

**MONITOREO DE RESIDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EN CAMARON
(*Penaeus vannamei*) DEL AREA COSTERA DE LA BAHIA CARTAGENA (COLOMBIA)**

**MONITORING OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES RESIDUES IN SHRIMP
(*Penaeus vannamei*) FROM THE COASTAL AREA OF CARTAGENA BAY COLOMBIA**

**MONITORAMENTO RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM CAMARÃO
(*Penaeus vannamei*) A ÁREA DA BAÍA COSTEIRA DE CARTAGENA (COLÔMBIA)**

BEATRIZ E JARAMILLO¹, MARIA PATRICIA MARRUGO², EDISSON DUARTE³

PALABRAS CLAVES:

Pesticidas organoclorados, Camarón, Cromatografía de gases, Contaminación.

KEYWORDS:

Organochlorine pesticides; Shrimp, gas chromatography, Contamination.

PALAVRAS-CHAVE:

Pesticidas organoclorados, Camarão, Cromatografia gasosa, A poluição.

RESUMEN

*El uso de pesticidas organoclorados para el control químico de plagas ha traído como consecuencia la contaminación de los organismos biológicos que hacen parte del medio ambiente. Muestras de camarón (*Penaeus vannamei*) fueron analizadas como bioindicador de la calidad del agua en las costas de la bahía de Cartagena. Veintisiete muestras fueron recolectadas en tres estaciones de muestreo durante los meses de enero, junio y noviembre del 2008. Los tiempos de retención de los extractos obtenidos de los camarones se compararon con los de una mezcla patrón de 20 pesticidas organoclorados. La técnica utilizada fue cromatografía de gases con microdetector de captura de electrones. El objetivo de esta investigación fue determinar la contaminación residual por pesticidas organoclorados en musculo del camarón (*Penaeus vannamei*) obtenidos en las playas de la ciudad de Cartagena. El límite de detección de todos los pesticidas organoclorados estuvo entre un rango de 0.1–13 ng g⁻¹. La concentración de los residuos de pesticidas organoclorados en camarón fue más baja que la del límite máximo permitido en animales acuáticos recomendado por la FAO.*

ABSTRACT

The utilization of organochlorine pesticides for pest control chemical has been of great interest on residue contamination from biological organisms

Recibido para evaluación: 8/08/2010. Fecha de Aceptación: 21/11/2010

1 Química, Ph.D. Grupo de Investigaciones Agroquímicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Cartagena.

2 Química, Grupo de Investigaciones Agroquímicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Cartagena.

3 Químico, Msc. Grupo de Investigaciones Agroquímicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Cartagena.

Correspondencia: bjaramilloc@unicartagena, beatrizjaramilloc@yahoo.com

in the environment. Shrimp (Penaeus vannamei) samples were monitored as bioindicators for assessment of the water quality in coastal waters along the Cartagena Bay. Twenty-seven samples were collected from 3 sample stations during January, June and November of 2008. The retention times of the extracts of Shrimp were compared with standard mix of 20 organochlorine pesticides. Gas chromatography equipped with an microelectron capture detector was used as instrumental technique. The aim of this paper was determinate the residual contamination for organochlorine pesticides in shrimp muscle obtained in Cartagena's Beaches. The limit of detection of all organochlorine pesticides compounds was at the range of 0.1–13 ng g⁻¹. The concentration of organochlorine pesticides residues in shrimp was lower than the maximum residue limit for aquatic animals as recommended by the FAO.

RESUMO

O uso de pesticidas organoclorados por controle químico de pragas, resultou na contaminação de organismos biológicos que fazem parte do ambiente. As amostras de camarão (Penaeus vannamei) foram analisados como bioindicador da qualidade da água nas margens da baía de Cartagena. Vinte e sete amostras foram coletadas em três estações de amostragem durante os meses de janeiro, junho e novembro de 2008. Os tempos de retenção dos extratos dos camarões foram comparados com os de uma mistura padrão de 20 pesticidas organoclorados. A técnica utilizada foi a cromatografia gasosa com microdetector captura de elétrons. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a contaminação residual de pesticidas organoclorados no músculo do camarão (Penaeus vannamei) obtidos nas praias da cidade de Cartagena. O limite de detecção de todos os pesticidas organoclorados estão dentro da faixa de 0,1 a 13 ng g⁻¹. A concentração de resíduos de pesticidas organoclorados em camarão foi inferior ao limite máximo permitido para os animais aquáticos, recomendado pela FAO.

