

NOTA DE INVESTIGACION

**RESIDUOS DE 2,3-DIHIDRO-2,2-DIMETILBENZOFURAN-7-IL
METILCARBAMATO (CARBOFURAN) EN UN SUELO
CON Y SIN USO AGRICOLA**

CASTILLO, Alicia E.; SUBOVSKY, Martha J.; SOSA LÓPEZ, Angela A.;

NUNES, Gilvanda S.* y GIMÉNEZ, Laura

FCA. Sgto Cabral 2131-3400 Corrientes,* Dpto Qca. UFMA Sao Luis (Brasil).

Dirección Electrónica: castillo@agr.unne.edu.ar

RESUMEN

A fin de determinar la residualidad de carbofuran en un Molisol al cabo de un tiempo de aplicación, se realizó un estudio en macetas de 1 kg de suelo a las que se agregó 100 mg L⁻¹ de carbofuran. El suelo utilizado provino de una selección de dos lotes adyacentes, con y sin laboreo. Se tomaron muestras a dos profundidades, según tratamientos: L₁ = Lote con cultivo (0 - 20 cm), L₂ = Lote con cultivo (20 - 40 cm), L₃ = Lote sin laboreo (0 - 20 cm) y L₄ = Lote sin laboreo (20 - 40 cm). El muestreo de suelo se hizo a los 0, 7, 30 y 60 días de aplicación del pesticida. Según la residualidad de carbofuran y el nivel de materia orgánica se encontraron diferencias significativas entre fechas, uso y profundidad. La correlación entre contenido de carbofuran y materia orgánica, resultó significativa para L₁ y L₂ (0.52) teniendo cuenta el uso y según profundidad para L₁ y L₃ (-0.60). Observándose persistencia en todos los tratamientos en las fechas en que se extrajeron las muestras, siendo mayor en los que poseían un mayor tenor de materia orgánica.

Palabras Clave: Carbamato, residualidad de pesticidas, suelos cultivados y sin laboreo

SUMMARY

In order to determine the residuality of carbofuran in molisol after a time of application, a study was realized in pots of 1 kg of soil to which 100 mg L⁻¹ adding to them carbofuran. The employed soil came from a selection of two adjacent lots, with and without use. Samples to two depths were taken, according to treatments: L1 = Lot with crop, (0 - 20 cm), L2 = Lot with crop, (20 - 40 cm), L3 = Lot without tillage (0 - 20 cm) and L4 = Lot without tillage (20 - 40 cm). The soil sampling became to the 0, 35 and 70 days of application of pesticide. According to the residuality of carbofuran and the level of organic matter, significant differences were found between dates, use and depths. The correlation between content of carbofuran and organic matter, was significant for L₁ and L₂ (0.52)

according the use and according to depth for L₁ and L₃ (- 0,60). Persistence was observed in all the treatments in the dates in which the samples were taken, being greater in those than they owned a greater tenor of organic matter.

Key Words: Carbofuran, soils with crops and without tillage, pesticide persistence

INTRODUCCIÓN

El uso del suelo determina los contenidos de materia orgánica total (MO) del mismo, un suelo sin laboreo por varios años y con buena vegetación tiende a presentar mayores niveles de MO que los mismos suelos en condiciones de cultivo y laboreo. El contenido en materia orgánica del suelo influye en dos sentidos en la cantidad de plaguicidas que se mueve en el perfil. Por un lado la materia orgánica es una fuente de energía para los microorganismos y éstos son uno de los principales responsables de la degradación de plaguicidas, por lo que al incrementarse aquella aumenta la bioactividad y consecuentemente la degradación de los mismos. La movilidad de los plaguicidas hacia napas profundas viene condicionada por las características intrínsecas de los productos y está estrechamente ligada con las propiedades del medio en que se encuentren (Doran, 1980, Franzluebbbers *et al.*, 1999, Husain *et al.*, 1999). El transporte de esta sustancia través del perfil depende especialmente del contenido de de los constituyentes adsorptivos del suelo, MO, pH y de las propiedades termodinámicas del mismo como solubilidad en agua y volatilización (Williams *et al.*, 2002).

