

Nota Técnica

RESIDUOS DE AGROQUÍMICOS EN SEDIMENTOS DE RÍOS, POÁS, COSTA RICA

Federico Masís¹, Juan Valdez^{**}, Tatiana Coto^{***}, Sandra León^{**}*

Palabras clave: Ríos, sedimentos, materia orgánica, textura, plaguicidas organofosforados, plaguicidas organoclorados

Keywords: Rivers, sediments, organic matter, texture, organophosphorical pesticides, organochlorine pesticides

Recibido: 26/11/07

Aceptado: 11/03/08

RESUMEN

Se analizó la presencia y distribución de agroquímicos organofosforados y organoclorados en los sedimentos de 3 ríos localizados en un área de producción de ornamentales en el cantón de Poás, Alajuela, Costa Rica. El estudio comprendió 8 meses, con la idea de abarcar las épocas seca, de transición, y lluviosa. Los sedimentos fueron colectados en 10 estaciones de muestreo, ubicadas a lo largo de los ríos, y caracterizados de acuerdo con su contenido de materia orgánica y textura. En 7 de las 10 estaciones muestreadas fueron hallados residuos de agroquímicos con concentraciones detectables, en al menos 1 de cada 4 muestras, pero solo en 4 estaciones los residuos alcanzaron niveles cuantificables. Los residuos evaluados incluyeron 21 agroquímicos entre organofosforados y organoclorados, pero solo fueron encontrados 3 organoclorados, debido a su persistencia en los sedimentos. Los residuos correspondieron a PCNB ($80-800 \mu\text{g.kg}^{-1}$), Endosulfan- β ($40-50 \mu\text{g.kg}^{-1}$) y Endosulfan- α ($90 \mu\text{g.kg}^{-1}$). El Clorotalonil fue detectado solo en una muestra.

ABSTRACT

Agrochemical residues in rivers sediments, Poás, Costa Rica. The study analyzed the agrochemical residues distribution in sediments of 3 rivers in Poás Cantón, Alajuela, Costa Rica, located in an ornamental plant production area. The study comprised 8 months in order to assure 3 seasonal episodes: dry, transitional, and rainy seasons. Sediments were taken in 10 sampling stations along the rivers and characterized by a determination of their organic matter and texture. In 7 out of 10 sampling stations pesticide residues were detected in at least 1 of 4 samplings, but quantified only in 4 stations. Agrochemical residues evaluated included 21 organophosphorical and organochlorine pesticides; however, we found residues of only 3 organochlorine pesticides, due their high persistence in the sediment. Residues corresponded to PCNB ($80-800 \mu\text{g.kg}^{-1}$), Endosulfan- β ($40-50 \mu\text{g.kg}^{-1}$), and Endosulfan- α ($90 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Chlorothalonil was detected in only one sample.

1 Autor para correspondencia. Correo electrónico: fmasis@itcr.ac.cr

* Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica.

** Escuela de Química. Universidad Nacional. Heredia, Costa Rica.

*** Ministerio de Agricultura y Ganadería, actualmente en el Departamento de Ciencias Forenses del Organismo de Investigación Judicial.

INTRODUCCIÓN

Costa Rica está entre los países que más utiliza agroquímicos en América Latina. Por lo tanto el tema de los residuos de agroquímicos en el ambiente es un asunto de importancia. Los sedimentos de ríos han sido poco estudiados en Costa Rica y no se cuenta con una metodología oficial para la evaluación de sedimentos. Además, los estudios ambientales pueden ser complejos, y en casos como este, la presencia del volcán Poás genera variabilidad en la acidez que regula la biodisponibilidad de los agroquímicos en el agua, además de la adición de sulfatos provenientes de emanaciones de gases. Tampoco se puede tener control de las adiciones de sulfatos, provenientes de los fertilizantes; particularmente en una zona donde para el año 2001 las fincas de helechos ocupaban 472 ha, ubicadas a una elevación media de 1500 msnm; el bosque ocupaba 1730 ha, las pasturas 1734 ha, y el café 1327 ha (Lee Mo 2001).

En Costa Rica los estudios sobre el efecto de los agroquímicos en el ambiente incluyen: la acumulación de agroquímicos organoclorados en huevos de aves acuáticas (Hidalgo 1986, Wesseling 1992); agroquímicos en muestras de agua en una finca bananera del Valle de la Estrella (Abarca y Ruedert 1992); el efecto de los agroquímicos sobre la fauna acuática y la presencia de residuos de distintos agroquímicos en suelos, aguas superficiales, aguas subterráneas y organismos acuáticos en diferentes zonas del país (Castillo *et al.* 1994, 1997, Rodríguez 1997, Lee Mo 2001, MAG 2002).

