



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

QMC-005

Romero¹ Daisy; Martínez² G. Rodríguez E.³

¹Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente. ²Departamento de Oceanografía, Instituto Oceanográfico de Venezuela, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente. ³Departamento de Ciencias, Unidad de Cursos Básicos, Núcleo de Anzoátegui, Universidad de Oriente.

dcromerov@gmail.com

Recibido: 19- 09- 2013	Aceptado: 25- 11- 2013
------------------------	------------------------

Resumen

El diclorodifeniltricloroetano (DDT) es reconocido como el insecticida más útil para el control de malaria, fiebre amarilla y otras enfermedades transmitidas por insectos. Este compuesto entra al ambiente por su uso como pesticida; mientras que, el diclorodifenildicloroetileno (DDE) y el diclorodifenildicloroetano (DDD) entran al ecosistema como producto de la degradación del DDT. Por ello, se planteó determinar la concentración y distribución espacial de p,p'-DDT, p,p'-DDD y p,p'-DDE en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, Venezuela. Se tomaron muestras de sedimentos superficiales en 34 estaciones establecidas, las cuales fueron sometidas a extracción ultrasónica. Para la determinación de las concentraciones de estos difenil alifáticos se aplicó la cromatografía de gases equipado con un detector de captura de electrones, obteniéndose valores promedios de: 68,79 $\eta\text{g/g}$ de p,p'-DDT, 23,46 $\eta\text{g/g}$ de p,p'-DDD y 3,58 $\eta\text{g/g}$ de p,p'-DDE. La distribución espacial para el p,p'-DDT presentó las mayores concentraciones en las estaciones ubicadas en el saco y centro del golfo; mientras que para el p,p'-DDD y p,p'-DDE, en las estaciones de la costa sur y norte del Golfo de Cariaco. En cuanto a la composición porcentual el mayor porcentaje fue obtenido para el p,p'-DDT seguido del p,p'-DDD. Los niveles de toxicidad son altos para el 40% de las estaciones para el caso del p,p'-DDT y p,p'-DDD, por lo que la zona de estudio



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

presenta un riesgo de toxicidad alta para los organismos bentónicos.

Palabras clave: pesticidas, sedimentos, DDT, golfo.

**SPACE DISTRIBUTION OF SOME ORGANOCOLORATED PESTICIDES
(DIFENIL) ALIPHATIC) IN SURFACE SEDIMENTS OF THE ORIENTAL
SECTOR OF THE GULF OF CARIACUS, VENEZUELA**

Abstract

Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) is recognized as the most useful insecticide for the control of malaria, yellow fever and other diseases transmitted by insects. This compound enters the environment due to its use as a pesticide; whereas, dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) and dichlorodiphenyldichloroethane (DDD) enter the ecosystem as a product of the degradation of DDT. Therefore, it was proposed to determine the concentration and spatial distribution of p, p'-DDT, p, p'-DDD and p, p'-DDE in superficial sediments of the eastern sector of the Gulf of Cariaco, Venezuela. Samples of surface sediments were taken at 34 established stations, which were subjected to ultrasonic extraction. For the determination of the concentrations of these diphenyl aliphatics, gas chromatography equipped with an electron capture detector was applied, obtaining average values of: 68.79 µg / g of p, p'-DDT, 23.46 µg / g of p, p'-DDD and 3.58 ng / g of p, p'-DDE. The spatial distribution for p, p'-DDT showed the highest concentrations in the stations located in the sack and center of the gulf; while for p, p'-DDD and p, p'-DDE, in the stations of the south and north coast of the Gulf of Cariaco. Regarding the percentage composition, the highest percentage was obtained for p, p'-DDT followed by p, p'-DDD. The levels of toxicity are high for 40% of the stations in the case of p, p'-DDT and p, p'-DDD, so the study area presents a high toxicity risk to benthic organisms.

Key words: pesticides, sediments, DDT, gulf.



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

Introducción

El grupo más antiguo de los organoclorados es el de los difenil alifáticos, el cual incluye el DDT (diclorodifeniltricloroetano), DDD (diclorodifenildicloroetano) y DDE (diclorodifenildicloroetileno). El DDT es el producto químico, probablemente, más conocido y notorio del siglo XX. También es reconocido como el insecticida más efectivo para el control de malaria, fiebre amarilla y otras enfermedades transmitidas por insectos (Ware y Whitacre, 2004).