Un alto porcentaje de los plaguicidas usados son inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE), es decir que son poderosos agentes que inhiben a la enzima colinesterasa, la que actúa sobre la acetilcolina a nivel del Sistema Nervioso, produciendo daños irreversibles que en general son mortales; de ellos, el 55 % pertenecen al grupo de los organofosforados, 11 % a los carbamatos y el resto a otros. Estas sustancias han sido detectadas en muestras

de agua, suelo y alimentos. Las consecuencias del uso extensivo de estos materiales, son muchas y de distinta gravedad afectando la salud humana (Castillo *et al.*, 2007).

El carbofuran es uno de los carbamatos más utilizados en el Nordeste Argentino, el mismo se aplica para combatir distintos tipos de insectos que atacan principalmente a los cultivos frutihortícolas de la región. Cuando este pesticida es aplicado al suelo presenta una baja constante de adsorción y moderada vida media (1 a 8 semanas) lo que trae como consecuencia su lavado hacia las napas, según el tipo de suelo (Cogger *et al.*, 1998). Su efectividad está relacionada fundamentalmente con la movilidad y persistencia. A pesar de su potencial de movilidad, el carbofuran fue encontrado menos frecuentemente en aguas subterráneas que otros. Numerosos estudios afirman que la retención y degradación de ellos están directamente relacionados con el contenido de materia orgánica del suelo (Cox *et al.*, 1997; Singh, 2003).

El objetivo del presente trabajo fue determinar la residualidad de carbofuran en un Molisol al cabo de un tiempo de aplicación en un estudio en macetas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron dos áreas con un suelo del Orden Molisol. Gran Grupo, Hapludol. Subgrupo Entico, Serie Cabral, proveniente del Departamento Gral. San Martín ubicado en el NE de la Pcia. del Chaco (Argentina). Se tuvieron en cuenta para dicha elección dos situaciones de uso distintas (adyacentes una de la otra), en una de ellas se practica agricultura convencional hace 53 años, distintas rotaciones. La otra situación corresponde a un lote que fuera desmontado y sin laboreo por más de 23 años. Este suelo presenta un drenaje bueno, con capacidad de uso I y II, MO 1.5-3.0, pH 6.7-7.0 (Comunicación personal EE INTA Sáenz Peña). Las muestras de suelo fueron tomadas a dos profundidades de las áreas seleccionadas y luego secadas al aire y tamizadas a 2 mm. El ensayo se realizó en invernáculo, en macetas de plástico negro, en las mismas se colocó 1 kg del suelo tamizado, se saturaron por capilaridad con agua destilada, dejándolas a libre drenaje por 24 h, a las mismas se agregó 100 mg L⁻¹ de carbofuran (proporción según recomendación del producto comercial), adicionando una cantidad conocida de agua destilada. Se analizaron distintas muestras para determinar si el suelo a experimentar no presentaba residuos del pesticida, y en todos los casos dio negativo para carbofuran, desconociéndose si hubiera otro pesticida presente.

Las macetas se mantuvieron a capacidad de campo durante el tiempo que duró el ensayo (60 días en total), y a una temperatura media de 25°C. La

extracción de muestras de suelos se efectuó a los 0, 7, 30 y 60 días de aplicado el producto utilizando un pequeño barreno y a distintas profundidades de la columna.