Por su naturaleza, los sedimentos de río son sustratos que permiten inferir la historia agrícola de una región, pues en ellos se acumula parte de los residuos que se adiciona al ecosistema, según las prácticas agrícolas de un lugar y las propiedades de los agroquímicos utilizados. Por lo general, las capas superficiales del sedimento representan la entrada más reciente de sustancias antropogénicas al sistema (Richardson 1991, McGroddy *et al.* 1996). Kim *et al.* (2007) encontraron altas concentraciones de residuos de agroquímicos de 0-2 cm de sedimento y

Covaci *et al.* (2005) encontraron residuos hasta aproximadamente 50 cm de profundidad en los sedimentos.

Tanto la materia orgánica (MO) como la fracción mineral fina de los sedimentos, funcionan como adsorbentes de los agroquímicos o sus metabolitos (Kile *et al.* 1995). Por lo que conocer las características de un sedimento, entre ellas su contenido de partículas finas (arcillas y limos) y de MO (carbono orgánico), permite determinar si un residuo de agroquímico será retenido y además inferir posibles acumulamientos a lo largo de un río (Connell 1997, Richardson 1991).

Uno de los criterios en la fabricación de agroquímicos es su tiempo de degradación (Rodríguez 1997), el cual no debe ser muy alto para evitar daños en el ambiente; se sugiere que la tasa de degradación de los agroquímicos, en las zonas tropicales cálidas y húmedas sea alta (Castillo *et al.* 1997). Sin embargo, en general están diseñados para ser tóxicos, solubles y persistentes, en mayor o menor grado, características que los hacen esencialmente peligrosos. En ocasiones, los ingredientes activos reaccionan y se transforman en compuestos aún más tóxicos, aunque a menudo también pueden degradarse para producir metabolitos inertes (Rodríguez 1997).

Las vías de llegada de los residuos de agroquímicos al agua son: 1- la erosión eólica de sedimentos contaminados con residuos; 2- la erosión hídrica de las capas superficiales del suelo con residuos de agroquímicos; 3- el lavado de los residuos localizados sobre las superficies de aplicación; 4- el lavado de los residuos que se encuentran en la atmósfera; y, 5- los derrames y accidentes (García 1991).

El objetivo de este estudio fue caracterizar la distribución espacial y temporal de algunos residuos de agroquímicos en los sedimentos de 3 ríos pertenecientes a la cuenca del Poás, específicamente en los primeros 4 km desde la naciente de estos ríos. Los resultados derivados son comparados en tiempo y espacio; para determinar los sitios con concentraciones de agroquímicos y observar la capacidad de autoremediación del río Poasito hasta confluir con el río Poás. Este

trabajo es parte de un grupo de estudios, que trata de entender el comportamiento de los residuos de agroquímicos en la zona de Poás (MAG 2002, Lee Mo 2001).

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación

El área de estudio se encuentra en el valle central de Costa Rica, comprende aproximadamente 2500 ha en las faldas del Volcán Poás (zona más alta de la cuenca del Poás), entre 10°09'36,4"N - 84°12'12,1"O y 10°06'03,5"N - 84°13'01"O, en el distrito de Sabana Redonda, Alajuela. La cuenca del Río Poás es representativa de las características de la Depresión Tectónica Central y de la Sierra Volcánica Central. El caudal que el río Poás puede desarrollar luego de la confluencia con el río Itiquis es de un mínimo de 2300 l.s⁻¹ y está determinado por el clima y por el uso del suelo. La recarga hídrica o capacidad de infiltración de agua hacia los mantos acuíferos anual total de la zona del Poás es de 0,3168 km³ (24741,6 mm) (Asociación Costarricense de Recursos Hídricos y Saneamiento Ambiental 1989).

Estaciones de muestreo

Las muestras se tomaron en abril, mayo, agosto y octubre del 2003 (4 muestreos) en 10 estaciones ubicadas en el lecho de los ríos Poás, Poasito y Colorado, todos dentro del cantón de Poás en Alajuela (Figura 1).

El diseño espacial para la ubicación de las estaciones de muestreo es el siguiente:

- Río Poás, con 3 puntos numerados como: P1, P9 y P10, donde P1 es el control y está ubicado 1 km antes de las actividades agrícolas, P9 se encuentra localizado en el medio de las actividades agrícolas y P10 está 2 km después de las actividades agrícolas.
- Río Poasito, con 5 puntos de muestreo Ps2, Ps3, Ps4, Ps5 y Ps8, donde Ps2 es el control y esta ubicado 1 km antes de las

actividades agrícolas, Ps3, Ps4 y Ps5 están en medio del río, espaciadas aproximadamente 1,5 km, y Ps8 es el último punto luego de la confluencia del Río Poasito con el Río Colorado. Este río tiene más estaciones de muestreo ya que está en medio de la actividad agrícola intensiva.

- Río Colorado, con 2 puntos de muestreo C6 y C7, donde C6 corresponde a una estación donde el río es estacional, ya que solo tiene caudal cuando llueve, y C7 es una estación que se encuentra luego de una naciente ubicada en medio del río.