El DDE y el DDD son compuestos químicos similares al DDT que se originan como productos secundarios de las preparaciones comerciales de dicho compuesto químico. El DDE no tiene uso comercial; sin embargo, el DDD fue utilizado para combatir plagas, pero su uso fue prohibido con el tiempo. El DDT entró al ambiente al ser utilizado como pesticida; en cambio, el DDE y el DDD ingresan al ambiente como contaminante o producto de degradación del DDT (ATSDR, 2002).

El Golfo de Cariaco es uno de los cuerpos de agua más importante de Venezuela, ya que muchas especies utilizan sus aguas para su crecimiento y desarrollo. El golfo representa uno de los 5 sectores que conforman el área total pesquera del nororiente de Venezuela (Quintero *et al.*, 2002). Sin embargo, este cuerpo de agua está actualmente afectado por el desarrollo urbano y por importantes actividades agrícolas que se desarrollan a los alrededores, donde los principales cultivos son la caña de azúcar y la yuca, que conllevan al uso indiscriminado de pesticidas organoclorados, entre ellos, el

DDT comercial. El DDT comercial está compuesto por: 75% p,p'-DDT, 15% o, p'-DDT, 5% p,p'- DDE, <0,5% p,p'-DDD, <0,5 o,p '-DDE y <0,5% de compuestos no identificados (WHO, 1979; Falahudin y Munawir, 2012). Por ser compuestos químicos que permanecen por largo tiempo en el ambiente, se propuso determinar la concentración y distribución espacial de p,p`-DDT, p,p`- DDD y p,p`- DDE en sedimentos superficiales del sector

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

oriental del Golfo de Cariaco, a fin de establecer una línea base ambiental en esta región marino costera e incorporarla a los planes de Manejo Integral de la zona costera del estado Sucre, para una mejor explotación y aprovechamiento de sus recursos.

Materiales Y Métodos

Área de estudio

El Golfo de Cariaco está situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la Fosa de Cariaco entre $10^{\circ} 25' 00''$ - $10^{\circ} 35' 00''$ latitud norte y $63^{\circ} 13' 40''$ - $63^{\circ} 39' 50''$ longitud oeste. El mismo tiene aproximadamente 62 km de longitud en sentido este-oeste y un máximo de 15 km en su parte más ancha. El golfo cubre un área de 642 km², su volumen es estimado en 31,5 x 106 km³ y está separado de la depresión oriental por un umbral submarino entre 60 y 70m de profundidad. Su entrada está ubicada al oeste, con un ancho de 5,5 km, cuya topografía principal es la presencia de una cuenca anóxica sedimentaria ubicada al sur de la región central, con una profundidad cercana a los 93 m (Okuda *et al.*, 1978; Martínez, 2002). Para el desarrollo de esta investigación, fueron establecidas 34 estaciones a lo largo del sector oriental del golfo que comprende la costa norte, desde La Calentura hasta el río Cariaco; la costa sur, desde el río Cariaco hasta el sector de Mariguitar; y dos transectos centrales en sentido este-oeste (Fig. 1). En dichas estaciones las mismas, fueron tomadas muestras de sedimentos durante dos días en el mes de diciembre de 2007, a bordo del Buque Oceanográfico GUAQUERI II del Instituto Oceanográfico de Venezuela.

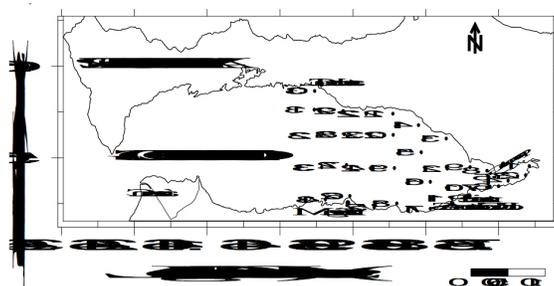


Figura 1. Mapa del Golfo de Cariaco con la ubicación de las diferentes estaciones establecidas para el presente estudio.



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

Procesamiento de las muestras de sedimentos:

Para el tratamiento de las muestras fue elegida la extracción ultrasónica que suele usar como extractante, mezclas de disolventes polares y apolares (Nikolaou *et al.*, 2009). La purificación de las muestras fue realizada por cromatografía de columna abierta rellena con alúmina y sílica gel, previamente activada, siguiendo el método descrito en Pártida-Gutierrez *et al.* (2003). La determinación de las concentraciones fue realizada mediante el uso de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de captura de electrones (CG-DCE) (Storelli *et al.*, 2007).

