

Mini-coloquio sobre Agroquímicos

Domingo 13 de noviembre

Dr. Andrés Pérez

aperez@fq.edu.uy

Departamento de Desarrollo Tecnológico – CURE –Sede Rocha
GACT- Grupo de Análisis de Compuestos Traza – Facultad de Química

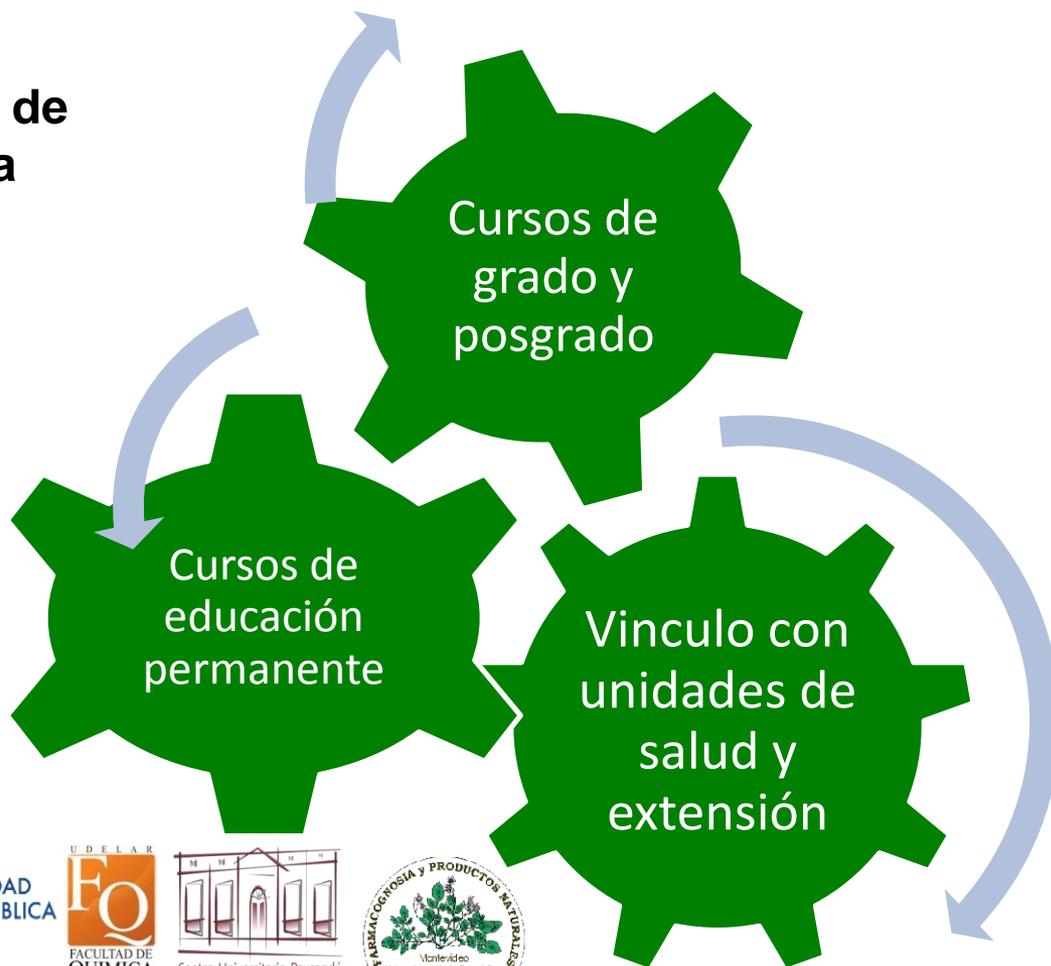


UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



Articulación Investigación-Enseñanza-Extensión

**GACT –
Grupo de Análisis de
Compuestos Traza**



CURE
Centro Universitario
Regional del Este



**UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY**





PESTICIDA

“Un plaguicida es **cualquier sustancia** o mezcla de sustancias destinadas a **prevenir, destruir o controlar cualquier plaga**”

