

# Análisis de pesticidas organoclorados



El trabajo de investigación aplicada en el área de análisis de plaguicidas que se expone a continuación, ha sido realizado en las instalaciones del Centro de Higiene Ambiental del ITSEMAP, y bajo la subvención concedida por la Fundación MAPFRE, en la Convocatoria de Becas del año 1984.

El interés de estas dos entidades hacia la problemática ambiental, ha hecho posible, la elaboración de un nuevo método de análisis de plaguicidas organoclorados persistentes, aplicable de forma rutinaria en los Laboratorios de Contaminación Ambiental.

Los compuestos organoclorados empiezan a ser empleados como pesticidas durante la Segunda Guerra Mundial; a partir de entonces su importancia en la lucha contra los vectores de ciertas enfermedades parasitarias, como la malaria, el paludismo y el tifus exantemático (1) se incrementa hasta llegar a nuestros días, en que los graves problemas ambientales deriva-

dos de su uso masivo comienzan a detectarse y a estudiarse en profundidad.

La Comunidad Europea recoge este tipo de compuestos en la lista I de la Directiva 76/464/CEE (D.O. L 129/7, 18-05-76), que incluye aquellas sustancias que por su elevada toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación deben ser eliminadas del medio acuático. Asimismo-

D.ª CRISTINA BARRIOS LOPEZ  
*Lda. en Ciencias Biológicas*

*Aunque el uso y la fabricación de estos pesticidas se ha restringido o prohibido en numerosos países, no se ha permitido una reducción en su utilización en la magnitud que cabría esperar para que los daños ambientales que producen se redujeran al mínimo posible.*

mo, la Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos incluye en sus listas de residuos tóxicos y peligrosos un gran número de plaguicidas organoclorados, entre los que pueden destacarse compuestos altamente nocivos como el DDT, el  $\alpha$ -BCH y sus isómeros, y el Aldrin.

Aunque el uso y la fabricación de estos pesticidas se ha restringido o prohibido en numerosos países, no se ha permitido una reducción en su utilización en la magnitud que cabría esperar para que los daños ambientales que producen se redujeran al mínimo posible.

Como consecuencia de la gravedad con la que dichas sustancias inciden en los ecosistemas, se han desarrollado, durante las últimas dos décadas, un gran número de trabajos encaminados a detectar estos compuestos en el medio ambiente (2) (3). Los métodos de análisis más avanzados y, por tanto, los más sensibles, utilizan resinas macrorreticulares como Tenax, Amberlita XAD-2 y XAD-4 (4) en el tratamiento de las muestras acuosas y sofisticados sistemas de separación y detección tales como la cromatografía gaseosa de alta resolución con aislamiento de matriz y detección IR con transformadas de Fourier (GC/MI/FTIR) (5). Es obvio que estos métodos presentan unas ventajas considerables, aunque el elevado coste de los materiales empleados y la necesidad de utilizar equipos altamente especializados impiden su aplicación en la mayoría de los laboratorios de contaminación ambiental. Con objeto de solventar este problema se ha utilizado un conjunto de técnicas rutinarias de análisis que, combinadas, han permitido establecer un método de detección de trece compuestos organoclorados, elegidos por su elevadísima toxicidad y por ser productores de numerosas alteraciones del medio ambiente.

Las características más destacables (6) de los plaguicidas organohalogenados son:

**Toxicidad**, que se manifiesta en los organismos como alteración en el funcionamiento del sistema nervioso, llegando a provocar aun en dosis mínimas, la muerte del espécimen/individuo.

**Baja degradabilidad**, debida a una gran estabilidad química. Esta característica permite que su presencia en el medio sea muy prolongada y, por tanto, su transporte muy importante.

**Apolaridad**, que le confiere su capacidad de asociarse con los tejidos adiposos animales e igualmente su bajísima solubilidad en cualquier medio acuoso.

**Electronegatividad**, originada por la presencia de átomos de cloro.

Los métodos de análisis de estas sustancias se basan principalmente en las dos últimas características que les confieren un comportamiento físico-químico específico.

Tan sólo podemos considerar un conjunto de compuestos, el de los bifenilos policlorados (PCBs) que poseen características muy semejantes a los plaguicidas organoclorados y, por tanto, constituyen la mayor interferencia en el análisis de éstos.