Para los análisis de las variables seleccionadas se emplearon los métodos: MO por Walkey y Black (Nelson y Sommers, 1982) y pH por método potenciométrico (1:2.5 relación suelo: agua). El carbofuran se analizó utilizando de acetato de etilo grado-pesticida en presencia de sulfato de sodio, luego se agitó, homogeneizó y se lo centrifugó por unos minutos, de esa manera se separaron las fases sólida y líquida (esta última contenía el carbofuran que fue extraído de la fase sólida). El extracto se evaporó a sequedad para su dilución con metanol. El patrón de carbofuran de grado analítico fue provisto por Riedel-de-Haën, con una pureza mayor de 95%. Soluciones patrón del pesticida en metanol para la calibración fueron preparadas en las siguientes concentraciones: 5.0, 0.5 y 0.1 µg mL⁻¹. La respuesta de detección fue lineal en el rango de las concentraciones elegidas. Los extractos de las distintas muestras fueron objeto de diluciones. Las soluciones de trabajo fueron preparadas diariamente en metanol. Para su determinación se usó un HPLC LKB Biochrom con detección extenso UV (Cambridge, UK) a 210 nm, con columna C18 (12,5 cm * 4 mm Ø i). Condiciones de trabajo: Fase móvil 0,80 mL/min; metanol 60/acetronitrilo 25/ agua 15 (v/v); tiempo de retención del carbofuran: 15,2 minutos, Bajo estas condiciones cromatográficas y las diluciones adecuadas, el límite de detección se mantuvo dentro del rango seleccionado.

Los tratamientos fueron los siguientes: L₁ = Lote con laboreo, (0 - 20 cm), L₂ = Lote con laboreo, (20 - 40 cm), L₃ = Lote sin laboreo (0 - 20 cm) y L₄ = Lote sin laboreo (20 - 40 cm). El diseño experimental fue un arreglo factorial con 3 factores, fecha: 4 niveles, uso: 2 niveles (con y sin laboreo), profundidad: 2 niveles (0-20 y 20-40) con 4 repeticiones. Se realizaron comparaciones de medias utilizando el test de LSD Fisher (α 0,05) y las correlaciones por el coeficiente de Pearson.

RESULTADOS

Se encontraron diferencias significativas entre fechas, uso y profundidad en su relación con los residuos de carbofuran (Tablas 1, 2 y 3). En el mismo sentido de relación, se encontraron diferencias significativas según el nivel de MO entre fechas, uso y profundidad (Tablas 1, 2 y 3). La correlación entre contenido de carbofuran y MO, resultó significativa para L₁ y L₂ (0,52) teniendo cuenta el uso (sin y con laboreo) y según profundidad para L₁ y L₃ (-0,60). Observándose persistencia en todos los tratamientos en las fechas en que se extrajeron las muestras, siendo mayor en los que poseían un mayor tenor de materia orgánica. El coeficiente de

variación para la residualidad del carbofuran fue 19,76 % y del 6.05% en el nivel de MO para el total de tratamientos (N = 64).

El contenido de materia orgánica encontrado en las determinaciones a través de toda la experiencia varió muy poco en todos los tratamientos. Situación que puede ser debida al tiempo empleado en la misma.

En las correlaciones efectuadas se encontró significancia entre el residuo de carbofuran y MO en los tratamientos de suelo con laboreo (0.52) y para la profundidad de 0-20 cm (-0.60).

Tabla 1: Niveles medios de carbofuran y MO a los 0, 7, 30 y 60 días en todos los tratamientos

Fecha (días)	Carbofuran (mg.kg ⁻¹)		MO (%)	
60	13,69	a	1,84	a
30	14,06	a	1,90	a
7	15,50	ab	1,97	ab
0	17,06	ab	1,98	ab

* Letras distintas indican diferencias significativas (p<=0.05).

Tabla 2: Niveles medios de carbofuran y MO en tratamientos con laboreo (L₁ y L₂) y sin laboreo (L₃ y L₄)

Uso	Carbofuran (mg.kg ⁻¹)		MO (%)	
Sin Laboreo	13,19	a*	1,22	a
Con Laboreo	16,97	b	2,63	b

* Letras distintas indican diferencias significativas (p<=0.05).

Tabla 3: Niveles medios de carbofuran en tratamientos según profundidad L₁ y L₃ (0-20 cm) y L₂ y L₄ (20-40 cm)

Prof. (cm)	Carbofuran (mg.kg ⁻¹)		MO (%)	
20-40	12,50	a*	1,86	a
0-20	17,66	b	1,99	b

* Letras distintas indican diferencias significativas (p<=0.05).

