

Origen y distribución de pesticidas organoclorados (OCPs) en sedimentos actuales de la Laguna de El Hito (Cuenca, España Central)

Origin and distribution of organochlorine pesticides in present-day sediments of El Hito Lake (Cuenca, Central Spain)

Yolanda Sánchez-Palencia, José E. Ortiz y Trinidad de Torres

Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid (UPM). C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid.
my.sanchez-palencia@alumnos.upm.es, joseeugenio.ortiz@upm.es y trinidad.torres@upm.es

ABSTRACT

Environmental evaluation of the current state of El Hito Lake referred to 24 organochlorine pesticides (OCPs) was carried out: hexachlorobenzene, hexachlorocyclohexanes, dichlorodiphenyltrichloroethane their homologs and metabolites (DDTs), and cyclodienes (aldrin, dieldrin, endrin, endrin aldehyde, endrin ketone, α -chlordane, γ -chlordane, endosulfan I, endosulfan II, endosulfan sulphate, heptachlor, heptachlor epoxide B and metoxichlor). Some of these compounds showed concentrations above the Soil Screening Levels (SSLs) for human health and ecosystems as is established in R.D.09/2005. Different indexes were used to determine their origin. Both historical and recent applications sources were interpreted. Distribution maps for concentrations and indexes were plotted.

Key-words: Organochlorine pesticides, lacustrine sediments, soil contamination, SSL.

RESUMEN

Se llevó a cabo el estudio del estado ambiental actual de la Laguna de El Hito basado en el análisis y cuantificación de 24 pesticidas organoclorados (OCPs): hexaclorobenceno, hexaclorociclohexanos, diclorodifenil-tricloroetano sus homólogos y metabolitos (DDTs), y ciclodienes (aldrín, dieldrín, endrín, endrín aldehído, endrín cetona, α -clordano, γ -clordano, endosulfán I, endosulfán II, endosulfán sulfato, heptacloro, heptacloro epóxido B y metoxicloro). Algunos compuestos superaron los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para la salud humana y los ecosistemas del R.D.09/2005. Se determinó su origen a partir de diversos índices interpretándose tanto aplicaciones históricas como más recientes. Se obtuvieron los mapas de distribución de los índices y de las concentraciones de OCPs.

Palabras clave: Pesticidas organoclorados, sedimentos lacustres, contaminación de suelos, NGR.

Geogaceta, 58 (2015), 119-122
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 29 de enero de 2015
Fecha de revisión: 29 de abril de 2015
Fecha de aceptación: 15 de mayo de 2015

Introducción

Los pesticidas organoclorados (OCPs) son compuestos orgánicos de muy baja solubilidad en agua y muy alta en grasas. Suelen ser poco volátiles y se degradan con dificultad por radiación solar, temperatura, humedad, y procesos metabólicos: son persistentes pudiendo ser desplazados a grandes distancias; tienen una elevada toxicidad crónica y se acumulan en los organismos por lo que han sido prohibidos en las últimas décadas.

En la Convención de Estocolmo de las Naciones Unidas de 2001 (Stockholm Convention, 2008) se creó la lista de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) donde

se han incluido hasta la fecha 13 OCPs: aldrín, dieldrín, endrín, clordano, heptacloro, hexa-clorobenceno (HCB), hexacloro-ciclohexanos (α -HCH, β -HCH, γ -HCH), endosulfán (I y II), endosulfán sulfato y diclorodifenil-tricloroetano (DDT).

Se aportan a través de la agricultura, ganadería, aguas residuales y desde la atmósfera (lluvia). Por su baja solubilidad en agua, son afines a las partículas suspendidas que acaban decantando y en los suelos constituyen una fuente secundaria de contaminación al poderse liberar al agua por bioturbación, drenaje y otros procesos (Yuan *et al.*, 2013).

La laguna de El Hito (LH) es receptora y concentradora de contaminantes hidro y ae-

rotransportados, desde campos de labor, alguna explotación agropecuaria y núcleos urbanos de la cuenca de recepción (Fig. 1A).