FAO-OMS

Importación de pesticidas en Uruguay



Residuo de pesticida



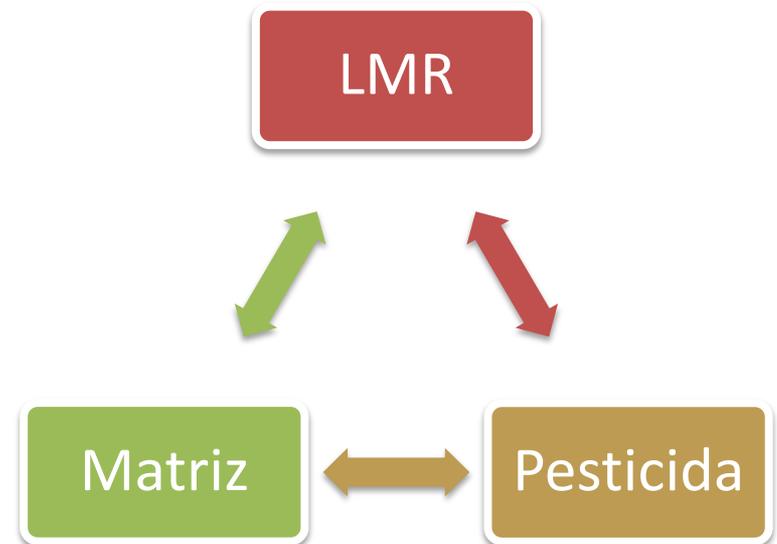
“Pequeñas cantidades (trazas) de pesticidas, sus metabolitos y productos de transformación de significancia toxicológica que permanecen en los alimentos”

 **Concepto de Contaminante**



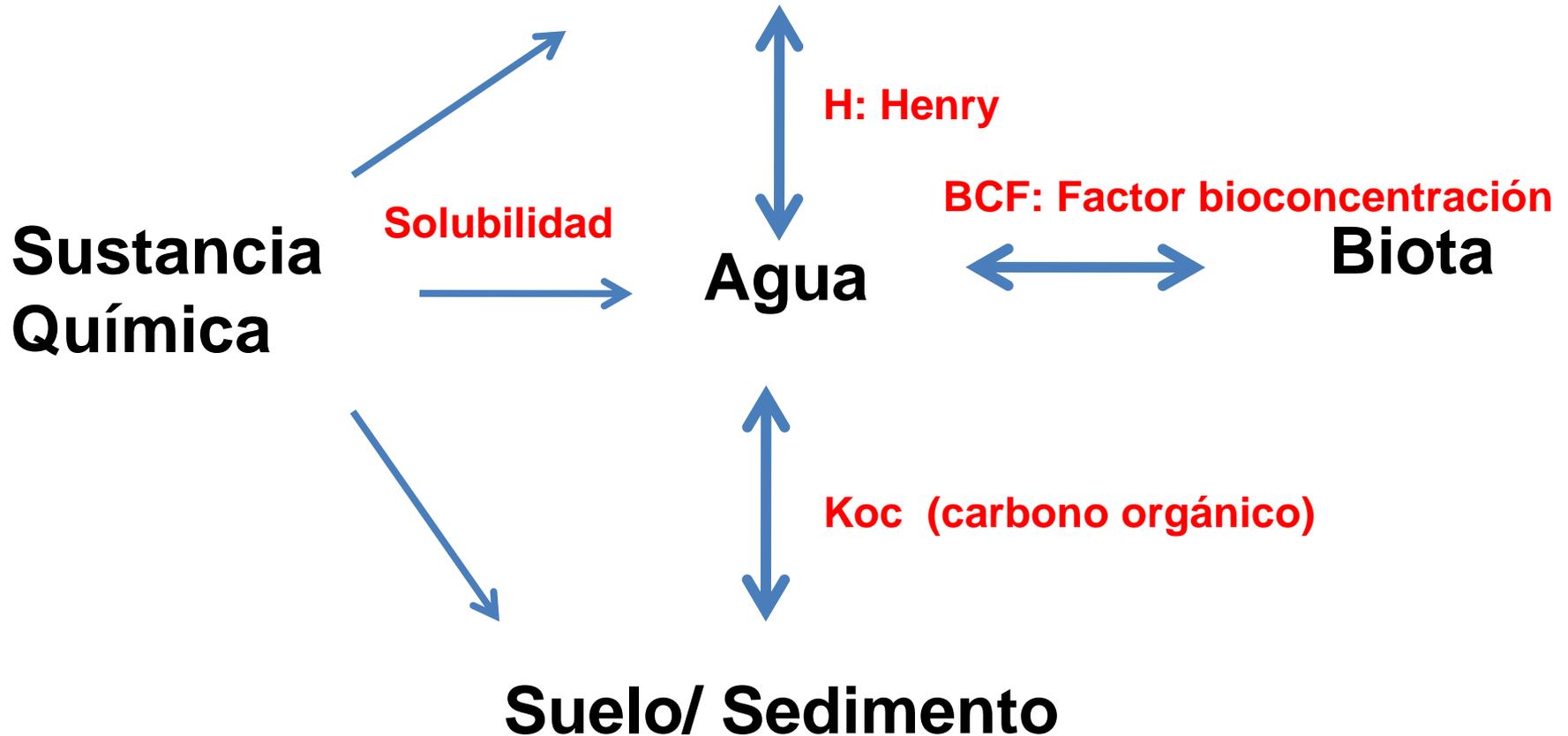
Límites Máximos de Residuos (LMRs)

LMRs: son la concentración máxima de residuos admitidos en los alimentos, basados tanto en **las buenas practicas agrícolas** como en parámetros toxicológicos de forma de asegurar la menor exposición posible del consumidor