INTRODUCCIÓN

La historia de los pesticidas ha demostrado su contribución a la solución de problemas, tanto a nivel del incremento en la producción de alimentos como en la salud pública en el control de insectos [1]. Sin embargo, su uso desproporcionado e irracional ha originado una serie de limitaciones tecnológicas y biológicas, entre las cuales se pueden nombrar los altos costos de producción, la creciente resistencia adquirida por las plagas, la alteración del control biológico y natural, el resurgimiento de nuevas plagas secundarias, la destrucción y deterioro de la fauna y flora silvestre, la eliminación de insectos polinizadores, y finalmente como todo hace parte de una cadena, la contaminación de los seres vivos y el medio ambiente [2,3].

Se ha mencionado el efecto que tienen los pesticidas sobre el ambiente y la salud humana; se ha relacionado con problemas genéticos en los humanos, tales como: tumores, enfermedades hepáticas, anomalías esqueléticas, enfermedades del sistema nervioso, entre otras [4,5]. Entre los compuestos químicos responsables de estos efectos se encuentran los pesticidas organoclorados como: el dieldrín, endrín, aldrín, lindano, heptacloro y DDT. La peligrosidad de estos pesticidas en general radica además de su alta

toxicidad; en su persistencia en suelos, agua, sedimentos, tejidos animales y vegetales [5-8]. Debido a esa situación, la OMS, ha prohibido su importación, comercialización y uso en distintos países del mundo [9].

En el Caribe se han detectado OC en sitios como la Ciénaga Grande de Santa Marta (C.G.S.M.), zona norte de la Bahía de Cartagena, ciénaga de la Virgen, zona industrial de Mamonal, desembocadura del canal del Dique y Castillo Grande [9,10].

La bahía de Cartagena y La Ciénaga de la Virgen siguen siendo el destino final de muchos pesticidas entre ellos los organoclorados (OC) aportados por diferentes vías, tales como las aguas provenientes del canal del dique, arroyos, canales de alcantarillado, escorrentías de asentamientos humanos con alta presencia de basuras domésticas. El fenómeno se incrementa en las épocas húmedas, por efectos del lavado de suelos o a través de los canales de alcantarillado [9,11].

El objetivo de este trabajo fue el monitoreo de los residuos de pesticidas organoclorados, por medio del análisis de un bioindicador como el camarón (*Penaeus vannamei*) en diferentes puntos de muestreo e intervalos de tiempo, a lo largo de las playas de Cartagena (Colombia).

MÉTODO

ÁREA DE ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE LA MUESTRA

Cartagena de Indias es una ciudad dentro de Colombia a orillas del Mar Caribe y es actualmente la capital del departamento de Bolívar. La bahía cuenta con 890.000 habitantes de los cuales 850.000 habitan en el área urbana. Las coordenadas son 10° 25' 30" latitud norte y 15° 32' 25" de longitud oeste respecto al Meridiano de Greenwich. Los camarones objeto de estudio se capturaron en tres de las playas, situadas a lo largo de la Bahía de Cartagena: Bocagrande, Marbella y La Boquilla (Figura 1).

Para el análisis de pesticidas OC se recolectaron camarones (*Penaeus vannamei*) en los tres sitios citados anteriormente. Se procedió a realizar 3 muestreos en cada una de las playas, durante el periodo comprendido entre enero, junio y noviembre del 2008. Cada uno de ellos se realizó por triplicado. El total de muestras recogidas y analizadas en el laboratorio fueron 27. Los camarones se capturaron con redes trasmallo por pescadores de las playas mencionadas y se transportaron el mismo día de captura en neveras de icopor al Laboratorio de Cromatografía de la Universidad de Cartagena. Cada camarón se lavó con agua potable, fue aclarado con agua destilada y luego introducido en bolsas plásticas adecuadamente rotuladas y selladas para su identificación, luego congeladas rápidamente hasta su posterior análisis.

PROCESAMIENTO DE LA MUESTRA

Para el análisis de las muestras se conto con una solución patrón ACE-8081-SC (ACCUSTANDAR) constituida por una mezcla de 20 pesticidas organoclorados en Hexano: Tolueno (1:1) 1,0 mg/mL de concentración. Los 20 pesticidas se citan a continuación:

Aldrín, metoxicloro, α -BCH, β -BCH, γ -BCH, δ -BCH, dieldrín, endosulfán I, endosulfán II, endosulfán sulfato, α -clordano, γ -clordano, endrin, endrin aldehído, endrin cetona, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, heptacloro y epóxido de heptacloro.