## METODO EXPERIMENTAL. SUMARIO

La utilización de una columna semicapilar OV-1 en el análisis por CGL/ECD en régimen de temperatura programada, junto a tratamientos previos de extracción, concentración y purificación permite la identificación y cuantificación de trece de estos compuestos contenidos en muestras acuosas.

A continuación se detallan las distintas etapas del método considerando tres grandes bloques:



- a) Muestreo.
  - b) Tratamiento de la muestra
  - c) Análisis cromatográfico.
- Extracción.  
Concentración.  
Depuración.

## Muestreo

La toma de la muestra debe realizarse en botellas de cristal ámbar con tapón de rosca con junta de Teflón o papel de aluminio. Las botellas deben ser lavadas previamente con el disolvente que vaya a ser utilizado en la extracción de la muestra con el objeto de evitar su contaminación.

Se ha observado que se obtienen resultados más exactos en el análisis si la primera extracción de la muestra se realiza en el mismo momento en el que ésta es tomada, por lo que es aconsejable que el recipiente de muestreo contenga una porción de disolvente.

Para calibrar el método de análisis se ha procedido a la preparación de muestras artificiales con concentraciones conocidas de cuatro plaguicidas, según el método descrito por Mangani *et al* (7).

PLAGUICIDA	[ ] PPB
Lindano	10
Aldrin	10
Dieldrin	10
p,p'-DDT	10

Una vez preparadas las muestras artificiales fueron sometidas a tratamientos y análisis cromatográfico

CUADRO DE TOXICIDAD	
Dosis letales al 50 % de la población de ratas macho (expresadas en mg de principio activo por Kg de peso vivo)	
PLAGUICIDA	LD <sub>50</sub> (mg/kg)
$\alpha$ -BCH	500
DIELDRIN	10-102
LINDANO	125
HEPTACLORO	195
ALDRIN	55
p,p'-DDD	3.400
p,p'-DDT	250
ENDRIN	7.5-17.5

LD<sub>50</sub> < 50 mg/Kg → pesticida extraordinariamente tóxico

*La cromatografía gaseosa utilizada para analizar plaguicidas organoclorados, se confirma con un instrumento de elevada eficacia, que nos ha permitido obtener un límite de sensibilidad del método muy bajo.*



con el objeto de determinar la sensibilidad del método en el caso concreto de estos cuatro plaguicidas.

A continuación se describe el tratamiento al que fueron sometidas las muestras artificiales y los criterios que se tuvieron en cuenta para la realización del análisis cromatográfico.

### **Tratamiento de la muestra**

#### *Preconcentración*

En esta etapa del tratamiento se extraen los compuestos clorados de la muestra con un pequeño volumen de disolvente apolar.

Se ha utilizado la extracción líquido-líquido (8) con éter de petróleo como fase orgánica, en tres pasos sucesivos hasta totalizar 150 ml de extracto. La primera extracción se debería realizar simultáneamente a la toma de la muestra, tal y como se apuntaba en el apartado anterior, y siempre y cuando se analicen muestras reales.

El extracto obtenido es tratado con una pequeña cantidad de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidrido (de 5 a 10 g) para eliminar los posibles restos que quedan de la fase acuosa.

En posteriores ensayos se comprobó que una mezcla de éter de petróleo, tolueno 1:2 aumentaba considerablemente el poder extractivo de la fase orgánica, mejorando, por tanto el poder resolutivo final del análisis.

Otros métodos de concentración previa utilizados usualmente son

aquellos que usan polímeros con superficies absorbentes en combinación con técnicas cromatográficas en columna o técnicas de «purge-and-trap» (4) (7) (8) (9).

Estas técnicas permiten que la preconcentración y la concentración se efectúen al mismo tiempo; sin embargo, implican, generalmente, una etapa de desorción, ya sea térmica o a través de disolventes, que puede presentar problemas. En estas técnicas la mayor ventaja es la disminución del volumen de disolvente utilizado y la especificidad que se puede lograr al elegir un tipo de resina concreta frente a cada tipo de compuesto. Igualmente, se consiguen eliminar numerosas interferencias de matriz, aunque, por el contrario, el elevado precio de las resinas macrorreticulares hacen que el analista llegue a descartar su uso en numerosas ocasiones.