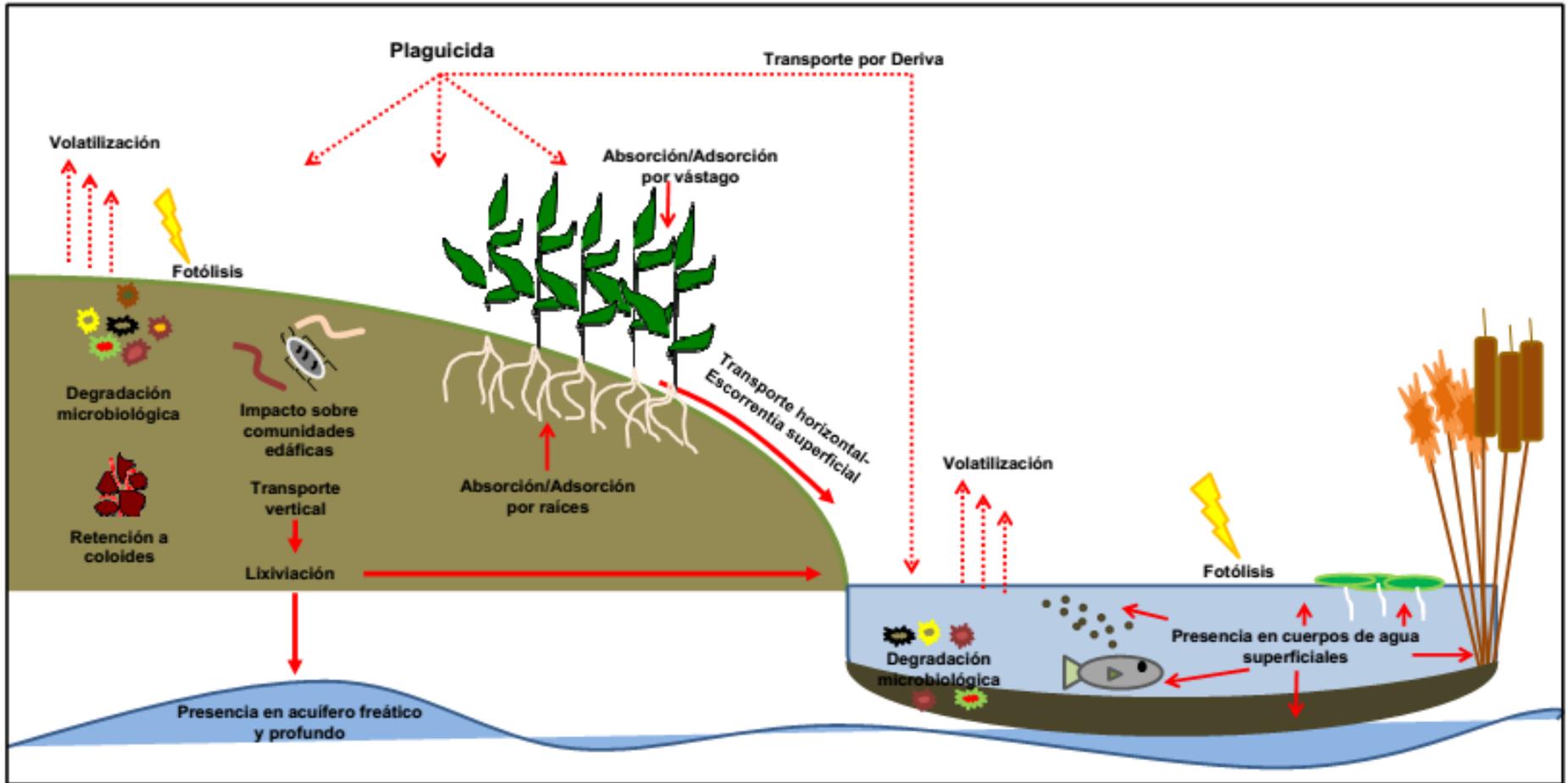


Características de los compuestos químicos

Atmósfera



Interrelación con el medio ambiente



Glifosato: Propiedades fisicoquímicas

IUPAC

global availability of information on agrochemicals

Transporte difuso

contact

Property 	Value	Source/Quality Score/Other Information 	Interpretation 
Solubility - In water at 20°C (mg l ⁻¹)	10500	A3	High
Solubility - In organic solvents at 20°C (mg l ⁻¹)	0.6	A5 - Acetone	-
	0.6	A5 - Xylenes	-
	10	A5 - Methanol	-
	0.6	A5 - Ethyl acetate	-
Melting point (°C)	189.5	A5	-
Boiling point (°C)	Decomposes before boiling	A5	-
Degradation point (°C)	200	L3	-
Flashpoint (°C)	Not expected to self ignite; Not highly flammable	A5	-
Octanol-water partition coefficient at pH 7, 20°C	P	6.31 X 10 ⁻⁰⁴	Calculated
	Log P	-3.2	A5 - @ 25 DegC Low