Todo el material de vidrio, matraces erlenmeyer, pipe-

Figura 1: Mapa de Cartagena localizando las Playas de Bocagrande, Marbella y Boquilla[9].



Fuente: <http://www.cartagena.com/islasyplayas>

tas, frascos colectores de muestra, viales, etc, fueron previamente lavados y enjuagados con abundante agua; además, secados y enjuagados con diclorometano.

La técnica empleada para la extracción de OC del tejido de camarón fue realizada con un equipo Soxhlet en el laboratorio de Investigaciones agroquímicas de la UDC. Para la separación e identificación de los analitos se uso cromatografía de gases (GC) con μ -detector de captura de electrones (μ -ECD). La cuantificación de OC se hizo mediante el método de patrón externo [12].

ANÁLISIS QUÍMICO

Se tomaron aproximadamente 25 g de camarón previamente licuado y se realizó la extracción con 100 mL de diclorometano en equipo Soxhlet Este proceso se realizó aproximadamente unas 20 horas. Posteriormente se purificó con florisil adicionándole sulfato de sodio anhidro para evitar humedad y se eluyó con diclorometano. Para evitar la respuesta de este solvente en el análisis GC- μ ECD, se concentró el diclorometano y se hizo el cambio de solvente a hexano, se inyectó 1 μ L del extracto obtenido. Los análisis se hicieron por triplicado. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo

de gases AGILENT 4890D equipado con un μ -detector de Captura de Electrones, inyector split/splitless. Se hicieron diluciones de la solución patrón para realizar la curva de calibración. Las concentraciones de las soluciones fueron de 100 ng/L, 125 ng/L y 150 ng/L [12,13].

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

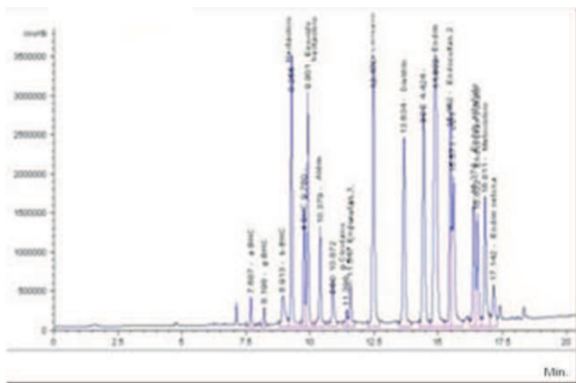
El cálculo estadístico de los resultados se realizó mediante análisis descriptivo y de correlación. Para las correlaciones entre los niveles de pesticidas OC se usó regresión lineal simple. Como los datos de concentración de OC no se ajustaron a una distribución normal, para las comparaciones entre grupos se utilizó análisis ANOVA con el test no paramétrico Kruskal-Wallis, que compara la tendencia central de datos de muestras independientes entre sí y el post test de Dunns, utilizando el programa estadístico GraphPad Prism 5. Para todos los casos, el nivel de significancia utilizado fue de $p < 0.05$.

RESULTADOS

Para cada extracto de camarón se realizó la identificación de cada uno de los picos según el tiempo de retención y se comparó con el tiempo de retención de la mezcla de patrones de los 20 pesticidas OC, en la Figura 2 se muestra un cromatograma típico de estos.

Los compuestos encontrados en todos los extractos de camarones de los tres muestreos fueron: δ -BHC, Epóxido de heptacloro, Dieldrín, DDE, Endrin sulfato, Metoxicloro y Endrin Cetona.

Figura 2. Cromatograma típico de la mezcla de los 20 patrones de OC. Columna Capilar HP-5.



Los pesticidas organoclorados (OC) se absorben y después se redistribuyen a los tejidos con elevado carácter lipofílico [4-6]. De todos los tejidos del camarón, la medición de los OC en el músculo reviste mayor importancia porque, por un lado son indicativos de contaminación y por otro lado, nos aporta información sobre la medida en la que se prevee que afecte a los consumidores (salud pública) [5].

CONCENTRACIONES DE LOS DIFERENTES PESTICIDAS OC.

En las Figuras 3, 4 y 5 se observan las concentraciones medias de los diferentes pesticidas OC en el músculo de los camarones capturados en las tres playas.

