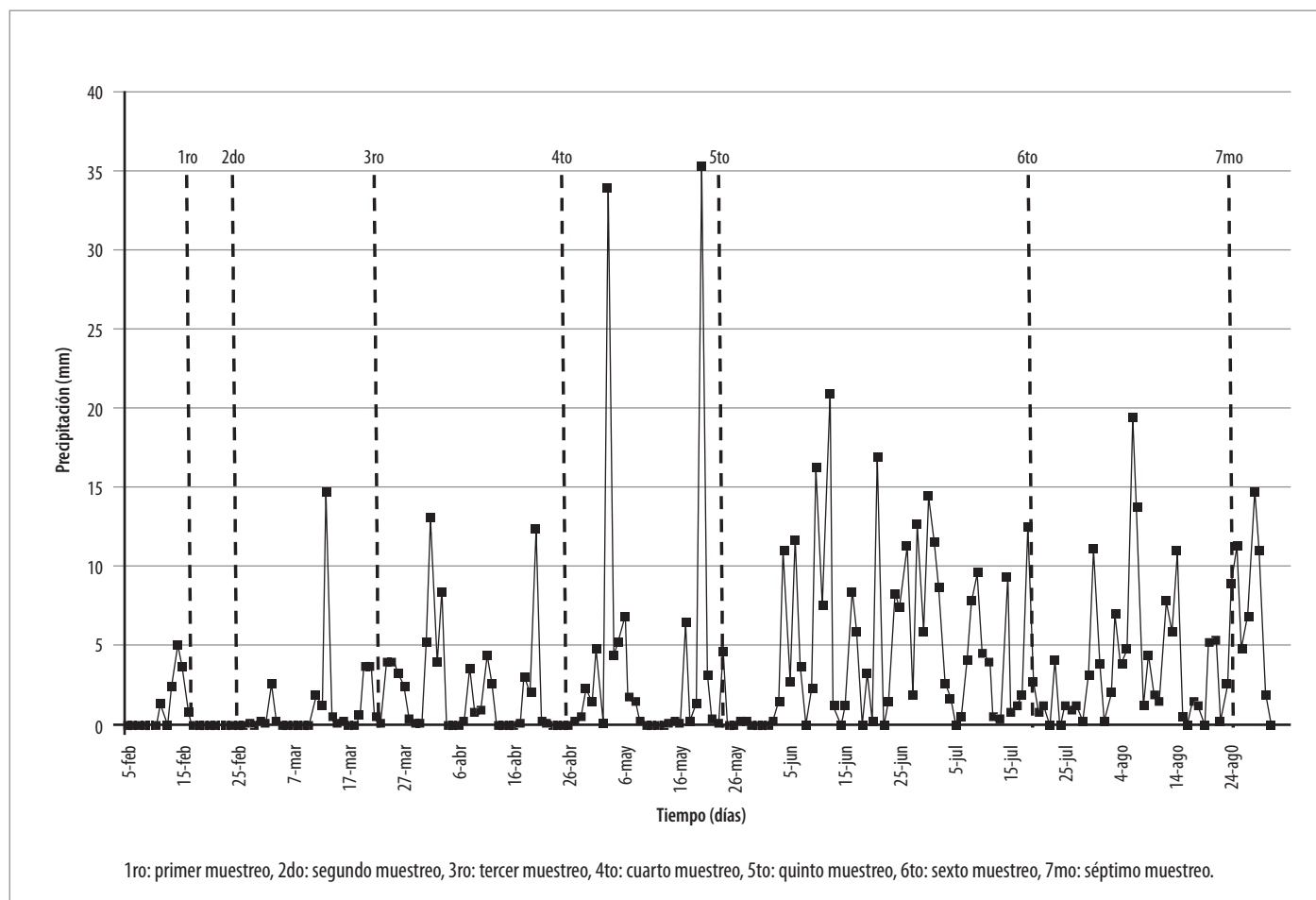


Figura 2. Precipitaciones durante las campañas de muestreo.

Tabla 6. Partición de tebuconazol y difenoconazol en agua y sedimentos transportados por escorrentía.

Pérdidas de plaguicidas	Tebuconazol	Difenoconazol
% Pérdidas por escorrentía en agua	0,02	0,03
% Pérdidas por escorrentía en sedimentos	0,03	1,69
% Pérdida total	0,05	1,72

Parcela de escorrentía

Con el propósito de evaluar de una manera más adecuada el movimiento de los plaguicidas que se aplican en el cultivo de cebolla hacia el lago de Tota, se llevó a cabo un experimento que buscaba estimar la cantidad de plaguicida que es transportado por escorrentía superficial (producida por eventos de lluvia), en un área y período de tiempo establecidos, una vez los plaguicidas son aplicados.