Bulk density (g ml ⁻¹)/Specific gravity	1.71	A5	-
Dissociation constant (pKa) at 25°C	2.34 Note: Strong acid, pKa(2) = 5.73	A5	-
Vapour pressure at 25°C (mPa)	0.0131	A5	Volatile
Henry's law constant at 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	2.10 X 10 ⁻⁰⁷	A5	Non-volatile
Henry's law constant at 20°C (dimensionless)	6.60 X 10 ⁻¹⁹	Q2	Non-volatile
GUS leaching potential index 	-0.25	Calculated	Low leachability
SCI-GROW groundwater index (µg Value)	5.35 X 10 ⁻⁰³	Calculated	-

Fuente: IUPAC FOOTPRINT



JOURNAL OF THE AMERICAN WATER RESOURCES ASSOCIATION

AMERICAN WATER RESOURCES ASSOCIATION

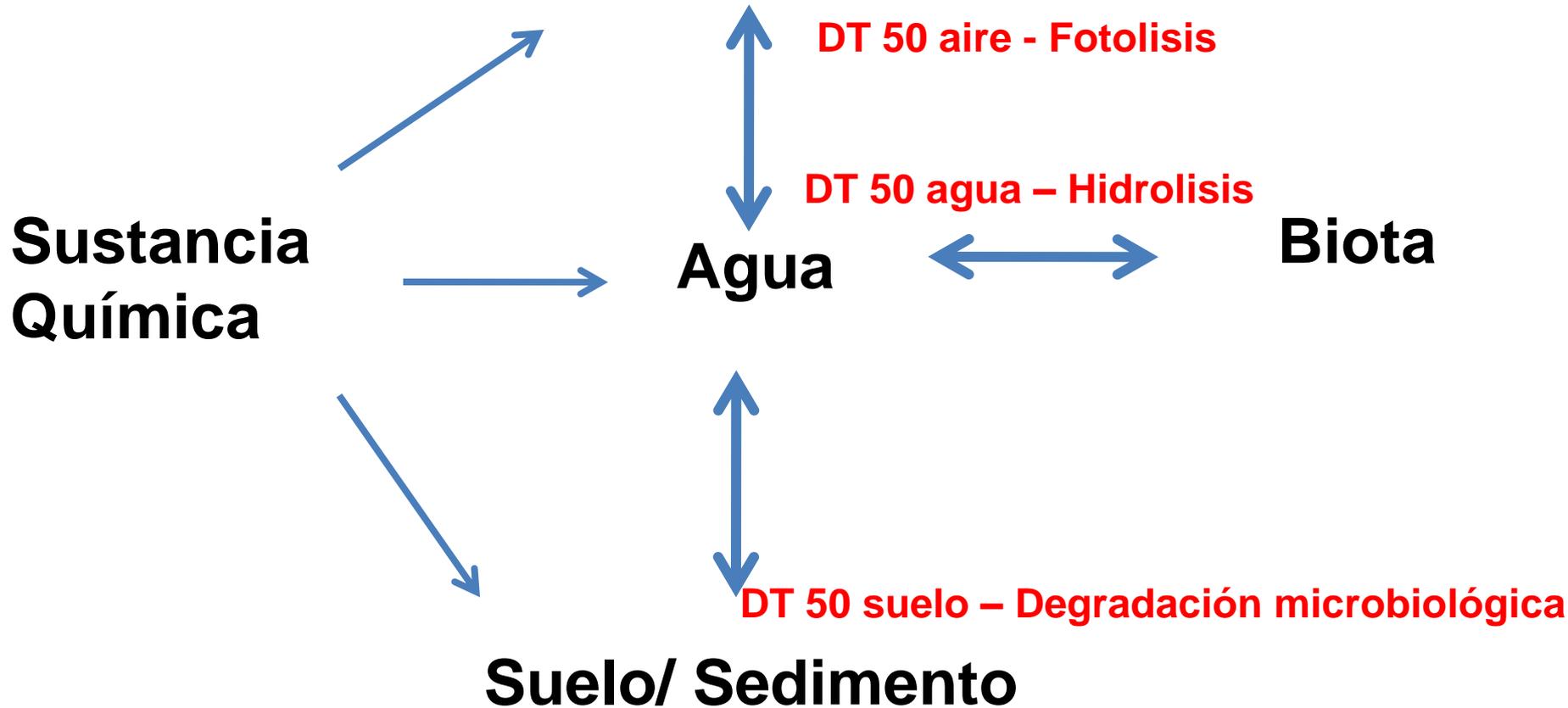
April 2014

GLYPHOSATE AND ITS DEGRADATION PRODUCT AMPA OCCUR FREQUENTLY AND WIDELY IN U.S. SOILS, SURFACE WATER, GROUNDWATER, AND PRECIPITATION¹