Toma de las muestras

El primer muestreo "A" de sedimentos se realizó el 1 de abril de 2003, durante la época más seca (enero-abril) con un promedio mensual de precipitación de 182 mm. El segundo muestreo "B" se realizó el 27 de mayo de 2003, época de la transición seca-lluviosa, con una precipitación mensual promedio de 396 mm. El tercer muestreo "C" se llevó a cabo el 6 de agosto de 2003, durante la época de lluvias, en la cual durante el año 2003 se presentó el mes más seco con 150 mm durante el mes de agosto. El cuarto muestreo "D" se realizó el 7 de octubre de 2003, cuando la estación lluviosa estaba definida y se alcanzó un promedio mensual de 664 mm de lluvia. Durante el período de estudio ocurrió un evento de precipitación de 15 días en el que se contabilizó un total de 300 mm de lluvia (Figura 2).

La colecta de sedimentos se efectuó con una espátula de aluminio, tomando de forma aleatoria el primer centímetro superficial de sedimento en 20 submuestras por estación. Las muestras se colocaron en una hielera con refrigerante para ser transportadas al laboratorio a -10°C.

Evaluaciones

Al sedimento se le determinó la MO por el método de Walkly y Black (Briceño y Pacheco 1984) y la textura por el método del hidrómetro de Boyoucos (Cervantes y Mojica 1981). Los análisis de residuos de agroquímicos se realizaron

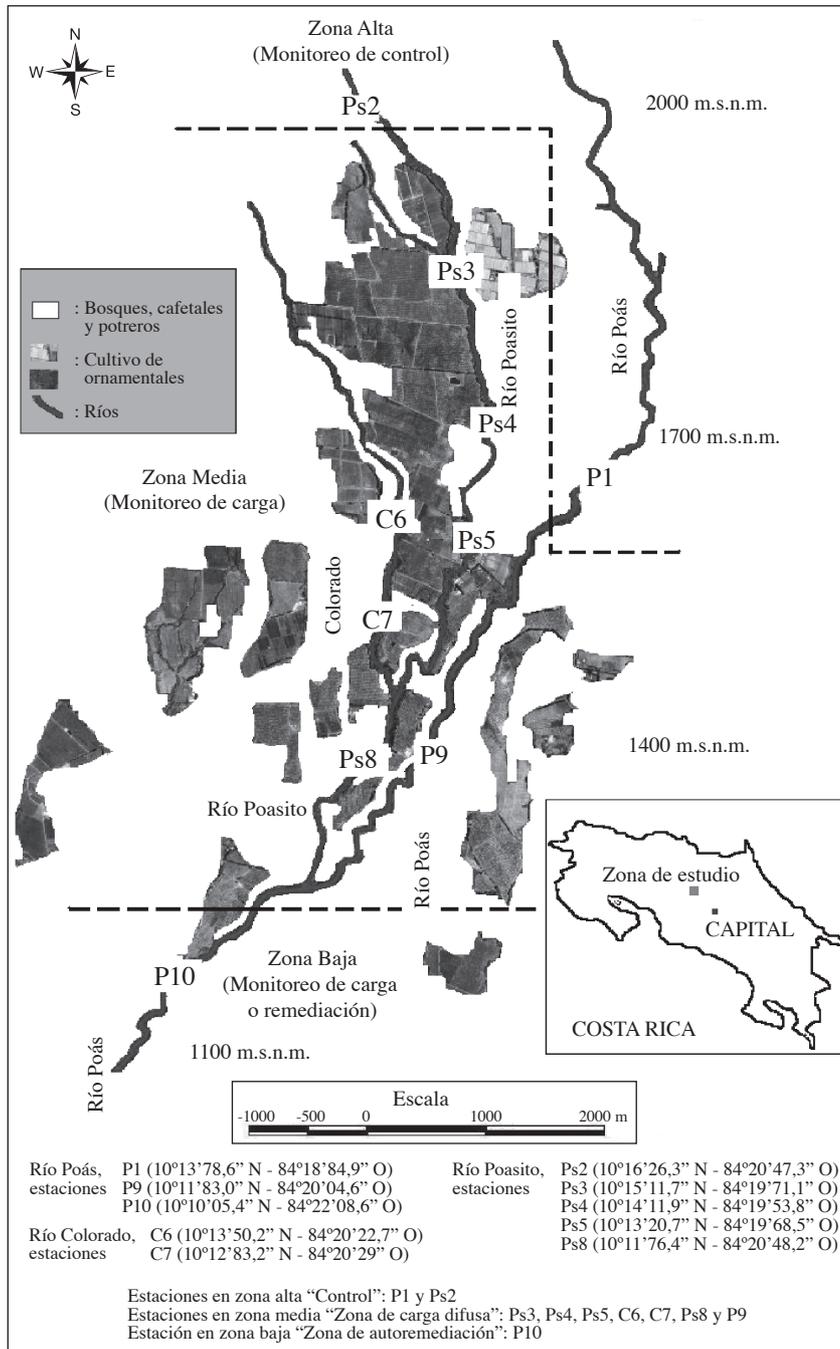


Fig. 1. Distribución espacial del sitio de estudio.