La preconcentración que se puede llegar a conseguir por la extracción líquido-líquido suele ser del orden de 6 a 10 veces. Estos valores contribuyen, en esta primera etapa del tratamiento, a conseguir una mayor sensibilidad del método. Es muy interesante considerar que los extractos obtenidos en esta etapa pueden ser conservados durante largo tiempo (hasta cuatro meses) siempre y cuando se mantengan a temperaturas próximas a los  $-20^\circ\text{C}$ . Aun cuando esta temperatura no se pueda alcanzar, las siguientes etapas del tratamiento y análisis pueden demorarse hasta 2 semanas si el extracto permanece entre  $0$  y  $4^\circ\text{C}$ .

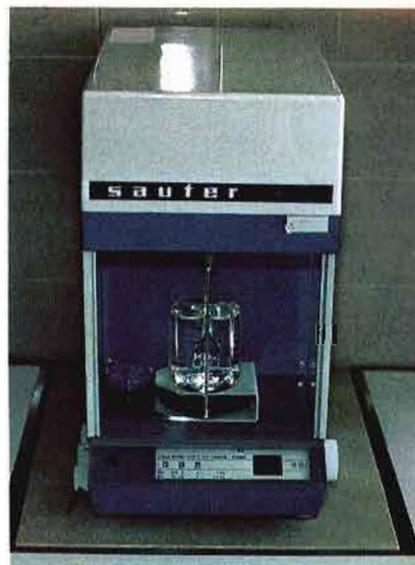
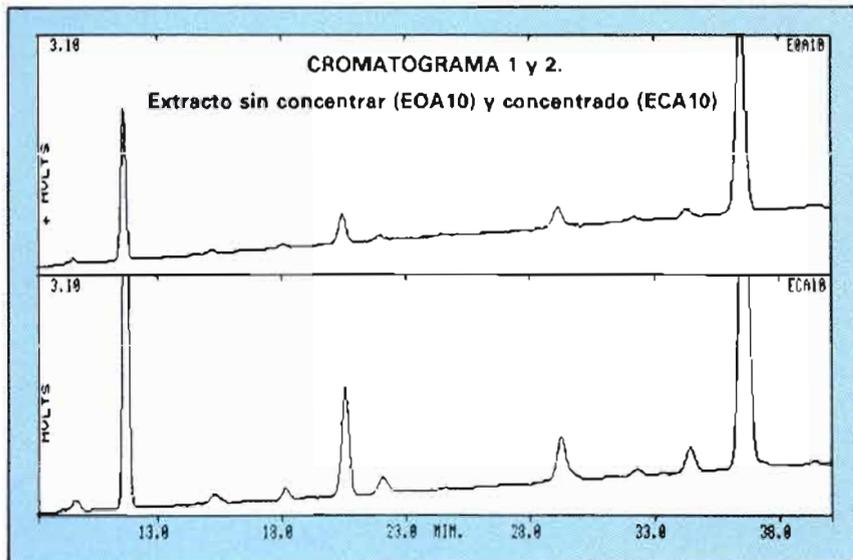
Para realizar el análisis cromatográfico de los organoclorados partiendo de matrices acuosas es necesaria una fuerte concentración de los extractos, ya que como consecuencia de la baja solubilidad de estos compuestos en agua ( $40\ \mu\text{g/l}$  para el DDT,  $10\ \text{mg/l}$  para el Lindano) aparecen en ésta en concentraciones mínimas.

#### *Concentración*

Los sistemas de concentración por evaporación de disolventes son los más utilizados, siempre y cuando la extracción de los compuestos sea del tipo líquido-líquido. Tal y como aparece en numerosos estudios (10) (11) la óptima concentración de orgánicos se obtiene por medio del concentrador Kuderna-Danish con columna Snyder.

En este trabajo se ha utilizado dicho sistema de concentración obteniéndose unos resultados muy positivos como se puede deducir de los cromatogramas 1 y 2 realizados a partir del análisis cromatográfico del extracto bruto (1) y del extracto concentrado (2) en K-D procedentes de la muestra artificial.

En el cromatograma del extracto concentrado se puede observar cómo los picos de cada uno de los pesticidas estudiados han aumentado de manera considerable. Asimismo, se aprecian una serie de picos residuales que prácticamente no se detectaban al cromatografiar el extracto bruto.



El aparato concentrador Kuderna-Danish puede ser utilizado incluso como paso final de concentración cuando se parte de altos volúmenes de muestra (12), y con su uso pueden llegar a obtenerse volúmenes de concentrado del orden de la décima del mililitro sin que exista pérdida importante de pesticidas.