W.A. Battaglin, M.T. Meyer, K.M. Kuivila, and J.E. Dietze²

Características de los compuestos químicos

Atmósfera



Glifosato: degradación

contact

IUPAC

global availability of information on agrochemicals

Degradation: [More here](#)

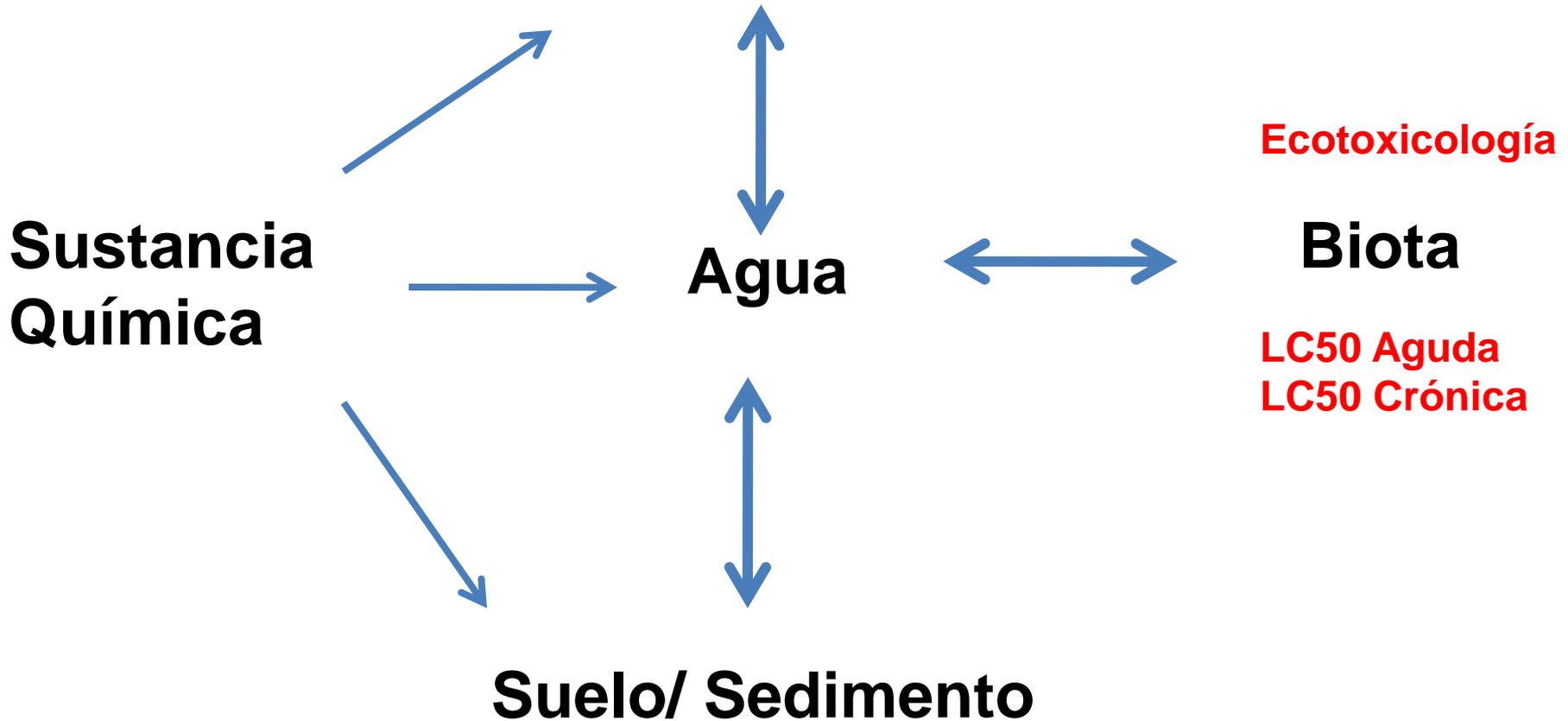
Property 		Value	Source/Quality Score/Other Information 	Interpretation 
Soil degradation (days) (aerobic)	DT50 (typical)	15.0	A5	Non-persistent
	DT50 (lab at 20°C)	15.0	A5	Non-persistent
	DT50 (field)	23.79	A5	Non-persistent
	DT90 (lab at 20°C)	215.2	A5	-
	DT90 (field)	169.68	A5	-
	Note	EU Dossier (2015) Lab studies DT50 range 1.0-67.7 days, DT90 range 9.3-1661 days, Soils=15; field studies DT50 range 5.7-40.9 days, DT90 range 66.9-386.6 days, Soils = 8		
Plant matrix DT50 (days)	Value	10.1	R4	-
	Note	DT50 range 1.3 - 26.0 days, 6 crops/plants, various matrices		
Aqueous photolysis DT50 (days) at pH 7	Value	69	A5	Stable
	Note	pH sensitive: DT50 33 days at pH 5, 77 days at pH 9		
Aqueous hydrolysis DT50 (days) at 20°C and pH 7	Value	Stable	A5	-
	Note	Stable pH 5 to pH 8 at 25 degC		
Water-sediment DT50 (days)		74.5	A5	Moderately fast
Water phase only DT50 (days)		9.9	A5	Moderately fast