La Figura 3 muestra que los compuestos OC encontrados en mayor proporción en las muestras recolectadas en las playas de Bocagrande durante las tres épocas de recolección (enero, junio, noviembre 2008) fue el metoxicloro (163,1; 94,6; 117,2 ng/g respectivamente); seguido de endrinsulfato (14,4; 17,9; 1,6 ng/g); δ -BHC (9,4; 15,1; 11,8 ng/g) y endrinaldehído (5,6; 3,4; ND).

En la Figura 4 se puede observar que bajo las condiciones usadas en esta investigación no fue detectado (ND) el metoxicloro en las muestras de camarón recolectadas en las playas de Marbella.

Los compuestos OC encontrados en mayor proporción en las muestras obtenidas en estas playas fueron en su orden: δ -BHC (10,3; 3,3; 9,5 ng/g); endrinsulfato (9,3; 10,2; 6,7 ng/g) y α -BHC (6,8; 1,9; ND ng/g). Mientras que en la Figura 5 se observa que los OC encontrados en mayor proporción fueron: δ -BHC (20,0; 7,6; ND ng/g); α -BHC (8,3; 0,1; 0,4) y heptacloro (8,3; 2,7; ND ng/g).

En los camarones, las concentraciones determinadas para estos pesticidas organoclorados no sobrepasan los límites permisibles establecidos por otros países y la FAO en especies marinas de consumo humano. Por lo que no suponen ningún riesgo para la fauna piscícola y para el ser humano [14].

Al aplicar el análisis ANOVA con el test no paramétrico Kruskal-Wallis, y el post test de Dunns, utilizando el programa estadístico GraphPad Prism 5, observamos que solo 7 de los OC estudiados: δ -BHC, Endosulfan 1,

Figura 3. Niveles de pesticidas OC encontrados en camarones obtenidos en las playas de Bocagrande.

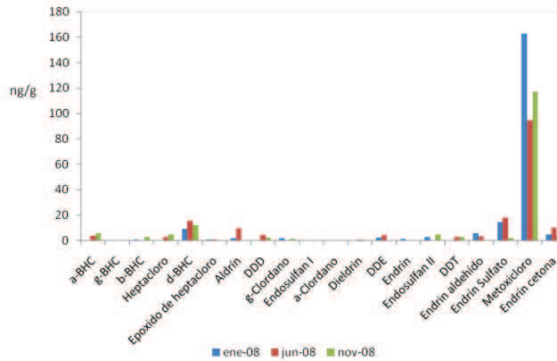


Figura 4. Niveles de pesticidas OC encontrados en camarones obtenidos en las playas de Marbella.

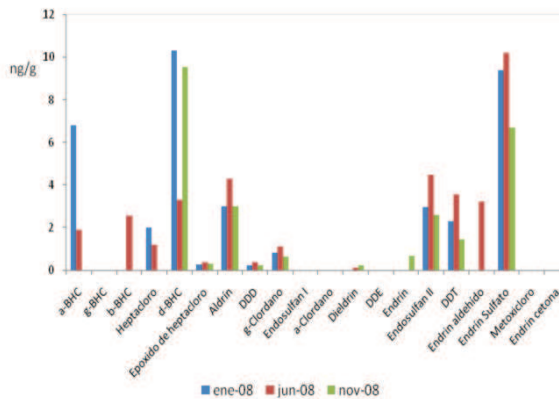
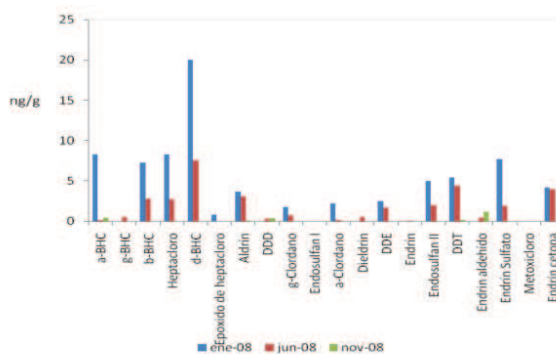


Figura 5. Niveles de pesticidas OC encontrados en camarones obtenidos en las playas de La Boquilla.



α -Clordano, Dieldrín, DDE, Metoxicloro y Endrin Cetona, son los pesticidas cuyas concentraciones muestran una diferencia significativa de valores entre las playas. Los demas no son diferentes estadísticamente entre los camarones de las tres playas.