#### Purificación de extractos

La purificación se efectúa por medio de cromatografía de absorción en columna con silicato de magnesio (Florisil) y sulfato sódico anhidro.

El objeto de esta purificación es, en primer lugar, suprimir una serie de compuestos o impurezas que podrían interferir en el análisis cromatográfico de los plaguicidas. En segundo lugar, esta técnica permite recuperar distintos eluidos que contienen sustancias diferentes. Utilizamos una columna de vidrio de 2 cm de diámetro y 60 cm de altura, con filtro de vidrio poroso y llave de Teflón. Para activar el Florisil se debe mantener durante 12 horas a 180 °-200 °C en estufa y conservar posteriormente el 120 ° a 140 °C hasta su utilización.

La disposición de los absorbentes se realiza según el siguiente esquema: Sulfato sódico anhidro, 2,5 cm; Florisil activado 10 gr; Sulfato sódico anhidro, 2,5 cm.

El lavado previo de la columna se efectúa con 40 ml de éter de petróleo/éter etílico 4:1 y posteriormente con 40 ml de éter de petróleo.

Aplicamos de 2 a 10 ml de extracto en la parte superior de la columna y procedemos a realizar la cromatografía con un caudal de disolventes de aproximadamente 2-3 ml/min. Los disolventes empleados para eluir serán:

- 100 ml de éter de petróleo (A).
- 120 ml de mezcla de éter de petróleo/éter etílico 4:1 (B).

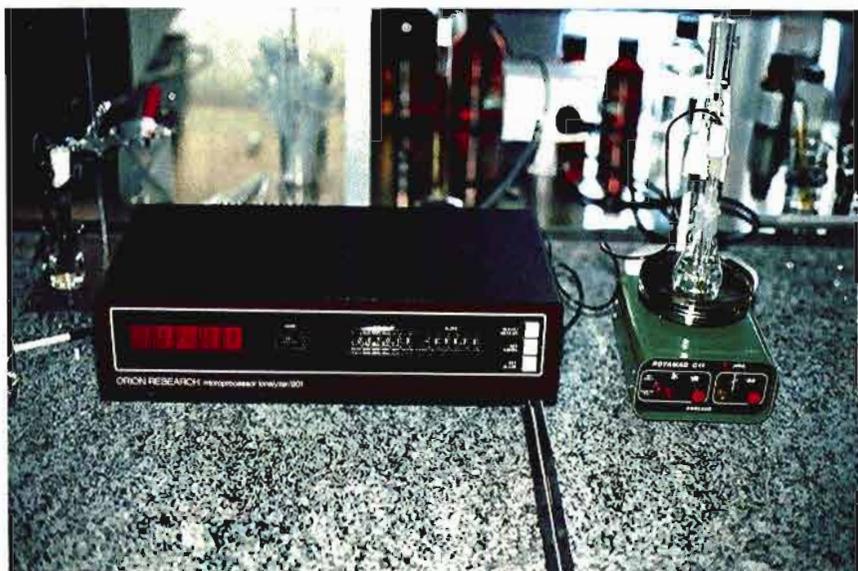
El primer eluido A y el segundo B deberán ser concentrados y serán cromatografiados por separado. El eluido A permite recuperar los derivados del BCH  $\alpha$  y  $\beta$ , Lindano, Heptacloro y parcialmente su epóxido, Aldrín, o,p'-DDE, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT y p,p'-DDT.

Para obtener el Dieldrín y el Endrín analizaremos el eluido B.

Es muy importante resaltar que la purificación solamente es necesaria cuando los resultados del análisis cromatográfico del extracto bruto y de su concentrado ( $E_0$  y  $E_c$ ) sean confusos y pongan en evidencia la existencia de interferencias de matriz o de compuestos semejantes a los pesticidas, como por ejemplo BPC's y ftalatos. Esto es lo que suele suceder en el análisis de muestras de aguas residuales industriales que van cargadas de elevadas concentraciones de residuos químicos de toda índole.