Soil adsorption and mobility: [More here](#)

Fuente: IUPAC FOOTPRINT

Características de los compuestos químicos

Atmósfera



Ecotoxicología: glifosato

IUPAC

global availability of information on agrochemicals

contact

ECOTOXICOLOGY for glyphosate

Property 	Value	Source/Quality Score/Other Information 	Interpretation 
Bio-concentration factor	BCF (l kg ⁻¹)	0.5	F4 Whole fish
	CT ₅₀ (days)	Not available	-
Mammals - Acute oral LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)	> 2000	A5 Rat	Low
Mammals - Short term dietary NOEL	(mg kg ⁻¹)	150	A5 Rat
	(ppm diet)	-	-
Birds - Acute LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)	> 2250	A5 <i>Colinus virginianus</i>	Low
Birds - Short term dietary (LC ₅₀ /LD ₅₀)	> 4640 mg kg feed ⁻¹	A4 Unknown species	-
Fish - Acute 96 hour LC ₅₀ (mg l ⁻¹)	38.0	A5 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	Moderate
Fish - Chronic 21 day NOEC (mg l ⁻¹)	25	A5 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	Low
Aquatic invertebrates - Acute 48 hour EC ₅₀ (mg l ⁻¹)	40	A5 <i>Daphnia magna</i>	Moderate
Aquatic invertebrates - Chronic 21 day NOEC (mg l ⁻¹)	30	A5 <i>Daphnia magna</i>	Low
Aquatic crustaceans - Acute 96 hour LC ₅₀ (mg l ⁻¹)	40.0	F4 <i>Americamysis bahia</i>	Moderate
Sediment dwelling organisms - Acute 96 hour LC ₅₀ (mg l ⁻¹)	-	-	-
Sediment dwelling organisms - Chronic 28 day NOEC, static, water (mg l ⁻¹)	-	-	-
Sediment dwelling organisms - Chronic 28 day NOEC, sediment (mg kg ⁻¹)	-	-	-

Fuente: IUPAC FOOTPRINT

ANEXO I

NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL PARA SUSTANCIAS PRIORITARIAS Y PARA OTROS CONTAMINANTES

PARTE A: NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL (NCA)

MA: media anual

CMA: concentración máxima admisible

Unidad: [µg/l]

CMA: Concentración máxima admisible

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Nº	Nombre de la sustancia	Nº CAS (1)	NCA-MA (2) Aguas superficiales continentales (2)	NCA-MA (2) Otras aguas superficiales	NCA-CMA (3) Aguas superficiales continentales (3)	NCA-CMA (3) Otras aguas superficiales
(1)	Alacloro	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7
(2)	Antraceno	120-12-7	0,1	0,1	0,4	0,4
(3)	Atrazina	1912-24-9	0,6	0,6	2,0	2,0
(4)	Benceno	71-43-2	10	8	50	50
(5)	Difeniléteres bromados (2)	32534-81-9	0,0005	0,0002	no aplicable	no aplicable
(6)	Cadmio y sus compuestos (en función de las clases de dureza del agua) (2)	7440-43-9	≤ 0,08 (Clase 1) 0,08 (Clase 2) 0,09 (Clase 3) 0,15 (Clase 4) 0,25 (Clase 5)	0,2	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,6 (Clase 3) 0,9 (Clase 4) 1,5 (Clase 5)	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,6 (Clase 3) 0,9 (Clase 4) 1,5 (Clase 5)
(6 bis)	Tetracloruro de carbono (2)	56-23-5	12	12	no aplicable	no aplicable
(7)	Cloroalcanos C ₁₀₋₁₃	85535-84-8	0,4	0,4	1,4	1,4
(8)	Clorfenvinfos	470-90-6	0,1	0,1	0,3	0,3
(9)	Clorpirifós (Clorpirifós etil)	2921-88-2	0,03	0,03	0,1	0,1
(9 bis)	Plaguicidas de tipo ciclodieno		Σ = 0,01	Σ = 0,005	no aplicable	no aplicable
	Aldrín (2)	309-00-2				
	Dieldrín (2)	60-57-1				
	Endrín (2)	72-20-8				
	Isodrín (2)	465-73-6				
(9 ter)	DDT total (2) (2)	no aplicable	0,025	0,025	no aplicable	no aplicable
	p,p-DDT (2)	50-29-3	0,01	0,01	no aplicable	no aplicable
(10)	1,2 dicloroetano	107-06-2	10	10	no aplicable	no aplicable
(11)	Diclorometano	75-09-2	20	20	no aplicable	no aplicable
(12)	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	117-81-7	1,3	1,3	no aplicable	no aplicable
(13)	Diurón	330-54-1	0,2	0,2	1,8	1,8
(14)	Endosulfán	115-29-7	0,005	0,0005	0,01	0,004
(15)	Fluoranteno	206-44-0	0,1	0,1	1	1
(16)	Hexaclorobenceno	118-74-1	0,01 (2)	0,01 (2)	0,05	0,05
(17)	Hexaclorobutadieno	87-68-3	0,1 (2)	0,1 (2)	0,6	0,6
(18)	Hexaclorociclohexano	608-73-1	0,02	0,002	0,04	0,02