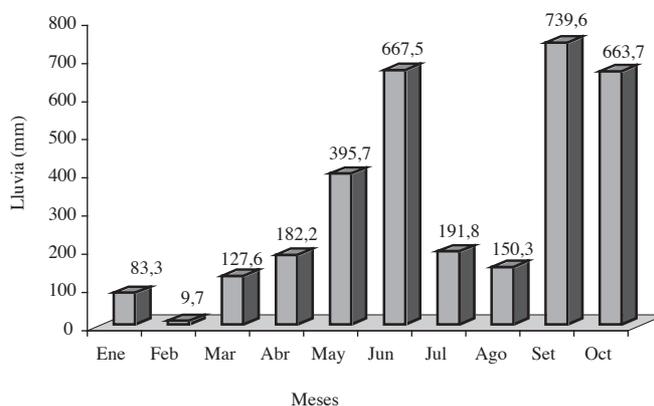


Fig. 2. Promedios mensuales de lluvia (mm) del área de estudio. Enero a octubre, 2003. (Fuente: Estación Laguna de Fraijanes, IMN).

con el método EPA 3550B-1996: extracción ultrasónica (para orgánicos semi-volátiles), empleando la metodología descrita por Keith (1994).

Análisis de los residuos de agroquímicos en los sedimentos. Se tomó 25 g de sedimento homogeneizado para hacer 2 extracciones sucesivas de 25 ml con diclorometano, dispersando con ultrasonido. El extracto obtenido se filtró en algodón, empleando NaSO_4 como adsorbente de agua; el efluente orgánico (con posibles residuos de agroquímicos) se concentró y llevó a un volumen de 2 ml con una mezcla 1:1 de acetato de etilo:ciclohexano, pasando 1 ml de esta solución por una columna de permeación de gel y recogiendo por aparte la fracción de 22 a 52 ml. Esta fracción se concentró y luego se diluyó con 3 ml de acetona para realizar el análisis de agroquímicos organofosforados en la solución. Los restantes 2 ml se secan en rotavapor y se cambia el disolvente con 3 lavados sucesivos de hexano; la solución se pasa por una columna de Florisil (Mg_2SiO_3), se concentra y se lleva a 2 ml con hexano para el análisis de organoclorados.

El análisis de residuos organofosforados se realizó utilizando un cromatógrafo de gases

Agilent Modelo 6890 (FPD) y el análisis de residuos organoclorados con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Mod 5890 (ECD). Los análisis confirmatorios se realizaron mediante un detector de espectrofotómetro de masas acoplado (GC-MS).

Tratamiento de los datos

Los resultados de agroquímicos organofosforados tienen un límite de detección de $24 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de masa seca de sedimento. Los resultados de organoclorados detectados se reportan sobre una concentración de $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ en masa seca de sedimento y por debajo del límite de cuantificación de $40 \mu\text{g.kg}^{-1}$; sobre $40 \mu\text{g.kg}^{-1}$ en masa seca de sedimento la concentración es reportada como cuantificada.

En los análisis de fracción fina se reporta la media aritmética del resultado de 3 mediciones, e incorpora la suma de los porcentajes de arcillas y limos (excluyendo el porcentaje de arena).

Los resultados de MO, fracción fina y residuos de organoclorados que se reporta en resultados no se promedian pues corresponden a unidades independientes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ubicación y descripción de los sitios de muestreo

En la figura 1 se presenta el área de estudio. La zona alta se empleó como área de control, por estar exenta de la influencia agrícola, de hecho en las estaciones P1 del río Poás y Ps2 del río Poasito no se detectó ningún agroquímico en los 4 muestreos realizados (Figura 3 y Cuadro 1). En la zona media, inmersa en actividades productivas intensivas, se ubicó las estaciones del río Poasito (Ps3, Ps4, Ps5, Ps8 y P9), del río Colorado (C6 y C7); aquí se destacan las estaciones del río Colorado (C6 y C7), pues corresponden a los sitios con mayor proporción de muestras con residuos de agroquímicos en concentraciones cuantificables (Figura 3 y Cuadro 1). La zona más baja es la de autoremediación y está representada por la última estación del río Poás (P10); 1 km río arriba convergen las aguas de los ríos Colorado, Poasito y Poás, en esta estación se cuantificó PCNB en 1 de 4 los muestreos (Figura 3, Cuadro 1). Distribuciones espaciales semejantes a la del presente trabajo han sido reportadas por Richardson (1991) y Yehouenou *et al.* (2006).