El objetivo de este estudio es analizar los OCPs para determinar su distribución espacial en los sedimentos de la LH identificando sus posibles fuentes y definiendo los valores de fondo. Se emplearon relaciones de concentraciones individuales de OCPs para determinar su origen y su estadio de degradación.

Situación geográfica

La LH (350 ha) se encuentra entre los municipios de El Hito y Montalbo (Cuenca): humedal efímero salino desecado estacio-

nalmente. Sus aportes hídricos proceden de las precipitaciones y de las aguas subterráneas (Sastre *et al.*, 2008).

Está protegida por diversas directivas: Lugar de Importancia Comunitaria (1997), Reserva de la Biosfera de la Mancha Húmeda declarada por la UNESCO (1981), Reserva Natural por la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (DOCM 26/2003), Directiva CEE 79/409 y 92/43 y RAMSAR site Spain3ES043.

Metodología

Durante el estiaje se realizó un muestreo según mallado de 500 m (E-W) x 150 m (N-S). Con un total de 77 muestras.

La extracción se realizó sobre 5 g de sedimento según método EPA 8270. Se empleó un equipo DIONEX ASE-200, con acetona y hexano 1:1 a 100 °C y 2000 psi. Los extractos se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent-7890) con detector selectivo de masas (Agilent-5975a), inyector PTV y columna DBS-5MS (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm).

Resultados y discusión

Se calcularon las concentraciones de cada grupo de OCPs ya que sus propiedades varían y se llevaron a mapas de distribución utilizando el programa Surfer 8. (Fig. 1B, C y D)

Distribución de los OCPs

La concentración total de HCHs (suma de isómeros α -, β -, γ -, y δ -HCH) que representó el 45,6% de los pesticidas osciló desde por debajo del límite de detección hasta 0,15 mg/kg. γ -HCH (Lindano) apareció como el más abundante (36,1%) del total de HCHs, seguido de α -HCH (33,4%,) el más cancerígeno, δ -HCH (23,2%) y β -HCH (7,2%). Del total de pesticidas, los más abundantes fueron α -HCH y γ -HCH: 15,2% y 16,5%.

Su distribución en la laguna es irregular: aparecieron numerosos máximos, los más marcados en la mitad sur (Fig. 1B) uno de ellos cerca de El Hito. También aparecieron otros menores en la zona noroeste.

El HCB, análogo a los HCHs, se encontró en concentraciones de ca. 10^{-4} mg/kg, representando el 1,1% del total de pesticidas. Se genera como impureza y/o subproducto

de procesos de cloración, combustión de RS y procesos industriales (Jiang *et al.*, 2009).

La concentración total de DDTs, (suma de p,p'-DDD, p,p'-DDE y p,p'-DDT) varió desde ca. su límite de detección hasta 0,016 mg/kg y supuso el 3% del total de pesticidas. El p,p'-DDE y p,p'-DDD se encontraron prácticamente en la misma concentración (38,9% y 8,6%) del total de DDTs. El p,p'-DDT se detectó en el 54,5% de las muestras y representó el 22,5% de DDTs.

La biodegradación aeróbica de DDT genera su metabolito DDE y, en este caso, lámina de agua < 1 m, sería esperable su dominancia sobre el DDD (Huang *et al.*, 2006). Sin embargo, la evidencia de descomposición estacional de plantas acuáticas genera una capa de aspecto sapropélico: condiciones reductoras y anaerobias, que propician la génesis de DDD. Las concentraciones individuales de estos compuestos fueron de ca. 10^{-4} mg/kg, por lo que deben tomarse con cautela.

Las concentraciones más elevadas de DDTs aparecieron en la mitad sur con varios máximos, mientras que las inferiores se encontraron en la zona central de la laguna (Fig. 1B).