Para realizar este estudio, se escogieron los plaguicidas tebuconazol y difenoconazol, los cuales como se observa en la Tabla 5 fueron frecuentemente detectados y que además se ha reportado que su movilidad hacia cuerpos de agua se produce principalmente por este mecanismo de transporte (32). Los análisis de las muestras, sobre los sólidos sedimentables y el agua recolectada indicaron que tebuconazol y difenoconazol se encontraban a una concentración de 4800 ng/L y 330 ng/L, respectivamente. En sólidos suspendidos tebuconazol se encontró a una concentración de 6,3 mg/kg y difenoconazol a una concentración de 7,3 mg/kg.

De otra parte, se calculó la fracción de compuesto que se transportó a través de fenómenos de escorrentía o erosión (porcentaje pérdida) para cada uno de los plaguicidas, lo cual se realizó a través de los resultados obtenidos de los análisis de sólidos suspendidos y del agua recolectada, así como de la cantidad de plaguicida aplicada en la parcela que se diseñó (ver atrás). La Tabla 6 muestra los resultados del cálculo de esta pérdida de plaguicidas por fenómenos de escorrentía. Se puede observar que las pérdidas son similares en agua y sedimentos para tebuconazol, mientras que para difenoconazol se presentan mayores pérdidas en sedimentos. Este hecho se atribuye a la mayor solubilidad del tebuconazol en agua y al mayor valor de la constante de adsorción (K_{oc}) del difenoconazol (3760 L/kg) respecto a la del tebuconazol (992 L/kg).

A pesar de que la cantidad de tebuconazol aplicada (1 kg/ha) a la parcela cultivada, es mayor que la cantidad de difenoconazol (0,05 kg/ha), se presenta una mayor pérdida por escorrentía para este último, donde las pérdidas se encuentran asociadas a sedimentos, por lo que es posible establecer que la erosión hídrica del terreno es un factor influyente para el transporte de difenoconazol hacia aguas superficiales. Algunos autores han reportado un máximo de pérdidas del 2% para plaguicidas debidas a fenómenos de escorrentía (13).

Plaguicidas encontrados en sólidos sedimentables en la corriente "Las cintas"

La Tabla 7 muestra los resultados de las muestras de sólidos sedimentables tomadas en la corriente "Las Cintas"; en esta tabla se observa que se determinó la presencia de malatión y clorotalonilo.

La presencia de malatión en sedimentos ha sido reportada por otros autores en sistemas hídricos de características similares, en estos estudios se encontraron concentraciones entre 0,8 mg/kg y 36 mg/kg (35, 36). Por otro lado, Varca *et al.* reportaron que en Laguna de Bay (Filipinas), el malatión se transporta desde el lugar de aplicación a cuerpos de agua a través de sedimentos de tamaño de partículas <1,2 μ m (37).

De esta manera, al observar los resultados presentados en la Tabla 7, se encuentra que las concentraciones encontradas en el presente estudio, son superiores a lo reportado en literatura, por lo que es probable que el malatión se adsorba a los sólidos suspendidos del agua, a

través de interacciones lipofílicas con la materia orgánica. Por lo tanto, el malatión podría moverse hacia aguas superficiales por medio de la adsorción a los sedimentos. El potencial de los sedimentos para adsorber contaminantes orgánicos ha sido demostrado por varios investigadores (38, 39). La preferencia de los contaminantes por los sedimentos en suspensión se debe a la gran área superficial que estos presentan y al contenido de carbono orgánico.

Debido a su relativamente alta constante de adsorción (850 L/kg), la presencia de clorotalonilo en sólidos sedimentables era de esperarse pues esta propiedad le permite al plaguicida adsorberse al material particulado que proviene de la erosión del suelo y que llega a aguas superficiales para finalmente depositarse a manera de sólidos suspendidos.

Potencial de movilidad de los plaguicidas hacia aguas superficiales

Se determinó el potencial de movilidad de los plaguicidas encontrados en la corriente "Las Cintas" hacia aguas superficiales por medio del índice PIRI. Se encontró que tebuconazol, clorotalonilo y malatión presentan un muy alto riesgo de movilidad hacia aguas superficiales, mientras que el riesgo para difenoconazol es alto; esto indica que dependiendo de las condiciones ambientales y las aplicaciones de los principios activos que se realizan en la zona de estudio, se presenta una alta probabilidad de encontrar estos compuestos en aguas superficiales. Lo anterior coincide con las determinaciones analíticas realizadas en las muestras de agua superficial de la corriente "Las Cintas". De esta manera, se evidencia la residualidad de estos compuestos en aguas superficiales de la cuenca del Lago de Tota.