Unión Europea

Directiva UE (2008) L 348/84

24.12.2008

ES

Diario Oficial de la Unión Europea

L 348/93

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Nº	Nombre de la sustancia	Nº CAS (1)	NCA-MA (2) Aguas superficiales continentales (2)	NCA-MA (2) Otras aguas superficiales	NCA-CMA (3) Aguas superficiales continentales (3)	NCA-CMA (3) Otras aguas superficiales
(19)	Isoproturón	34123-59-6	0,3	0,3	1,0	1,0
(20)	Plomo y sus compuestos	7439-92-1	7,2	7,2	no aplicable	no aplicable
(21)	Mercurio y sus compuestos	7439-97-6	0,05 (2)	0,05 (2)	0,07	0,07
(22)	Naftaleno	91-20-3	2,4	1,2	no aplicable	no aplicable
(23)	Niquel y sus compuestos	7440-02-0	20	20	no aplicable	no aplicable
(24)	Nonilfenol (4-Nonilfenol)	104-40-5	0,3	0,3	2,0	2,0
(25)	Octilfenol ((4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol))	140-66-9	0,1	0,01	no aplicable	no aplicable
(26)	Pentaclorobenceno	608-93-5	0,007	0,0007	no aplicable	no aplicable
(27)	Pentaclorofenol	87-86-5	0,4	0,4	1	1
(28)	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (2)	no aplicable	no aplicable	no aplicable	no aplicable	no aplicable
	Benzo(a)pireno	50-32-8	0,05	0,05	0,1	0,1
	Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	Σ = 0,03	Σ = 0,03	no aplicable	no aplicable
	Benzo(k)fluoranteno	207-08-9				
	Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	Σ = 0,002	Σ = 0,002	no aplicable	no aplicable
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5				
(29)	Simazina	122-34-9	1	1	4	4
(29 bis)	Tetrachloro-ethylene (2)	127-18-4	10	10	no aplicable	no aplicable
(29 ter)	Tricloroetileno (2)	79-01-6	10	10	no aplicable	no aplicable
(30)	Compuestos de tributilestano (Cation de tributilestano)	36643-28-4	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015
(31)	Triclorobencenos	12002-48-1	0,4	0,4	no aplicable	no aplicable
(32)	Triclorometano	67-66-3	2,5	2,5	no aplicable	no aplicable
(33)	Trifluralina	1582-09-8	0,03	0,03	no aplicable	no aplicable

Contaminantes prioritarios

Tabla 7 - Requisitos para los parámetros de control químico orgánico y métodos de ensayo

Parámetro	VMP	Unidad	Método de ensayo
2,4 D	30	µg/l	EPA 515
Alaclor	20	µg/l	EPA 508.1
Atrazina	3	µg/l	EPA 508.1
Clorpirifos	30	µg/l	EPA 525.2
Permetrina	20	µg/l	EPA 508.1
Simazina	2	µg/l	EPA 508.1

En Uruguay
Norma UNIT 833: 2008
Agua potable

5.4.2.2 Requisitos para los parámetros adicionales químicos orgánicos y métodos de ensayo

Los requisitos referidos a los parámetros adicionales químicos orgánicos se indican en la Tabla 8.

Tabla 8 - Requisitos para los parámetros adicionales químicos orgánicos y métodos de ensayo