La concentración total de ciclodienos (suma de heptacloro, heptacloro epóxido B, aldrín, dieldrín, endrín, endrín aldehído, endrín cetona, γ -clordano, α -clordano, endosulfán I, endosulfán II, endosulfán sulfato y metoxicloro) llegó hasta 0,07 mg/kg representando el 50,3% del total de pesticidas. Endrín aldehído fue el más abundante representando el 21,6% de los ciclodienos, seguido de aldrín (15,7%), heptacloro epóxido B (12,5%), endrín (12,2%) y endosulfán I (12%). El resto apareció con valores inferiores al 10%.

En el mapa de distribución aparecieron concentraciones elevadas en la zona nor-este, cerca de la CM-3120 y Montalbo y en la zona noroeste (Fig. 1C). En la parte central se encontraron numerosos máximos y mínimos, algunos de ellos marcados.

Las concentraciones de α -HCH, γ -HCH (lindano), aldrín, endrín y heptacloro epóxido B superaron, en numerosos casos, los niveles genéricos de referencia (NGR) para la salud humana en otros usos del suelo (actividades agrícolas y ganaderas principalmente) del R.D. 09/2005. Las concentraciones de γ -HCH, aldrín, endrín y endosulfán (I y II) superaron además en un gran número de muestras los NGR para los ecosistemas: organismos del suelo, acuáticos y vertebrados

terrestres, establecidos en el mismo R.D. Cabe mencionar que en la legislación no se establecen los NGR para δ -HCH, heptacloro, endrín aldehído, endrín cetona, endosulfán sulfato y metoxicloro. Para el DDD y heptacloro epóxido B únicamente se establecen en relación a la salud humana. De este conjunto de compuestos, el endrín aldehído mostró una concentración de 0,48 mg/kg, el δ -HCH de 0,46 mg/kg y el heptacloro epóxido B de 0,27 mg/kg.

Origen de los OCPs

El lindano, se compone en un 99% de γ -HCH y el HCH técnico de 55-80% α -HCH, 5-14% β -HCH, 8-15% γ -HCH y 2-16% δ -HCH (Lu *et al.*, 2012). La relación α -HCH/ γ -HCH se empleó para determinar el origen de los HCHs. Los valores obtenidos indicaron un aporte mixto, tanto reciente (valores próximos a 0) como histórico (valores >1) de lindano y HCH técnico, ya que esta relación apareció entre 0 y 10 con un valor medio de 3,47 (Huang *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2013).

Estos pesticidas tienen una alta biodegradabilidad (comparada con DDT) así se puede producir una transformación bioquímica de γ -HCH a su isómero α -HCH (El-Naggar *et al.*, 2013). α -HCH se transforma en β -HCH por la acción microbiana en el suelo, (Wu *et al.*, 1997) éste es más estable y persistente debido a su baja solubilidad en agua y a la menor presión de vapor, por lo que es mejor indicador de la degradación. Los valores de la relación β -HCH/(α + γ)-HCH indicaron que no se ha producido mucha degradación, apareciendo un valor medio de 0,23 (Liu *et al.*, 2012).

Combinando estas dos relaciones, se definió un índice con tres intervalos: 1 baja degradación (se encontró γ -HCH pero no α -HCH); 2 degradación moderada; 3 degradación elevada (valores del índice β -HCH/(α + γ)-HCH mayores de 0,5 o donde únicamente apareció β -HCH).

En el mapa de distribución (Fig. 1F), se observaron máximos marcados principalmente en la zona centro-sureste, y en la más cercana a El Hito indicando una elevada degradación.

Los valores de la relación (p,p'-DDE+p,p'-DDD)/(p,p'-DDTs) superaron el valor de 0,5 en prácticamente todos los casos, lo que indicó que los DDTs proceden, principalmente, de fuentes históricas, al transformarse el p,p'-DDT a sus metabolitos p,p'-DDE y p,p'-DDD (Hitch y Day, 1992).