Una interferencia muy frecuente se produce en las aguas de vertidos industriales cuando existen sulfuros en ellas; en este caso la purificación a través de cromatografía de adsorción no permite eliminar los sulfu-

*El método de determinación de pesticidas organoclorados, mediante el análisis cromatográfico con columnas semicapilares, es alta resolución y detector de captura electrónica, precedido por técnicas de extracción con éter de petróleo y por la concentración y purificación de los extractos, por cromatografía en columna permite una reproductibilidad elevada en el reconocimiento de los 13 insecticidas estudiados, e igualmente hace posible su cuantificación cuando éstos aparecen en la muestra en cantidades cercanas a la fracción de la parte por billón.*



- Tiempo de registro cromatográfico  $t^0 = 8$  min.  
 $t_1 = 40$  min.
- Temperatura del inyector 260 °C.
- Temperatura del detector 300 °C.
- Presión del gas portador (N<sub>2</sub>) 4 p.s.i.

Este procedimiento se ha repetido un número suficientemente significativo de veces como para obtener unos datos estadísticos válidos de los tiempos de retención de cada compuesto y las áreas correspondientes en el cromatograma a cada una de las cantidades inyectadas de compuesto de la muestra estándar.

Se han obtenido los tiempos de retención relativos al Aldrin para los compuestos empleados como patrones y se determinó la relación cuantitativa área del pico/masa de cada compuesto para proceder en su momento a la cuantificación por estándar externo.

Posteriormente se ha procedido al análisis cromatográfico de los extractos concentrados de las muestras artificiales para confirmar la capacidad resolutive del método y cuantificar los rendimientos del mismo.

ros y es necesario realizar una precipitación con mercurio o bien una hidrólisis alcalina controlada, evitando así la alteración de los plaguicidas (Rodier, 1981: 382-383). En muestras de agua potable o de aguas no cargadas de residuos industriales se puede prescindir del proceso de purificación, sin que ello impida obtener buenos resultados finales en el análisis.

### Análisis cromatográfico

La técnica más usada en la determinación de plaguicidas organoclorados es la cromatografía gas-líquido con detección de captura electrónica (1) (2) (3) (4).

El equipo que se utilizó en este trabajo consta de un cromatógrafo gas/líquido SIGMA 300 de PERKIN-ELMER con programación de temperatura y detector de captura de electrones con fuente radiactiva del Ni-63 de 15 mCi. La columna cromatográfica es de tipo semicapilar de sílice fundida de 25 m de longitud y 0,5 mm de diámetro interno con fase estacionaria de metil silicona OV-1, y por tanto de características apolares.

El tratamiento de los datos cromatográficos se realizó en el ordenador 3600 de PERKIN-ELMER.

El procedimiento de análisis se ha iniciado con la calibración de la columna a partir de una mezcla estándar que contenía en isooctano cantidades conocidas de los trece plaguicidas organoclorados que relacionamos a continuación:

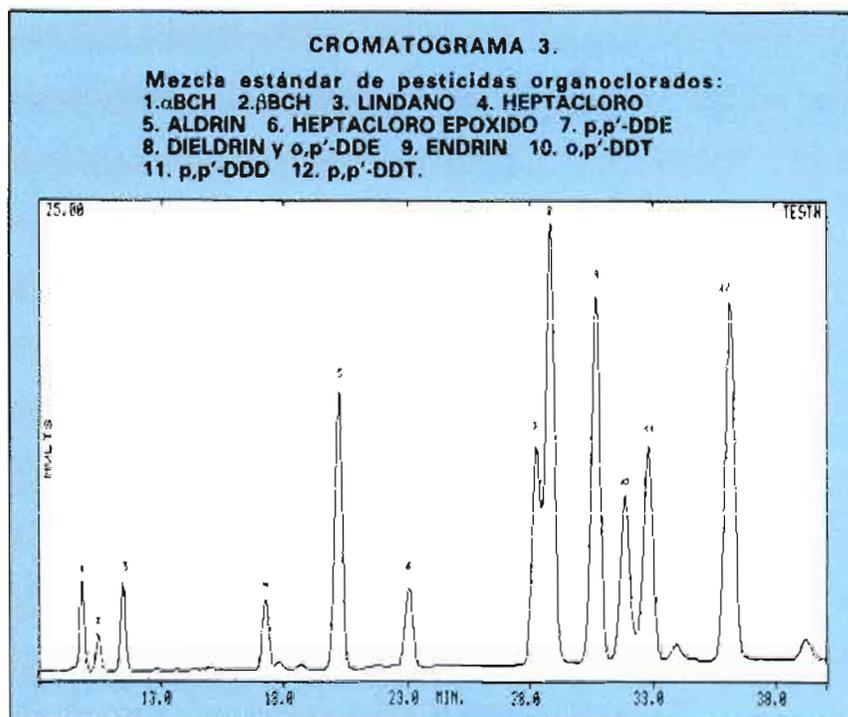
α-BHC	p,p'-DDE
β-BHC	DIELDRIN
LINDANO	o,p'-DDE
HEPTACLORO	ENDRIN
ALDRIN	o,p'-DDT
HEPTACLORO- EPOXIDO	p,p'-DDD
	p,p'-DDT