En el periodo estudiado no se puede considerar el entorno acuático de la Bahía de Cartagena como contaminado por pesticidas organoclorados al encontrarse presentes en los camarones estudiados. Sin embargo, la significación de los mismos como contaminantes altamente persistentes, y el hallazgo estacional de descargas de pesticidas organoclorados, hacen necesario el establecer una monitorización continua de los mismos para preservar las cualidades de este entorno natural.

CONCLUSIONES

Los pesticidas Organoclorados que presentaron las concentraciones medias más altas fueron Metoxicloro (124.992 ng/g tejido y 106.233 ng/g tejido en camarones de Bocagrande, δ - BHC (12.284 ng/g tejido, 9.218 ng/g tejido y 7.724 ng/g tejido en camarones de Bocagrande, Boquilla y Marbella respectivamente), y Endrín Sulfato (11.317 ng/g tejido y 8.773 ng/g tejido en Bocagrande y Marbella respectivamente).

De los camarones recogidos en las tres playas estudiadas, quienes presentaron el mayor numero de contaminantes OC y las concentraciones más altas fueron los recolectados en Bocagrande. Las concentraciones más bajas se hallaron en los camarones recogidos en Marbella.

Existe una correlación positiva y estadísticamente significativa entre 7 de los pesticidas detectados en camarones de las tres playas, estos son: δ -BHC, Endosulfan1, α -Clordano, Dieldrín, DDE, Metoxicloro y Endrin Cetona.

REFERENCIAS

- [1] GALINDO, José; et al. Toxic effects of organochlorine pesticides on *Penaeus vannamei*. Shrimps in Sinaloa, Mexico. *Chemosphere*, 33, 567-575. 1996.
- [2] HIL, Yii Siang; LEE, Mun Yee y CHUAH, Tse Seng. Acute toxicity of organochlorine insecticide endosulfan and its effect on behaviour and some hematological parameters of Asian swamp eel (*Monopterus albus*, Zuiew). *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 89, 46-53 2007.
- [3] MILLER, T. Ecología y medio ambiente. Grupo Editorial Iberoamericana, México, 1992.

- [4] ENNACEUR, S; GANDOURA, N; DRISS, M.R. Distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human breast milk from various locations in Tunisia: Levels of contamination, influencing factors, and infant risk assessment. *Environ. Res.*, 108, 86-93, 2008.
- [5] CHEN, S; et al. Determination of organochlorine pesticide residues in rice and human and fish fat by simplified two-dimensional gas chromatography. *Food Chem.*, 104, 1315-1319, 2007.
- [6] MIGLIORANZA, K. S. B; et al. Fate of organochlorine pesticides in soils and terrestrial biota of "Los Padres" pond watershed, Argentina. *Environ. Poll.*, 105, 91-99, 1999.
- [7] MWEVURA Haji; et al. Organochlorine pesticide residues in sediments and biota from the coastal area of Dar es Salaam city, Tanzania. *Mar. Poll. Bull.*, 45, 262-267. 2002.
- [8] PASTOR, D. Factors affecting the organochlorine pollutant load in biota of a rice field ecosystem (ebro delta, ne Spain). *Chemosphere*, 55, 567-576, 2004.
- [9] BONILLA, P; PEINADO, E; URDANETA, A; 2000. Informe Nacional sobre el uso y manejo de plaguicidas en Colombia, tendiente a identificar y proponer alternativas para reducir el escurrimiento de plaguicidas al Mar Caribe. <http://www.cep.unep.org/information-services/cep-technical>. [Citado 2 de julio de 2008].
- [10] Ministerio del Medio Ambiente. Política Nacional Ambiental para el Desarrollo Sostenible de los Espacios Oceánicos y las Zonas Costeras e Insulares de Colombia. Dirección General de Ecosistemas. Bogotá D. C, 2000.
- [11] CASTRO, A. Estudio de la contaminación por plaguicidas en ecosistemas costeros. Bahía de Cartagena Colombia. Informe final. Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas-CIOH. 1998.
- [12] TORRES, Duilio; CAPOTE, Tarsicio; MATUTE, Saida. Evaluación de un método de extracción para la determinación de pesticidas Organoclorados en sedimentos. *Rev. Fac. Agron. (Maracay)*, 29, 161-169, 2003.
- [13] BARRIADA-PEREIRA, M; et al. Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction in the analysis of 21 organochlorine pesticides in plants. *J. Chromatogr. A*, 1008, 115-1221, 2003.
- [14] www.fao.org.htm. [citado 2 de julio de 2008].