Condiciones de análisis por CG-DCE:

Las condiciones óptimas para la determinación de p,p'-DDT, p,p'-DDD y p,p'-DDE fueron alcanzadas con un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de captura de electrones de Marca PERKIN ELMER modelo 64217 Autosystem y el detector DCE modelo ASSY-9000 con fuente de poder Ni63 con una columna capilar PESTICIDA QUADREX de sílice fundida de 30 m de longitud x 0,25 mm de diámetro interno y 0,25µm de espesor de capa. El volumen de inyección para las muestras fue de 2mL, con un tiempo para cada corrida de 30 min. La temperatura del inyector y detector se mantuvieron en 300oC. La temperatura inicial fue de 160oC e incrementada hasta 240oC en un radio de 2oC/min, utilizando nitrógeno como gas de arrastre y la presión de la columna se mantuvo en 28kPa.

Los eluatos fueron caracterizados y cuantificados comparando los tiempos de retención con el patrón de referencia estándar suministrados por la casa comercial ULTRA SCIENTIFIC PPM- 608b en metanol lot #624101 Quote #134. Este patrón contiene 15 pesticidas organoclorados, entre los que se encuentran los compuestos de interés y fue usado como solución de calibración y para la identificación de los picos. **Análisis del material de referencia:** Para comprobar la veracidad del método analítico se utilizó material de



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

referencia certificado (MRC -383) suministrado por la Agencia Internacional de Energía Atómica.

Resultados y Discusión

Los porcentajes de recuperación de p,p'-DDT y p,p'-DDD en el material de referencia resultó de 81,64% y 90,01%, respectivamente con coeficiente de variación (CV) < 10% lo indica la exactitud del método aplicado (Rodríguez *et al.*, 2012).

Los coeficientes de correlación (R²) de las curvas de calibración variaron entre 0,9990 para el p,p'-DDD y 0,9999 para el p,p'-DDT. Los límite detección (LD) para los compuestos en las muestras de sedimentos estuvieron en el rango de 0,05 – 0,25 ng/g, mientras que los límites de cuantificación (LC) variaron entre 0,06 y 0,27 ng/g. En cuanto al coeficiente de variación no sobrepasa el 6% lo que demuestra que el procedimiento cromatográfico es confiable.

La distribución espacial para el p,p'-DDT presentó las mayores concentraciones en las estaciones ubicadas en el saco y centro del golfo, mientras que para el p,p'-DDD y p,p'-DDE en las estaciones de la costa sur y norte del Golfo de Cariaco (Fig . 2).

La distribución de estos compuestos en los sedimentos, sugiere un extenso uso en la región de DDT. El saco del Golfo de Cariaco siempre ha sido blanco de acumulación para los pesticidas, sobre todo el DDT, desde los años 60 siempre se han usado como recurso para combatir el paludismo, malaria y fiebre amarilla, puesto que el estado Sucre siempre ha sido un estado malérico según Ministerio Popular Para la Salud (2008).

Estudios en sedimentos en otras partes del mundo mostraron concentraciones más bajas de p,p'-DDT que las encontradas en este estudio. Por ejemplo, la concentración máxima en la bahía de Tampa en el estado de Florida (USA), resultó de 34,90 ng/g (Grabe y Barron, 2004); en el Mar Chiquita en Argentina fue de 22,80 ng/g (Menone *et al.*, 2006); en la costa

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

noroccidental de Baja California se reportó de 0,37 ng/g (Orozco-Borbón *et al.*, 2008) y en sedimentos del mar Rojo resultó de 0,20 ng/g (El Nemr *et al.*, 2012).

Así mismo, se reportaron concentraciones inferiores para p,p'-DDD y p,p'-DDE en otros ecosistemas comparados a los obtenidos en esta investigación. En Egipto, en sedimentos del mar Rojo, las concentraciones fluctuaron entre no detectado (nd) a 0,21 ng/g y nd a 0,12 ng/g (El Nemr *et al.*, 2012); en México, en la costa noroccidental de Baja California, señalaron concentraciones de nd a 0,19 ng/g y nd a 3,91 ng/g (Orozco-Borbón *et al.*, 2008), para las DDE, respectivamente.