Conclusiones

Se encontró la presencia de los plaguicidas malatión, difenoconazol, tebuconazol y clorotalonilo en aguas superficiales de la cuenca del Lago de Tota, en la mayoría de las muestras analizadas las concentraciones se encontraron por debajo del límite de cuantificación. A pesar de las bajas concentraciones de los plaguicidas encontrados en aguas superficiales, el flujo permanente de la corriente hacia el lago puede arrastrar cantidades de plaguicidas que serían representativas en los sedimentos del lago.

Tabla 7. Plaguicidas en muestras de sólidos sedimentables.

Campaña de muestreo N°	Plaguicidas	
	Malatión(mg/ kg)	Clorotalonilo (mg/ kg)
3	4,38	1,29
4	1,90	N.D. ^a
5	N.D. ^a	0,27
7	3,65	0,40

^a N.D.= No detectado.

El transporte de difenoconazol y tebuconazol hacia aguas superficiales se podría explicar por el arrastre de partículas de suelo y por la erosión de los terrenos ya que estos plaguicidas se retienen en las partículas del suelo debido al alto valor de la constante de adsorción (K_{oc}) y a su baja solubilidad en agua.

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio de Suelos del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, por su asesoría y al apoyo de la Agencia Internacional de Energía Atómica (OIEA).