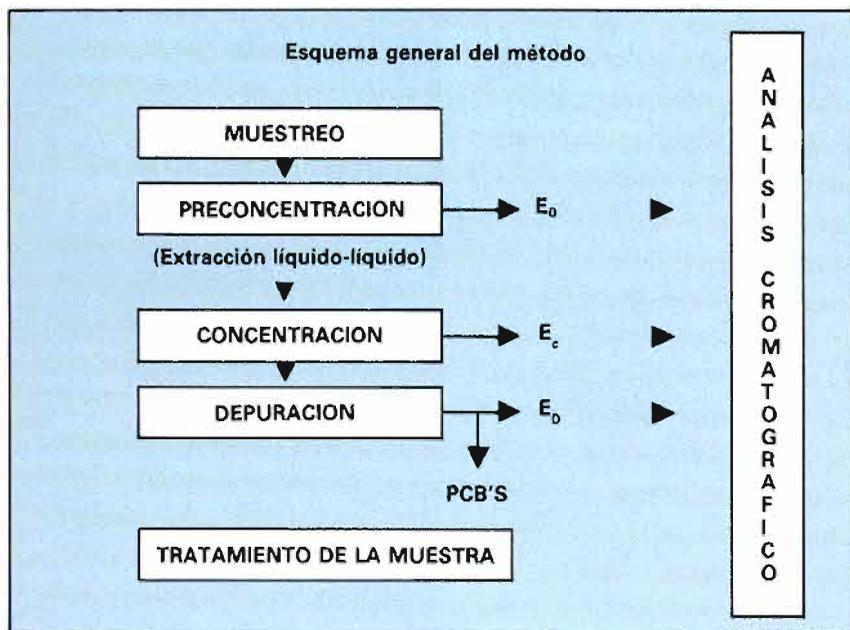
El programa de cromatografía elegido ha sido el siguiente:

- Temperatura del horno 200 °C-250 °C.
- Tiempo  $t_1$  (200 °C) = 6 min.  
 $t_2$  (250 °C) = 4 min.
- Incremento de temperatura del horno 1,5 °C/min.

### RESULTADOS

Al efectuar el análisis de las muestras artificiales se han obtenido cua-





*El método de análisis desarrollado, admite ser igualmente aplicado para la identificación y cuantificación de otros pesticidas organoclorados, efectuando modificaciones mínimas.*

tro picos correspondientes al lindano, aldrín, dieldrín y p,p'-DDT.

Las áreas de cada uno de los compuestos han sido:

LINDANO	9898 u.i. *
ALDRIN	2849
DIELDRIN	1519
p,p'-DDT	13045

(\*) Unidades de integración.

Al establecer la relación entre las masas inyectadas calculadas teóricamente y las obtenidas experimentalmente, se han manifestado unas diferencias muy marcadas para cada uno de los plaguicidas estudiados.

PESTICIDA	RECUPERACION (%)
LINDANO	92.8
p,p'-DDT	130
ALDRIN	0.7

La mayor recuperación correspondió al p,p'-DDT, con un tanto por ciento superior al 100 por 100, siendo este dato atribuible al error experimental introducido al manejar volúmenes próximos al  $\mu$ l.

Para el Lindano el porcentaje de recuperación ha sido del 92,8 por 100, por lo que se observa que este método es muy adecuado para el análisis de este compuesto.

Respecto al Aldrin la recuperación ha sido muy baja (menor del 1 por 100), por lo que es recomendable modificar las condiciones analíticas para este compuesto.

Estos resultados se pueden mejorar utilizando en la etapa de extracción una mezcla de éter de petróleo con algún disolvente más polar como el tolueno, tal y como se comprueba en diferentes ensayos efectuados al respecto.

Los datos referentes a la recuperación del *Dieldrin* no se han obtenido, ya que este compuesto presenta igual t.r.r. que el o,p'-DDE y, por tanto, con la columna OV-1 que utilizamos no se puede llegar a obtener la relación cuantitativa masa/unidades de área. En este caso concreto se debe utilizar una columna cromatográfica de fase más polar para obtener datos; no obstante, no se ha contado con dicho material al llevar a cabo esta investigación.