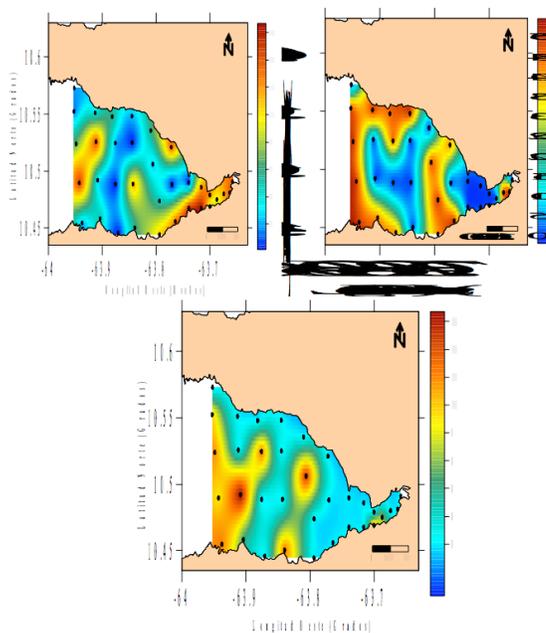


Figura 2. Distribución espacial en (ng/g) de (A) p,p'- DDT (B) p,p'- DDD y (C) p,p'- DDE en los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco.

Las concentraciones de p,p'-DDD en los sedimentos de la zona de estudio, siempre resultaron mayores en todas las estaciones que las obtenidas para el p,p'-DDE, esto, puede indicar la existencia una alta degradación vía aeróbica del p,p'-DDT, marcada por los altos valores en las concentraciones de p,p'-DDE en la costa sur y norte del golfo (Falahudin yMunawir,2011).Lara-Martínetal., (2005) acotaron que los intermedios de degradación presentan mayor concentración respecto al compuesto original, poniendo de manifiesto la



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

degradación de DDT en los sedimentos. Se utilizaron los índices de DDT y sus derivados, tales como DDT/ (DDD+DDE) para conocer si la entrada de DDT al medio es antigua o reciente, la relación superior a 0,5 indica una entrada reciente del DDT, mientras que los valores menores 0,5 indican que la entrada del DDT es de largo plazo o antigua (Wasswa *et al.*, 2011; Falahudin y Munawir, 2011). Los resultados muestran que en 58,82% de las estaciones la relación fue inferior a 0,5 lo que indica que la entrada de DDT a los sedimentos del golfo de Cariaco es antigua o histórica, mientras que para el resto de las estaciones es reciente.

En cuanto a la composición porcentual los mayores porcentajes fueron encontrados para el p,p'- DDT (58,72%) y p,p'- DDD (24,79%) del total de compuestos estudiados. La existencia de una mayor cantidad de DDT en relación con los otros compuestos, es resultado del hecho de que se mantiene en las partes menos profundas del sedimento y permanece sin cambios durante un largo período de tiempo, por su persistencia, estabilidad y resistencia al proceso de degradación (Veljanoska-Sarafiloska *et al.*, 2011).

Evaluar los efectos permisibles de p,p'- DDT, p,p'- DDD y p,p'- DDE sobre el medio ambiente, constituye un aporte importante para su regulación; la valoración de los riesgos ambientales implica una relación entre los niveles esperados de exposición y los efectos sobre una serie de escenarios predeterminados. Por ello, es importante resaltar que en este trabajo, fue llevado a cabo una revisión de los principales parámetros de calidad de los sedimentos marinos basados en la información disponible sobre la toxicidad de p,p'- DDT, p,p'- DDD y p,p'-DDE en el sedimento, por esta razón, se compararon las concentraciones obtenidas con las reportadas por Long *et al.* (1995). Nótese que para los difenil alifáticos, los niveles de toxicidad son altos para el 40% de las estaciones, específicamente para el caso del p,p'- DDT y el p,p'- DDD, por lo que la zona de estudio presenta un riesgo de toxicidad alta para los organismos bentónicos; mientras que para el p,p'- DDE los niveles tóxicos de los sedimentos son moderados en un 40% de las estaciones, indicando que este grupo de difenil alifático presenta un riesgo moderado a alto en la zona de estudio que podría



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

afectar a los organismos bentónicos del Golfo.

Conclusiones

Se determinaron las concentraciones de p,p'-DDT, p,p'- DDD y p,p'- DDE en los sedimentos del área estudiada, lo que permitirá establecer una línea base o de referencia.

El p,p'- DDT tuvo mayor presencia en las estaciones ubicadas en el saco y donde existen actividades agrícolas que pudieran estar interviniendo en la zona de estudio.