Referencias

- Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE). Colombia. 2014. Disponible en: <http://www.dane.gov.co/index.php/comercio-externo/exportaciones>. [Consultado en marzo de 2014].
- Instituto Colombiano Agropecuario (ICA). Colombia. 2014. Disponible en: <http://www.ica.gov.co/getdoc/1908eb2c-254f-44de-8e21-c322cc2a7e91/Estadisticas.aspx>. [Consultado en abril de 2014].
- Martínez, H. Plan de Ordenación y Manejo de la Cuenca del Lago de Tota. Bogotá D.C.: CorpoBoyacá - Pontificia Universidad Javeriana. pp. 126-150. 2006.
- Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE) - Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Colombia. Primer censo del cultivo de cebolla larga. 2001. Disponible en: http://www.dane.gov.co/files/investigaciones/agropecuario/ena/Cebolla_Boyaca_Reg_Laguna_Tota.pdf. [Consultado en marzo de 2014].
- Corpoica - Asohorfrucol. La cebolla de rama (*Allium fistulosum*) y su cultivo. Colombia. 2004. Disponible en: <http://www.corpoica.org.co/SitioWeb/Archivos/Publicaciones/LacebolladeramaAlliumfistulosumycultivo.pdf>. [Consultado en marzo de 2014].
- Manahan, S. E. Environmental Science, Technology, and Chemistry - Environmental Chemistry. Boca Raton (Florida, USA): CRC Press LLC. 2000.
- Holvoet, K. M.; Seuntjens, P.; Vanrolleghem, P. A. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecol. Model.* 2007. **209**: 53-64.
- Schlotz, T. F. Modelling of the long-term fate of pesticides residues in agricultural soils and their surfaces exchange with the atmosphere. *Sci Total Environ.* 2006. **368**: 823-838.
- Kookana, R. S.; Miller, R. B. Pesticide impact rating index - a pesticide risk indicator for water quality. *Water Air Soil Poll.* 2005. **5**: 45-65.
- Cañón, J. E.; Rodríguez, C. O. Balance hídrico del Lago de Tota. En: XV Seminario Nacional de Agua e Hidrología. Universidad Nacional de Colombia - Sociedad Colombiana de Ingenieros, Bogotá, 2002.
- González, A. D.; Aranguren, N. J.; Gaviria, S. Cambios en la estructura de la población de *Boeckella gracilis* en el plancton del Lago de Tota, Boyacá, Colombia. *Acta Biol Colomb.* 2008. **13**: 61-71.
- Cordero, R. D.; Ruiz, J. E.; Vargas E. F. Spatial-temporal determination of phosphorous concentration in lake of Tota. *Rev Colomb Quim.* 2005. **34**: 211-218.
- Martínez-Cordón, M. J. Comportamiento de herbicidas en suelos de olivar: simazina y terbutilazina. Tesis de doctorado. Universidad de Córdoba. Departamento de Química Agrícola y Edafología. Córdoba (España). 2005.
- Liess, M.; Schulz, R.; Liess, M. H. D.; Brother, B.; Kreuzig, R. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. *Water Res.* 1999. **33**: 239-247.
- Jergentz, S. Training workshop on environmental toxicology FAO/IAEA in field sampling. Vienna (Austria). 2007.
- International Atomic Energy Agency (IAEA). Training workshop on methodologies for the pesticides extraction. Vienna (Austria). 2007.
- United States Environmental Protective Agency (EPA). Method 527: Determination of selected pesticides and flame retardants in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). EPA Document No. 815-R-05-005. United States of America. 2013. Disponible en: <http://www.epa.gov/ogwdw/methods/pdfs/methods/met527.pdf>. [Consultado en marzo de 2014].
- Mojica A.; Guerrero, J. A. Extraction procedure for pesticide analysis in soil. 2nd Latin American Pesticide Residue Workshop. Food and Environment. Santa Fe (Argentina). 2009.
- Corley, J. Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in foods. En: Handbook of residue analytical methods for agrochemicals. Lee, P. W. (editor). Chichester (West Sussex, England): Wiley & Sons. pp. 59-75. 2003.
- Ahumada D.; Guerrero, J. Estudio del efecto matriz en el análisis de plaguicidas por cromatografía de gases. *Vitae.* 2010. **17**(1): 51-58.
- Ahumada D.; Guerrero, J. Optimización del inyector de temperatura programada en el análisis de residuos de plaguicidas mediante el método simplex. *Rev Colomb Quim.* 2010. **39**(2): 221-236.
- SANCO 10684. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 2009. Disponible en: http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2009_10684.pdf. [Consultado en marzo de 2014].
- Kookana, R. S.; Miller, R. B. Pesticide impact rating index - a pesticide risk indicator for water quality. *Water Air Soil Poll.* 2005. **5**: 45-65.
- Vryzas, Z.; Vassiliou, G.; Alexoudis, C.; Papadopoulou-Mourkidou, E. Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. *Water Res.* 2009. **43**: 1-10.
- Sujatha, C. H.; Nair, S. M. Determination and distribution of endosulfan and malathion in an Indian estuary. *Water Res.* 1999. **33**: 109-114.
- Abdel-Halim, K. Y.; Salama, A. K.; El-khateeb, E. N.; Bakry, N. M. Organophosphorus pollutants (OPP) in aquatic environment at Damietta Governorate, Egypt: Implications for monitoring and biomarker response. *Chemosphere.* 2006. **63**: 1491-1498.
- Kuster, M.; López de Alda, M. J.; Barata, C.; Raldúa, D.; Barceló, D. Analysis of 17 polar to semi-polar pesticides in the Ebro river delta during the main growing season of rice by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta.* 2008. **75**: 390-401.
- United States Environmental Protective Agency (EPA). National recommended water quality criteria. United States. 2013. Disponible en: <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/current/index.cfm#nonpriority>. [Consultado en marzo de 2014].
- University of Hertfordshire. PPDB: Pesticide Properties Data Base. England. 2011. Disponible en: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>. [Consultado en marzo de 2014].
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 0806. Colombia. 2013. http://www.minambiente.gov.co/documentos/res_0806_290410.pdf. [Consultado el 15 de febrero de 2013].
- Chaves, A.; Shea, D.; Cope, W. G. Environmental fate of chlorothalonil in a Costa Rica banana plantation. *Chemosphere.* 2007. **69**: 1166-1174.
- Martínez-Cordón, M. J.; Guerrero, J. A.; Mosquera, C. S. ¹⁴C tebuconazole degradation in Colombian soils. *Commun. Agric. Appl. Biol. Sci.* 2010. **75**: 173-81.
- Schäfer, R. B. P.; Vrana, B.; Mueller, R.; Liess, M. Performance of the Chemcatcher passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. *Water Res.* 2008. **4**: 2707-2717.

34. Schriever, C. A.; Von Der Ohe, P. C.; Liess, M. Estimating pesticide runoff in small streams. *Chemosphere*. 2007. **68**: 2161-2171.
35. Sapozhnikova, Y.; Bawardi, O.; Schlenk D. Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA. *Chemosphere*. 2004. **6**: 797-809.
36. Long, J.L.A.; Parker, A.; Rae, J.E. (1998). Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers. *Sci. Total Environ*. **210**: 229-253.
37. Varca, L. M. (2012). Pesticide residues in surface waters of Pagsanjan-Lumban catchment of laguna de Bay, Philippines. *Agr. Water Manage*. **106**: 35-40.
38. Katagi T. Behavior of pesticides in water-sediments systems. *Rev Environ Contam Toxicol*. 2004. **187**: 133-251.
39. Avnimelech, Y.; Mc Henry, J. R. Enrichment of transported sediments with organic carbon, nutrients and clay. *Soil Sci Soc Am J*. 2004. **48**: 259-266.

Article citation:

Mojica, A.; Guerrero, J. A. Evaluación del movimiento de plaguicidas hacia la cuenca del Lago de Tota, Colombia. *Rev Colomb Quim*. 2013. **42**(2): 29-38.