Características pluviométricas del área de estudio

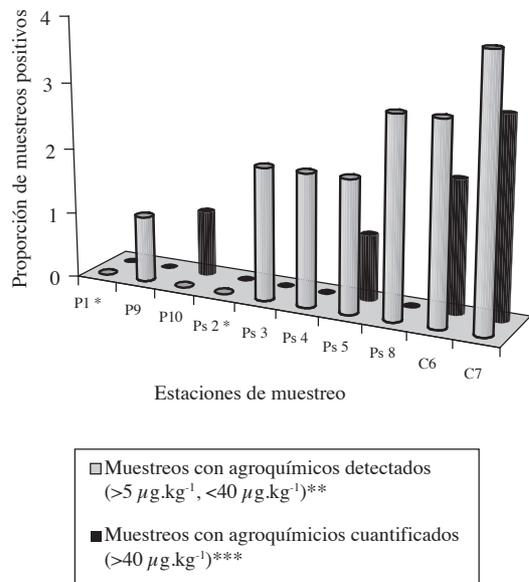
La precipitación interviene directamente en la distribución de las sustancias aplicadas a un ambiente determinado. La figura 2, muestra que en la región en estudio, la distribución de la lluvia es bimodal, ya que durante la época lluviosa se presenta una disminución de la misma, conocida localmente como canícula, que es un periodo seco de corta duración, luego del inicio de la estación lluviosa. Durante la época lluviosa del 2003, el mínimo de precipitación mensual promedio ocurrió en febrero (10 mm) y el máximo en setiembre (740 mm). Para efectos del presente estudio esto es importante, ya que la precipitación es un factor influyente en la remoción de los residuos de agroquímicos y su resultante deposición en los sedimentos, de esa forma se explica por

qué es posible cuantificar residuos que en muestreos anteriores solo fueron detectados.

Caracterización de los residuos de agroquímicos en los sedimentos

En el cuadro 1 se reúne los resultados de la caracterización de los sedimentos y de los análisis de residuos de agroquímicos. Consistente con la figura 3, en este cuadro se presenta el residuo específico hallado y su concentración. También es posible observar que las estaciones C6 y C7 del río Colorado tienen la mayor concentración de PCNB, el cual fue detectado en los 4 muestreos.

En el cuarto muestreo "D" es posible apreciar la cuantificación del Endosulfan α y β , el cual solo había sido detectado en los muestreos anteriores (A, B y C). Esto sugiere que el agroquímico pudo ser utilizado en las fechas correspondientes a los muestreos previos a este último.



*= Estaciones de control negativo

Fig. 3. Proporción relativa de los muestreos con presencia de agroquímicos en sedimentos durante el período de evaluación.

Cuadro 1. Caracterización de los sedimentos.

Muestreo	Río	Estación Muestreo	M.O.** %	Fracción fina*** %	Agroquímicos detectados	Agroquímicos cuantificados
A	Colorado	C6	11,6	29	1 b, d	0
		C7	11,9	26	1 a, b, d	1 d (167±20 µg.kg ⁻¹)
	Poasito	Ps2*	6,7	15	0	0
		Ps3	10,4	25	1 b, d	0
		Ps4	13,5	13	1 d	0
		Ps5	4,8	13	1 a, b, c, d	0
		Ps8	5,1	13	1 a, b, d	0
	Poás	P1*	1,4	7	0	0
		P9	5,7	17	0	0
		P10	6,3	16	0	0
B	Colorado	C6	5,6	11	0	0
		C7	6	13	1 a, d	1 d (876±90 µg.kg ⁻¹)
	Poasito	Ps2*	0	0	0	0
		Ps3	2,1	8	0	0
		Ps4	8,1	12	0	0
		Ps5	12,1	6	0	0
		Ps8	7,8	23	1 a	0
	Poás	P1*	2,5	7	0	0
		P9	4,3	13	0	0
		P10	3,5	15	0	0
C	Colorado	C6	4,4	17	1 a, b, d	0
		C7	9,4	31	1 d	1 d (81±11 µg.kg ⁻¹)
	Poasito	Ps2*	7,1	25	0	0
		Ps3	11,9	29	1 a, b, d	0
		Ps4	11,1	20	1 d	0
		Ps5	15,9	26	1 d	0
		Ps8	8,7	27	1 d	0
	Poás	P1*	2,4	12	0	0
		P9	3,1	16	0	0
		P10	5	15	0	0
D	Colorado	C6	3,8	12	1 a, b, d	1 b (51±9 µg.kg ⁻¹), d (110±13 µg.kg ⁻¹)
		C7	4,6	16	1 a, b, d	1 d (196±21 µg.kg ⁻¹)
	Poasito	Ps2*	10,1	18	0	0
		Ps3	3	12	0	0
		Ps4	8,8	22	1 a, b	0
		Ps5	6,4	10	1 a, b	1 a (93±12 µg.kg ⁻¹), b (44±9 µg.kg ⁻¹)
		Ps8	2,3	18	0	0
	Poás	P1*	2,1	11	0	0
		P9	3	10	1 a, d	0
		P10	2,1	15	1 d	1 d (93±12 µg.kg ⁻¹)

a = Endosulfan α ; b = Endosulfan β; c = Clorotalonil;

d = PCNB = Pentacloronitrobenzeno

1 = "Sí" se encontró (está detectado o cuantificado)

0 = "No" se encontró (no está detectado o cuantificado)

* = Estaciones de control negativo (fuentes cercanas a la naciente del río)

** = M.O = materia orgánica

*** = % Fracción fina = % Limo + % arcilla

El sombreado indica el control.