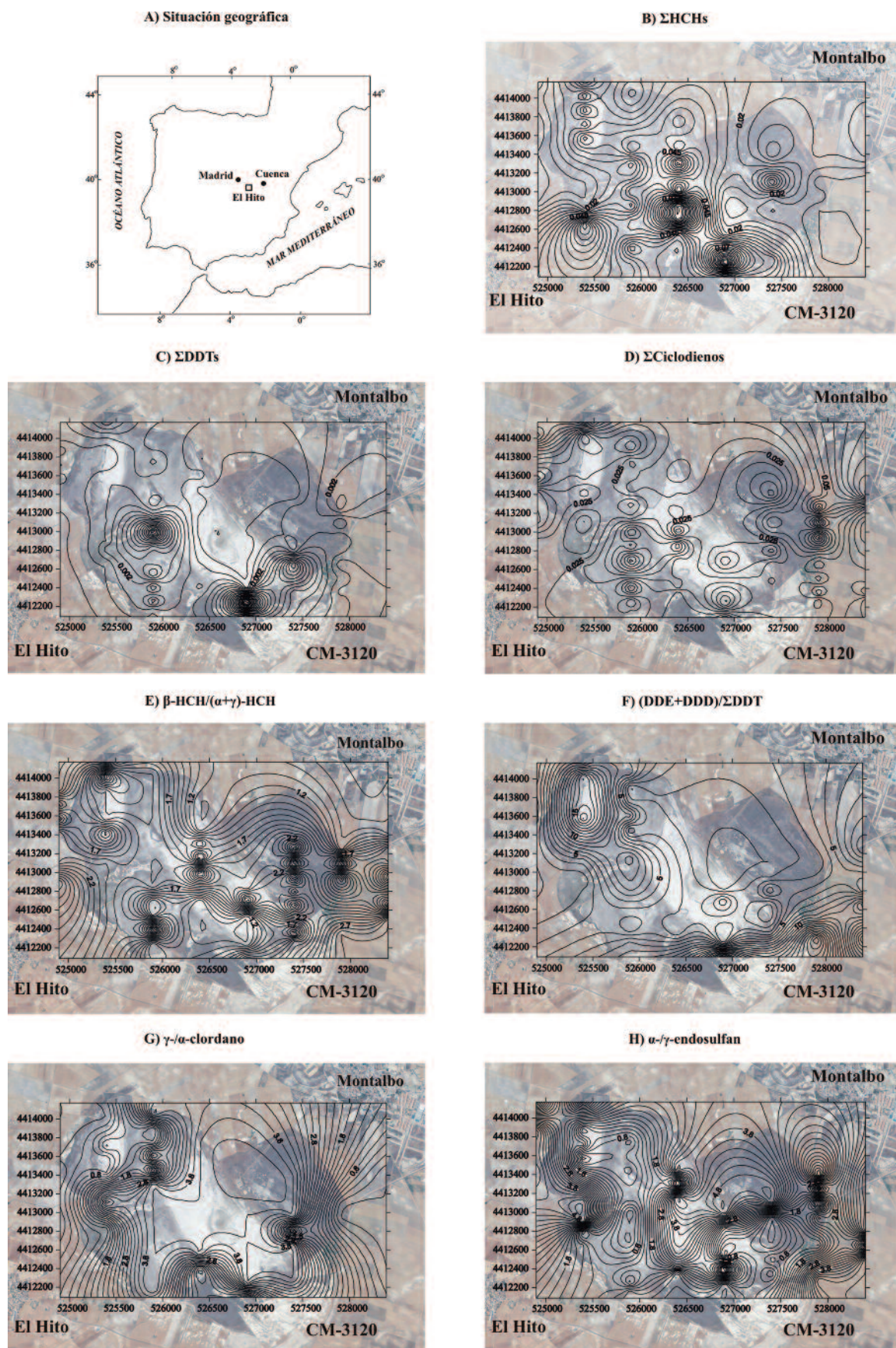


Fig. 1.- A) Localización geográfica de la Laguna de El Hito, B) mapas de distribución de la suma de concentraciones HCH (B), C) DDT, D) ciclodienos, E) junto con las relaciones β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ -HCH, F) $(p,p'$ -DDE+ p,p' -DDD)/ $(p,p'$ -DDTs), G) γ - α -clordano, y H) α - β -endosulfán.