En cuanto a la composición porcentual los mayores porcentajes fueron encontrados para el p,p'- DDT y p,p'- DDD del total de compuestos estudiados. Los resultados muestran que la entrada del DDT al ecosistema es mixta, los sedimentos reflejan que para un 58,82% de las estaciones es antigua o histórica, mientras que para el resto es reciente. Las concentraciones obtenidas de p,p'- DDT, p,p'- DDD y p,p'- DDE sugiere que existe una contribución importante de estos compuestos en el golfo y resultan preocupantes, pues fueron superiores a los obtenidos en las normas de calidad de los sedimentos en 40% de las estaciones muestreadas, por lo que existe la necesidad de establecer un monitoreo continuo para evaluar las posibles contribuciones de estos plaguicidas en la zona.

Referencias Bibliográficas

aTSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades). 2002. Reseña Toxicológica del DDT/ DDE/DDD. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.

El Nemr, A. Moneer, A. A., Khaled, A. y El-Sikailyn, A. (2012). Levels, distribution, and risk assessment of organochlorines in surficial sediments of the Red Sea coast, Egypt. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (6), 4835-53.

Falahudin, D., y Munawir, K. (2012). Distribution and sources of persistent organochlorine



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

pesticides in seawater and sediments in transitional season from Banten bay. *Journal of Coastal Development*, 15 (2), 142- 153.

Grabe, S., y Barron, J. (2004). Sediment contamination, by habitat, in the Tampa Bay estuarine system (1993-1999): PAHs, pesticides and PCBs. *Environmental Monitoring and Assessment*, 91, 105-144. Lara-Martín, P., Petrovic, A., Barceló, D. y González-Mazo, E. (2005). Distribución de contaminantes orgánicos en sedimentos costeros de la Bahía de Cádiz. *Ciencias Marinas*, 31(1B), 203- 212.

Long, E., Macdonald, D., Smith, L. y Calder, F. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19, 81-97.

Martínez, G. (2002). Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente*, 41 (1-2), 83-96. Menone, M., Miglioranza, K., Botto, F., Iribarne, O., Qizpun J. y Moreno, V. (2006). Field accumulative behavior of organochlorine pesticides. The role of crabs and sediment characteristics in coastal environments. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1717-1724.

Ministerio del Poder Popular para la Salud. (2008). *Boletín Epidemiológico*, Semana 53, Venezuela. Nikolaou, A., Kostopoulou, M., Lofranos M. y Meric, S. (2009).

Determination of PAHs in marine sediments: analytical methods and environmental concerns. *Global NEST Journal*, 11 (4), 391-405. Okuda, T., Benítez, J., Bonilla, J. y Cedeño G. (1978).

Características hidrográficas del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente*, 17 (1-2), 69-88.

Orozco-Borbón, M. V., de la Rosa-Vélez, J., Ramírez-Álvarez, N., Macías- Zamora, V., Gutiérrez-Galindo, E. A. y Muñoz-Barbosa, A. (2008). DDT in sediments from the



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ALGUNOS PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (DIFENIL ALIFÁTICOS) EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

northwest coast of Baja California (Mexico) and its biotransformation by *Vibrio* sp. *Ciencias Marinas*, 34 (4), 419-432.

Partida-Gutiérrez, D., Villaescusa, J., Macías-Zamora J y Castellón, F. (2003). Contaminantes orgánicos persistentes en núcleos de sedimentos de la región Sur de la Cuenca de Las Californias. *Ciencias Marinas*, 29 (4), 521-534.

Quintero, A., Terejova, G., Vicent, G., Padrón, A. y Bonilla, J. (2002). Los pescadores del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Interciencia*, 27 (6), 286-292.

Rodríguez, E. J., Romero, D. C., Martínez, G. J., Fermín, I. M. y Senior, W. (2012). Influencia del río Manzanares en la biodisponibilidad de metales pesados (Co, Cr, Pb, Zn) en la zona costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. *Avances en Química*, 7 (1), 57-63.

Storelli, M., Perrone, V. y Marcotrigiano, G. (2007). Organochlorine contamination (PCBs and DDTs) in deep-sea fish from the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1662-1689.

Veljanoska-Sarafiloska, E., Jordanoski, M., Stafilov, T. y Stefova, M. 2011. Study of organochlorine pesticide residues in water, sediment and fish tissue in lake Ohrid (Macedonia/Albania). *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 30 (2), 163–179.

Ware, G. y Whitacre, D. (2004). *The Pesticide Book*, 6th ed. Ohio: Meister Media Worldwide Willoughby.

Wasswa, J., Kiremire, B. T., Kizza, P. N., Mbabazi, J. y Ssebugere, P. (2011). Organochlorine pesticide residues in sediments from the Uganda side of Lake Victoria. *Chemosphere*, 82, 130- 136. WHO (World Health Organization). 1979. DDTs and its derivations. New York: WHO.