### CONCLUSIONES

El método de análisis desarrollado ha resultado ser altamente eficaz durante la experimentación, ofreciendo resultados satisfactorios para la mayoría de los insecticidas estudiados. Presenta la ventaja de poder aplicarse de forma parcial o total en función del tipo de muestra, la cantidad de pesticidas presentes en la misma o bien de las necesidades del propio analista.

Se han detectado, sin embargo, ciertas restricciones respecto a la utilización de una única columna cromatográfica, ya que dos de los pesticidas analizados, el DIELDRIN y el o,p'-DDE, no se resuelven sufi-

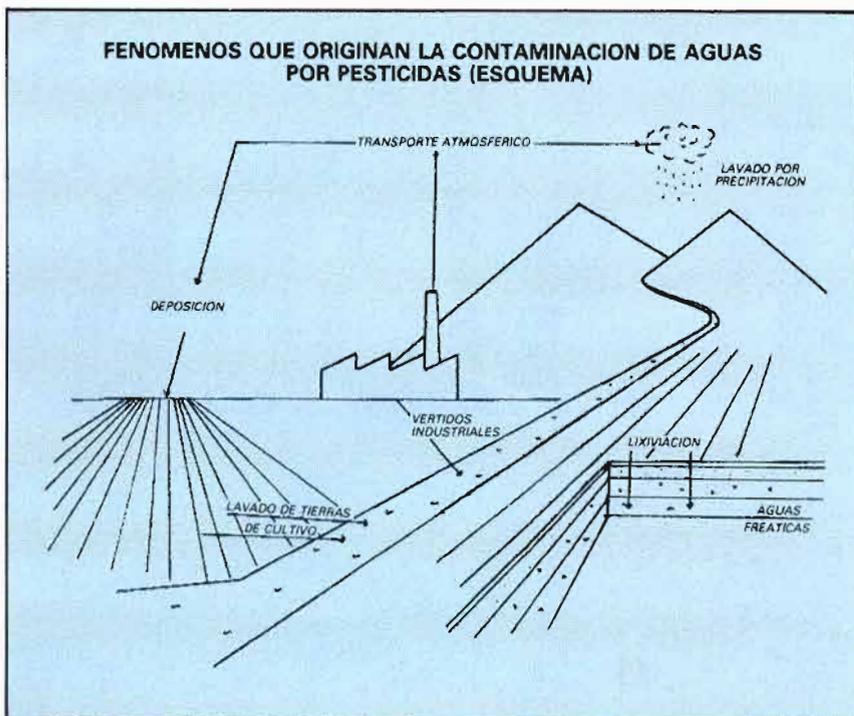
cientemente, impidiendo, por tanto, el tratamiento cuantitativo de los datos obtenidos en el análisis de estos compuestos.

A continuación pasamos a exponer punto por punto las principales conclusiones a las que hemos llegado después de evaluar las ventajas e inconvenientes que conlleva el método de análisis descrito.

1. La extracción con éter de petróleo resulta altamente satisfactoria, hablando en términos de recuperación, para el aislamiento de algunos pesticidas del agua; así, por ejemplo, en el caso del LINDANO y del p,p'-DDT. Respecto a la recuperación del ALDRIN, hay que señalar que el disolvente mencionado no permite más que una extracción leve; en consecuencia, cuando sea necesaria su recuperación completa, habrá que realizar ensayos de recuperación de este insecticida utilizando otros disolventes de polaridad distinta a la del éter de petróleo.



## FENOMENOS QUE ORIGINAN LA CONTAMINACION DE AGUAS POR PESTICIDAS (ESQUEMA)



A pesar de este inconveniente, la técnica de extracción con éter de petróleo permite cierta recuperación del ALDRIN.

- La concentración realizada con el aparato Kuderna-Danish constituye una de las etapas del análisis que permite rebajar de forma más contundente el límite de sensibilidad del mismo, considerado éste de forma global. Partiendo de dos muestras con alto y bajo contenido en pesticidas, podemos alcanzar iguales resultados cuantitativos en la etapa de cromatografiado modificando únicamente el factor de concentración al que sometamos los extractos. Este procedimiento aumenta la versatilidad y las prestaciones del método. Como norma general, se alcanzan resultados óptimos combinando las etapas de extracción y concentración, ya que en ocasiones, compuestos no detectados en el análisis del extracto bruto sí pueden observarse en el análisis del extracto concentrado.
- La purificación únicamente se debe llevar a cabo cuando las características de la muestra lo requieran. En caso contrario, la utilización de la cromatografía de adsorción supone introducir un nuevo factor de pérdidas de pesticidas que se debe evitar en la medida de lo posible.