Fig. 1.- A) Geographical location of El Hito Lake, B) distribution maps of the sum of concentrations of HCHs, C) DDTs, D) cyclodienes, E) together with the ratios β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ -HCH, F) $(p,p'$ -DDE+ p,p' -DDD)/ $(p,p'$ -DDTs), G) γ - α -chlordane, and H) α - β -endosulfan.

Se observaron dos máximos muy marcados en la zona sureste del mapa de distribución, cerca de la CM-3120 y en la zona noroeste (Fig. 1F), donde esta relación fue más alta y por tanto donde el DDT está más degradado.

Únicamente en 6 muestras se detectaron concentraciones de o,p'-DDTs y sólo en 4 de o-p' DDT. Se calculó la relación o,p'/p,p'-DDT y los valores obtenidos oscilaron entre 1,3 y 9,3, rango que determina que un posible origen sería el empleo de dicofol, que incluye altos contenidos de o,p' como impurezas (Qiu *et al.* 2005). Es un plaguicida moderadamente peligroso, persistente y bioacumulable, prohibido en España desde 1997.

El clordano es una mezcla compleja de 26 compuestos, de los que un 15% es cis-clordano y un 15% trans-clordano (Solomon y Weiss, 2002). Uno de sus productos de degradación, además, es trans-clordano, por lo que el ratio γ/α -clordano ayuda a determinar su origen, apareciendo valores que abonan la idea de aplicación tanto relativamente reciente (>1) como histórica (<1) con un valor medio de 2,4 (Bidleman *et al.*, 2002). Supusieron, aproximadamente, un 0,2% del total de ciclodienos, por lo que esta interpretación debe tomarse con cautela. Pueden mostrar resiliencia y permanecer largo tiempo en el suelo. Tienen una vida media aproximada de 1 año (Stockholm Convention, 2008).

En las zonas este y oeste del mapa de distribución (Fig. 1G) se apreciaron los valores mínimos indicando un origen histórico, aumentando hacia la parte central, donde se definió un origen más reciente.

El endosulfán principalmente consiste, en los isómeros α -endosulfán (I)-70% y β -endosulfán (II)-30%. El α -endosulfán se degrada más fácilmente en el suelo; el β -endosulfán con el tiempo se degrada a α -endosulfán (World Health organization 1984).

La relación α/β -endosulfán en el endosulfán técnico es de 2,33, por lo que un valor inferior indica degradación (Jiang *et al.*, 2009). La tasa de detección fue de 57,1% para el α -endosulfán y 50,4% para el β -endosulfán. El valor medio obtenido fue de 2,2, indicando básicamente aplicación histórica con algún aporte relativamente reciente, debido a que parte del α -endosulfán se degradó preferentemente frente al β -endosulfán. Atendiendo a las sumas de concentraciones: 0,26 mg/kg de α -endosulfán y 0,21 mg/kg de β -endosul-

fán, se dedujo un origen histórico ya que ambas son similares.

En el mapa de distribución (Fig. 1H), se apreciaron máximos dispersos sobre la laguna. Los mínimos se encontraron en la zona sur y centro-oeste principalmente, indicando una mayor degradación.

Aunque en la bibliografía consultada no se encontró ningún índice para discriminar la histórica de los ciclodienos restantes, las relaciones entre metabolitos y pesticidas principales bastaron para realizar una estimación.

El aldrín se transforma en dieldrín por epoxidación bajo condiciones aeróbicas en suelos biológicamente activos. El aldrín tiene una vida media de 1,5-5,2 años, dependiendo del sedimento y más del 56% pasa a dieldrín (El-Naggar *et al.*, 2013) que tarda años en degradarse. Sin embargo se dedujo un origen reciente predominante por los porcentajes con que se presentaron.