DISCUSIÓN

Los valores encontrados pueden responder a una serie de factores. El hecho de que se haya encontrado residuos de carbofuran en todos los tratamientos y a lo largo de la experiencia, puede deberse a que el mismo tiene una alta solubilidad en agua 351 mg L⁻¹ a 25 ° C y por su bajo coeficiente de adsorción, es muy móvil a través del perfil (Nicosia *et al.*, 1991). Las mayores concentraciones de carbofuran se encontraron en los suelos con mayores contenidos de MO. Se presume entonces que solamente la

MO del suelo y la solubilidad del mismo fueron los condicionantes de su persistencia. Respecto a este comportamiento, algunos estudios consideran que a veces el contenido de materia orgánica en suelos de baja adsorción puede ser promotor para reducir el lixiviado de pesticidas, aunque también se considera que la misma materia orgánica a veces da como resultado un incremento a la movilidad de pesticidas (Graber *et al.*, 1995, 2001; Worrell *et al.*, 2001), debido a que el carbono orgánico disuelto modifica el resultado en la solución del suelo forma complejo con el pesticida y le sirve como vehículo para el transporte de pesticidas a capas más profundas (Singh, 2003).

CONCLUSIÓN

De los resultados obtenidos se observan residuos en todos los tratamientos, aunque estos son mayores en suelos con mayor tenor de materia orgánica bajo condiciones controladas, los que podrían ser extrapoladas a una situación real de cultivo bajo cubierta. Lo que implicaría aumentar la prevención en el manejo de estos pesticidas, tanto para enviar al mercado productos potencialmente contaminados, como también, que dichos pesticidas sean arrastrados a napas de aguas con los consecuentes riesgos.

BIBLIOGRAFÍA

- Castillo A. E.; Subovsky, M.J.; Sosa López, A.A. Gilvanda, S. Nunes. 2007. Persistencia de Carbofuran en un molisol con diferentes usos. *Revista Científica UDO Agrícola* 7(1):204-208. 2007.
- Cogger C. G.; J. D. Stark; L. W. Bristow; L. W. Getzin and M. Montgomery. 1998. Transport and persistence of pesticides in alluvial soils: II. Carbofuran. *Journal of Environmental Quality* 27: 551-556.
- Cox L.; R. Celis; M. C. Hermosin; A. Becker and J. Cornejo. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 56: 151-161.
- Doran J. W. 1980. Soil microbial and biochemical changes associated with reduced tillage. *Soil Science Society of America Journal* 44: 765-771.
- Franzluebbers A. J.; G. W. Langdale and H. H. Schomberg. 1999. Soil Carbon, Nitrogen, and aggregation in response to type and frequency of tillage. *Soil Science Society of America Journal* 63: 349-355.
- Graber E. R.; Z. Gerstl; E. Fischer and U. Milgenrin. 1995. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent. *Soil Science Society of America Journal* 59: 1513-1519.
- Hussain I.; K. R. Olson and S. A. Ebelkhar. 1999. Long-term tillage effects on soil chemical

- properties and organic matter fractions. Soil Science Society of America Journal 63: 1335-1341.
- Nelson D.W., Sommers, L.D., 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Methods of soil analysis. Part 2 (Page, A.L. et al., eds.). Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI, USA.
- Nicosia S.; Carr, D. A. Gonzalez and M. K. Orr. 1991. Off-field movement and dissipation of soil-incorporated Carbofuran from three commercial rice fields. Journal of Environmental Quality 20: 532-539.
- Singh N. (2003). Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed columns. Journal of Environmental Quality 32: 1743-1749.
- Williams C. F.; J. Letey and W. J. Farmer. 2002. Molecular weight of dissolved organic matter-napropamide complex transported through soil columns. Journal of Environmental Quality 31: 619-627.
- Worrell F.; M. Fernández-Perez; A. C. Johnson; F. Flores-Cesperedes and E. Gonzalez-Pradas. 2001. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. Journal of Contaminant Hydrology 49: 241-262.