- La cromatografía gaseosa utilizada para analizar plaguicidas organoclorados se confirma con un instrumento de elevada eficacia, que nos ha permitido obtener un límite de sensibilidad del método muy bajo. La identificación de los compuestos se ha conseguido de forma clara, siendo éste el objetivo primordial del trabajo. Las características de reproducibilidad que se han conseguido para el análisis cualitativo han sido mucho más difíciles de lograr para el análisis cuantitativo, ya que las medidas de volúmenes constantes de magnitudes del orden de la fracción del microlitro es difícil de efectuar.
- Los trece pesticidas que hemos estudiado en este trabajo poseen el rasgo común de presentar numerosos átomos de cloro sobre una estructura, hidrocarbonada, bien sea cicloalcanica o aromática. Ya que esta característica la comparten todos los compuestos organoclorados, cualquiera de ellos es susceptible de ser analizado por el método descrito, introduciendo, por supuesto, las modificaciones pertinentes (variación del tiempo y temperatura de cromatografiado, aplicación de otros disolventes o mezclas de éstos durante la extracción, etc.).

Así la conclusión final de este trabajo puede desglosarse en dos:

- El método de determinación de pesticidas organoclorados mediante el análisis cromatográfico con columnas semicapilares es alta resolución y detector de captura electrónica, precedido por técnicas de extracción con éter de petróleo y por la concentración y purificación de los extractos por cromatografía en columna permite una reproducibilidad elevada en el reconocimiento de los trece insecticidas estudiados, e igualmente hace posible su cuantificación cuando éstos aparecen en la muestra en cantidades cercanas a la fracción de la parte por billón.
- El método de análisis desarrollado admite ser igualmente aplicado para la identificación y cuantificación de otros pesticidas organoclorados, efectuando modificaciones mínimas. ■

## BIBLIOGRAFIA

- OPS: «DDT y sus derivados» Criterios de salud ambiental 9 Organización Panamericana de la Salud OMS Publicación 425. (1982).
- SHERMA, J. and ZWEIG, G.: «Pesticides». Anal. Chem., 53, 77 R-88 R (1981).
- FISHMAN, M. J.; ERDMANN, D. E. and T. R. STEINHEIMER «Water Analysis». Anal. Chem., 53, 204-207 R (1981).
- PICER, NENA and PICER, M.: «Evaluation of Macroreticular Resins for the Determination of Low Concentrations of Chlorinated Hydrocarbons in Sea Water and Tap Water» J. Chromatogr. 193 (1980)
- SCHNEIDER, J. F., REEDY, G. T. and HINGER, D. G. E.: «GC/Matrix isolation/FTIR Applications. Analysis of PCB's» J. Chromatogr. Sci. 23, 49-3 (1985)
- HASSALL, K. A.: «The Chemistry of Pesticides. Their Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection. London (1982)
- MANGANI, F.; CRESCENTINI, G. y BRUNER, F.: «Sample Enrichment for Determination of Chlorinated Pesticides in Water and Soil by Chromatographic Extraction» Anal. Chem., 53, n.º 9, 1627-1632 (1981).
- LEYDEN, D. E. and WEGSCHEIDER, W.: «Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples». Anal. Chem., 53, n.º 9 (1981).
- MEHAN, M.: «Purge-and-Column-Trap Technique for Gas Chromatographic Analysis of Halogenated Organic Compounds», J. Chromatogr. Sci., 24, 546-5489 (1981).
- KARASEK, F. W.; CLEMENT, R. E. and SWEETMAN, J. A.: «Preconcentration for Trace Analysis of Organic Compounds». Anal. Chem., 53, 1052A-1054A (1984)
- BEROZA, M. and SHERMA, J.: «Analysis of Pesticides Residues in Human and Environmental Samples», EPA (1977).
- OLIVER, B. G. and NICOL KAREN, D.: «Field Testing of a Large Volume Liquid Extraction Devica for Halogenated Organics in Natural Waters». Inter. J. Environ. Anal. Chem., 25, 275-285 (1986)