El endrín, esteroisómero del dieldrín, presenta mayor toxicidad que éste y que el aldrín. Se degrada a endrín aldehído y endrín cetona y puede permanecer hasta 12 años en el suelo. Se determinó de origen predominantemente histórico debido a los porcentajes con que se presentaron endrín aldehído y endrín cetona frente al endrín, aunque también habría cierto aporte reciente.

El heptacloro se degrada a heptacloro epóxido B y su origen es principalmente histórico teniendo en cuenta los porcentajes con que aparecieron. Se cree que su toxicidad afecta fundamentalmente a aves disminuyendo su población, aunque la legislación española no ha definido sus NGRs para ecosistemas (Stockholm Convention, 2008).

Conclusiones

Se determinó la concentración y distribución de 24 OCPs en el sedimento de la laguna de El Hito. Los OCPs presentes en concentraciones superiores a los NGR fueron aldrín, endrín, γ -HCH, endosulfán y heptacloro epóxido B, no disponiéndose en este último de NGRs para ecosistemas en la legislación española. Los sedimentos de la mitad sur de la laguna presentaron las concentraciones más elevadas con máximos que, en ocasiones, superaron 0,2 mg/kg, seguidos de los más cercanos a las localidades de Montalbo y el Hito.

Se determinó un origen histórico, aunque se observaron aportaciones más recientes.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por el Proyecto de ENRESA P0079000214. Agradecemos a los Profs. Ángeles Gómez Borrego y José Luis Rodríguez Gallego las sugerencias realizadas.

Referencias

- Bidleman, T.F., Jantunen, L.M.M., Helm, P.A., Brorstrom-Lunden, E. y Junnto, S. (2002). *Environmental Science and Technology* 36, 539-544.
- El-Naggar, N.A., Emara, H.I., Rifaat, A.E., Said, T.O., Abou-Shahba, R.M., Shaltout, N.A. y El-Naggar, M.F. (2013). *World Applied Sciences Journal* 21, 1512-1520.
- Gao, J., Zhou, H., Pan, G., Wang, J. y Chen, B. (2013). *Science of the Total Environment* 443, 7-13.
- Hitch, R.K. y Day, H.R. (1992). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 48, 259-264.
- Huang, S., Qiao, M., Wang, H. y Wang, Z., (2006). *Journal of Environmental Science and Health* 41, 223-234.
- Jiang, Y.F., Wang, X.T., Jia, Y., Wang, F., Wu, M.H., Sheng, G.Y. y Fu, J.M., (2009). *Journal of Hazardous Materials* 170, 989-997.
- Liu, W.X., He, W., Qin, N., Kong, X.Z., He, Q.S., Ouyang, H.L., Yang, B., Wang, Q.M., Yang, C., Jiang, Y.J., Wu, W.J. y Xu, F.L. (2012). *The Scientific World Journal*. <http://dx.doi.org/10.1100/2012/897697>
- Lu, M., Zeng, D.C., Liao, Y. y Tong, B., (2012). *Science of the Total Environment* 433, 491-497.
- Qiu, X.H., Zhu, T., Yao, B., Hu, J.X. y Hu, S.W. (2005). *Environmental Science and Technology* 39, 4385-4390.
- Sastre, A., Martínez, S., Jurado, A. y Acaso, E. (2008). En: *IX Simposio de Hidrogeología: Asociación Española de Hidrogeólogos*, 305-314.
- Solomon, G.M. y Weiss, P.M. (2002). *Environmental Health Perspectives* 110, A339-A347
- Stockholm Convention (2008). *Protecting human health and the environment from persistent organic pollutants*. <http://chm.pops.int/>
- World Health Organization (1984). *Environmental Health Criteria 40: Endosulfan*, World Health Organization, Geneva.
- Wu, W.Z., Xu, Y., Schramm, K.W. y Kettrup, A. (1997). *Chemosphere* 35, 1887-94.
- Yuan, L., Qi, S., Wu, X., Wu, C., Xing, X. y Gong, X. (2013). *Journal of Geochemical Exploration* 132, 181-187.