Es importante comprender la naturaleza del río Colorado para un mejor entendimiento de los resultados. Dicho río tiene un caudal estacional (antes de la estación C7), que depende solamente de agua de lluvia; justo en la estación de muestreo C6, este sitio permanece seco la mayor parte del año (época seca), favoreciendo así la inmovilización de algunos de los residuos más persistentes, tal es el caso del PCNB (fungicida organoclorado) y el Endosulfan (insecticida organoclorado). Para los 4 muestreos de los sedimentos del río Colorado, fueron detectados residuos de PCNB y Endosulfan en las estaciones C6 (estación seca del río Colorado) y 7 (naciente "Los Pinitos"), excepto en la estación C6 en el muestreo del 27 de mayo, debido a que se tomó sedimento seco. En el sedimento seco se acentúan procesos de degradación como la foto-descomposición de los residuos de agroquímicos así como los procesos físicos de volatilización. Entre la estación C6 y C7 se ubica la naciente "Los Pinitos", la cual aporta caudal al río Colorado a partir de las coordenadas 10°12'8,3" N y 84°20'4,8" O de la estación de muestreo C7. Antes de esta naciente, el río permanece seco y solo presenta caudal cuando hay precipitaciones fluviales, esto explica la variabilidad en las concentraciones encontradas en las estaciones C6 y C7. En la estación C7 del río Colorado, al aumentar las precipitaciones pluviales aumenta también la concentración de PCNB en el sedimento, a excepción del muestreo "B" del 27 de mayo. Este comportamiento donde la detección de residuos de agroquímicos aumenta con la presencia de lluvias en comparación con la época seca ya ha sido mencionado por Mitchell *et al.* (2005), Zhou *et al.* (2006), Margoum *et al.* (2006) y Shulz (2001).

De acuerdo con Squillace y Thurman (1992), el transporte de los agroquímicos, entre ellos los herbicidas persistentes, ocurre dentro de un período crítico de 2-6 semanas luego de la aplicación, con un modelo de contaminación no puntual (carga difusa). Una vez en el agua los agroquímicos se adsorben en la fase orgánica del sedimento. Robert (1995) y Lee *et al.* (2001) afirman que los materiales que contribuyen más

significativamente a las fuerzas de adsorción de los sedimentos son las sustancias orgánicas (sustancias húmicas, denominadas MO) y minerales secundarios o arcillas (fracción fina). De hecho, Hung *et al.* (2007) obtuvieron correlaciones significativas entre el contenido de carbono orgánico de los sedimentos y la concentración total de residuos de agroquímicos. La adsorción puede ocurrir a través de interacciones de intercambio iónico con compuestos orgánicos ionizables.

En todos los muestreos del estudio se encontró residuos de agroquímicos en la estación cercana a la naciente "Los Pinitos" del río Colorado (estación C7), en 3 ocasiones se cuantificó el PCNB: 167; 876; y 196 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ y en una de ellas fue detectado entre 5 y 40 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Por su parte el Endosulfan fue detectado entre 5 y 40 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en los muestreos "A", "B" y "D". En las estaciones del río Poasito (Ps3, Ps4, Ps5) se detectó residuos de agroquímicos en 2 de 4 muestreos, en la estación Ps8 y la estación C6, se encontró residuos en 3 de 4 muestreos. Las estaciones P9 y P10 (río Poás) presentaron residuos de agroquímicos en 1 de 4 muestreos (Cuadro 1).

En la estación Ps2 (control del río Poasito) no se detectó residuos de agroquímicos durante el estudio. Entre otras razones, porque está ubicada cerca del nacimiento del río Poasito, lo que disminuye la posibilidad de contaminación. En la estación Ps3 comienza a notarse la influencia de la actividad agrícola, a través de un incremento en los porcentajes de residuos de los agroquímicos detectados. Este modelo de detección de agroquímicos ha sido expuesto por Robert *et al.* (1996). Como en los alrededores de la estación Ps3 hay cultivos de helechos y flores, en las estaciones Ps4 y Ps5 aumenta en 3 de 4 la presencia de residuos de agroquímicos detectados. Estos se encuentran influenciados por la actividad agrícola de los interfluvios Poasito-Colorado y Poasito-Poás. El interfluvio Poasito-Colorado se encuentra influenciado principalmente por la actividad productiva de plantas ornamentales y el interfluvio Poasito-Poás, por actividades de pastoreo y ordeño, café en las zonas más bajas, y flores entre otros. Dichos puntos se encuentran

ubicados dentro de la zona media, zona que se entiende como la zona de carga difusa de los residuos de agroquímicos, luego de esta zona se encuentra la zona baja, en donde se espera una menor detección de agroquímicos.

Según Connell (1997), la MO se compone principalmente de lignina, compuestos fenólicos de alto peso molecular -producto de la actividad microbiana en el detritus de plantas-, tiene resistencia relativa a la degradación en el ambiente y retiene compuestos lipofílicos como residuos de agroquímicos. La estación Ps 8 muestra una disminución en la MO aunque no en la incidencia de residuos de agroquímicos, esta influencia puede ser observada en el muestreo B, donde solo en la estación C7 se presenta Endosulfan, el cual también fue encontrado río abajo en la estación Ps 8, mientras que en ninguna otra estación del río Poasito se encontró este plaguicida durante el mismo muestreo (Cuadro 2). La estación P10 está ubicada en la zona denominada como de autoremediación, pues presenta menor incidencia de agroquímicos y de MO, comparada con la zona de carga difusa; entre otras razones debido a una dilución producto de la sumatoria de los caudales de los ríos Poás, Poasito y Colorado, así como por las fuerzas electrostáticas y enlaces químicos que se presentan entre los residuos de los agroquímicos con las partículas finas y la MO río arriba. La autoremediación en la P10, está sujeta a la variación de las lluvias; como se observa en la figura 1 y el cuadro 2, el muestreo D es el único en que se cuantificó residuos de agroquímicos

en la P10. El muestreo D se realizó en la época de mayor precipitación. En este trabajo no fue posible determinar una zona de autoremediación exenta de la influencia estacional.

De acuerdo con el cuadro 2, se observa que las sumatorias son útiles porque se valora de forma fácil la relación (filas) existente entre muestreos (columnas) a través del tiempo. Comparando las relaciones entre las columnas 1 y 2 se nota que la precipitación 2 es mayor que la 1, para la MO 1 es mayor que 2, la fracción fina 1 es mayor que 2, las muestras detectadas en 1 son más que en 2. Estos resultados indican que si la precipitación es alta como en la columna 2, la fracción fina asociada a la MO y los residuos de agroquímicos ligados a ambas fracciones son menores. Sin embargo, la cuantificación de agroquímicos no es explicada por ninguno de los factores antes mencionados.

La fecha de recolección del 7 de octubre, correspondió a un periodo de alta pluviosidad (Figura 2). Según Richardson (1991), los contaminantes orgánicos usualmente no están integrados homogéneamente al sedimento. Pueden ser solubilizados y eventualmente distribuidos en el agua, luego pueden ser adsorbidos a la superficie de las partículas de sedimento; por consiguiente al detectarse más residuos de agroquímicos en esta fecha, se infiere que la persistencia con la que se unen al sedimento es muy alta y que la remoción de sedimentos con el aumento de la turbulencia del agua influye en el transporte de los residuos de agroquímicos río abajo. Antes del muestreo

Cuadro 2. Análisis de los resultados durante los muestreos.

Muestreo	A		B		C		D
Precipitación/mes (mm)	182,2	<	395,7	>	150,3	<	663,7
Suma de % M.O	77,7	>	52,3	<	78,9	>	45,7
Suma de % F.Fina	174	>	111	<	218	>	145
Muestras detectadas por cada 10*	5	>	1	<	5	>	2
Muestras cuantificadas por cada 10**	1	=	1	=	1	<	4

*: Concentraciones < 5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ y > 40 $\mu\text{g.kg}^{-1}$

** : Concentraciones > 40 $\mu\text{g.kg}^{-1}$,

Datos de precipitación/mes: Instituto Meteorológico Nacional.

del 7 de octubre, aunque existe la cantidad de agua necesaria para pasar del sedimento al agua, no lo hacen debido a que la solubilidad es baja, las fuerzas de adsorción entre los residuos y las partículas finas son altas; además los sitios con carga de la fracción fina; los sitios activos de las estructuras orgánicas de la MO en el sedimento; y una gran área superficial, hacen que los residuos de agroquímicos sean inmovilizados; aunque eventualmente podrían transformarse y por cambios es su solubilidad liberarse al agua en forma de metabolitos secundarios tóxicos o inertes (Robert 1995, Lee *et al.* 2001).

Se puede inferir que el Endosulfan se utilizó reiteradamente durante el estudio ya que se detectó en periodos mayores a su valor teórico de persistencia (2 meses), respecto al PCNB no es posible asegurar que su uso es reiterado o por causa de 1 sola aplicación, ya que el tiempo de estudio no contempla el tiempo máximo de persistencia teórica que es de 10 meses. En el caso del clorotalonil, este es de baja persistencia en aguas y suelos, en condiciones de mala aireación su vida media esta entre 5-15 días, y entre 10-40 días cuando la aireación es buena. Por haberse presentado solamente en una estación y en un muestreo, no es posible concluir acerca de las prácticas de uso de este agroquímico.

En general, los sedimentos de los ríos analizados son de textura arenosa y presentan porcentajes de MO entre 2-16%. Los sedimentos del río Poasito se encuentran entre los de mayor contenido de MO y fue donde hubo la mayor detección de residuos de agroquímicos, contrario a lo que ocurre el río Poás. En lo que concierne a la cuantificación, en el río Colorado fue donde se cuantificó la mayor cantidad de residuos de agroquímicos, lo cual, al igual que en el caso anterior, se encuentra relacionado con los porcentajes de MO.

LITERATURA CITADA

- ABARCA L., RUEPERT C. 1992. Plaguicidas encontrados en el Valle de la Estrella: Estudio Preliminar. *Tecnología en Marcha* 12(3):31-38.
- BRICEÑO J., PACHECO R. 1984. Métodos analíticos para el estudio de suelos y plantas. San José, CR, Editorial de la Universidad de Costa Rica. 152 p.
- CASTILLO L., CRUZ E., RUEPERT C. 1997. Ecotoxicology and pesticides in tropical aquatic ecosystems of Central America. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(1):41-51.
- CERVANTES C., MOJICA F. 1981. Manual de laboratorio de edafología. Heredia, CR, Editorial Universidad Nacional. 61 p.
- CONNELL D.W. 1997. Basic concepts of environmental chemistry. New York, USA, Lewis. 506 p.
- COVACI A., GHEORGHE A., VOORSPOELS S., MAERVOET J., STEEN E., BLUST R., SCHEPENS P. 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt River (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environment International* 31:367-375.
- GARCÍA J. 1991. Curso sobre residuos de agroquímicos. San José, CR, Cámara de Insumos Agropecuarios. 41 p.
- HIDALGO C. 1986. Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en huevos de ocho especies de aves acuáticas que anidan en la Isla Pájaros, Guanacaste, Costa Rica. Tesis MSc. San José, C. R. Universidad de Costa Rica.
- HUNG C.C., GONG G.C., CHEN H.Y., HSIEH H.L., SANTSCHI P.H., WADE T.L., SERICANO J.L. 2007. Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan. *Environmental Pollution* 148:546-554.
- KEITH R. 1994. Handbook of environmental analysis. 2 ed. USA, Genium Publishing Corp. 350 p.
- KILE D.E., CHIOU C.T., HUAIDONG Z., HUI L., OUYONG. X. 1995. Partition of non-polar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environ. Sci. Technol.* 29(5):1401-1406.
- KIM Y., EUN H., KATASE T., FUJIWARA H. 2007. Vertical distributions of persistent pollutants (POPs) caused from organochlorine pesticides in a sediment core taken from Ariake Bay Japan. *Chemosphere* 67:456-463.
- LEE K., TANABE S., KOH C. 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. *Environmental Pollution* 114:201-213.

- LEE MO C. 2001. Environmental impact of leather leaf fern farms in Costa Rica. Ph.D. Thesis University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, USA. 132 p.
- MAG (MINISTERIO DE AGRICULTURA Y GANADERÍA). 2002. Estudio de la calidad en fuentes de agua potable de las provincias de Alajuela, Heredia y Cartago entre mayo del 2001 y abril del 2002. Heredia, CR. 21 p.
- MARGOUM C., MALESSARD C., GOUY V. 2006. Investigation of various physicochemical and environmental parameter influences on pesticide sorption to ditch bed substratum by means of experimental design. *Chemosphere* 63:1835-1841.
- MITCHELL C., BRODIE J., WHITE J. 2005. Sediments, nutrients and pesticide residues in event flow conditions in streams of the Mackay Whitsunday Region, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 51:23-26.
- MCGRODDY S.E., FARRINGTON J.W., GSCHWEND P.M. 1996. Comparison of the *in situ* and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 30(1):172-177.
- RICHARDSON M. 1991. Groundwater contamination by herbicides, pp. 236-249. *In*: Mervyn L (ed). *Chemistry agriculture and the environment*. The Royal Society of Chemistry.
- ROBERT A., KIMBROUGH R., DAVID W. 1996. Pesticides in streams draining agricultural and urban areas in Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 30(1):908-916.
- ROBERT L. 1995. *Modern practice of gas chromatography*. 3 ed. USA, John Wiley & Sons. 888 p.
- RODRÍGUEZ A. 1997. Comportamiento de agroquímicos en un acuífero somero bajo una plantación bananera en la zona Atlántica de Costa Rica. Tesis de Maestría. San José, CR, Universidad de Costa Rica. 87 p.
- SHULZ R. 2001. Rainfall- induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: Importance of a single event. *Water Res.* 35(8):1869-2001.
- SQUILLACE P., THURMAN E. 1992. Herbicide transport in rivers: importance of hydrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. *Environ. Sci. Technol.* 26(3):538-545.
- WESSELING C. 1992. Los agroquímicos: declaración ante el senado de los Estados Unidos de América. Heredia, CR, *Ciencias Ambientales* 9:82-83.
- YEHOUENOU E., BOKO M., GESTEL C., AHISSOU H., LALÈYÈ P., AKPONA S., HATTUM B, SWART K, STRAALEN N. 2006. Organochlorine and organophosphorous pesticide residuos in the Quème River cathment in the Republic of Bénin. *Environmental Pollution* 32:616-623.
- ZHOU R., ZHU L., YANG K., CHEN Y. 2006. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *Journal of Hazardous Materials* 137:68-75.