Parámetro	VMP	Unidad	Método de ensayo	Observaciones
2,4 DB	90	µg/l	EPA 515	
Acilamida	0,5	µg/l	EPA 8032	No es un requisito para caracterizar fuentes de agua.
Aldrin y Dieldrin	0,03	µg/l	EPA 508.1	
Benceno	10	µg/l	EPA 524.2	
Benzo (a) pireno (PAHs)	0,7	µg/l	EPA 525.2	
Bifenilos policlorados + PCBs-Arocloros como decaclorobifenilos)	0,5	µg/l	EPA 508.1	
Cloruro de vinilo	0,3	µg/l	EPA 524.2	
DDT (total isómeros)	1	µg/l	EPA 508.1	
Diclorometano	20	µg/l	EPA 524.2	
Endrin	2	µg/l	EPA 508.1	
Epidlorhidrina	0,4	µg/l	EPA 8032	
Ftalato de di(2etilhexilo)	8	µg/l	EPA 525.2	
Glifosato + AMPA	700	µg/l	SMEWW 8651 B	
Heptacloro y heptacloroepóxido	0,03	µg/l	EPA 508.1	
Hexaclorobenceno	1	µg/l	EPA 508.1	
Lindano	2	µg/l	EPA 508.1	
Materia oxidable con permanganato de potasio	5	mg/l O ₂	ISO 8467	
Metoxicloro	20	µg/l	EPA 508.1	
Microcistina LR	1	µg/l	ISO 20179	
Molinate	6	µg/l	EPA 525.2	
Pentaclorofenol	9	µg/l	EPA 515	

RRHH y capacidad analítica

LC-MS/MS



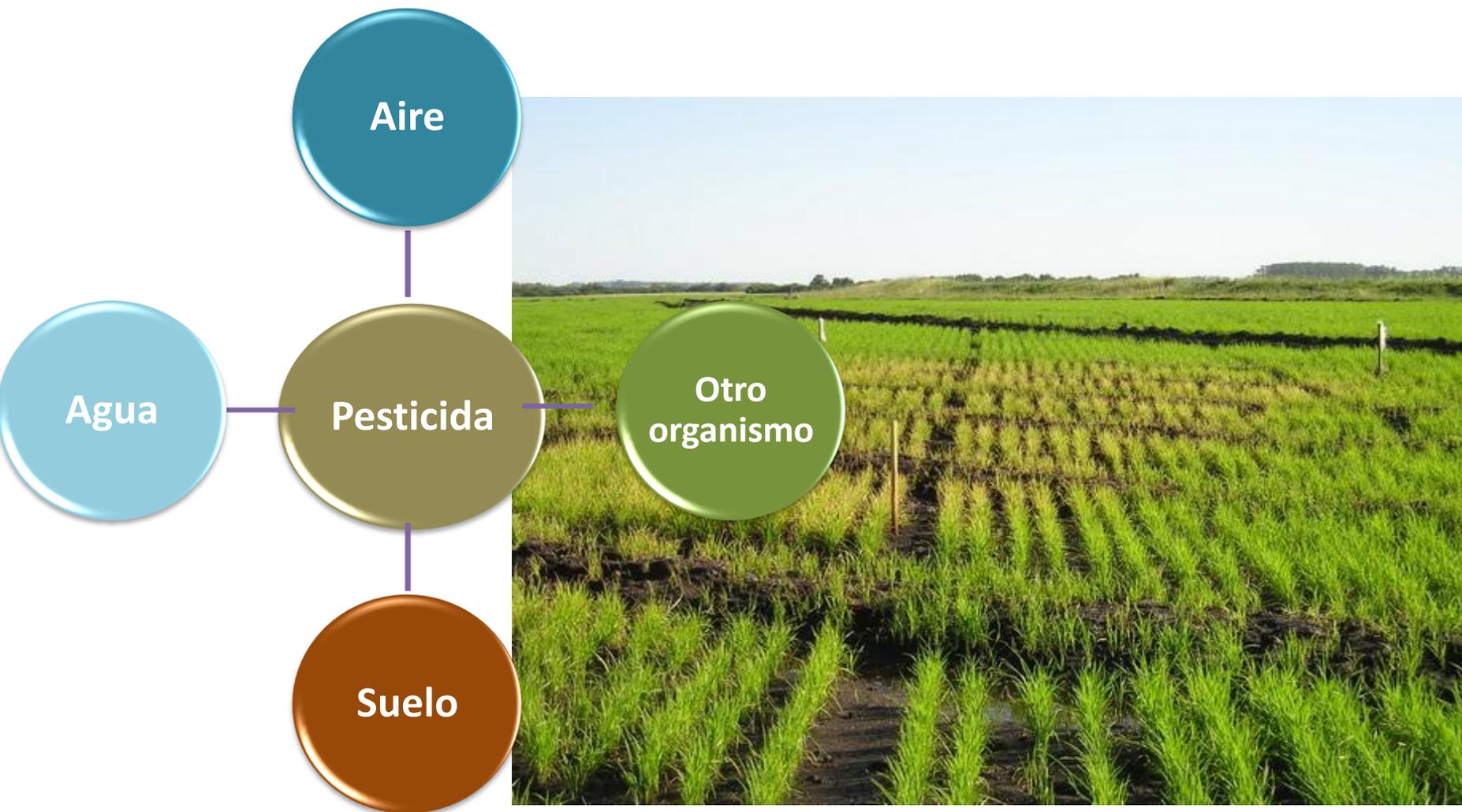
GC-MS





Aplicaciones en investigación ambiental en Uruguay

Destino ambiental de agroquímicos

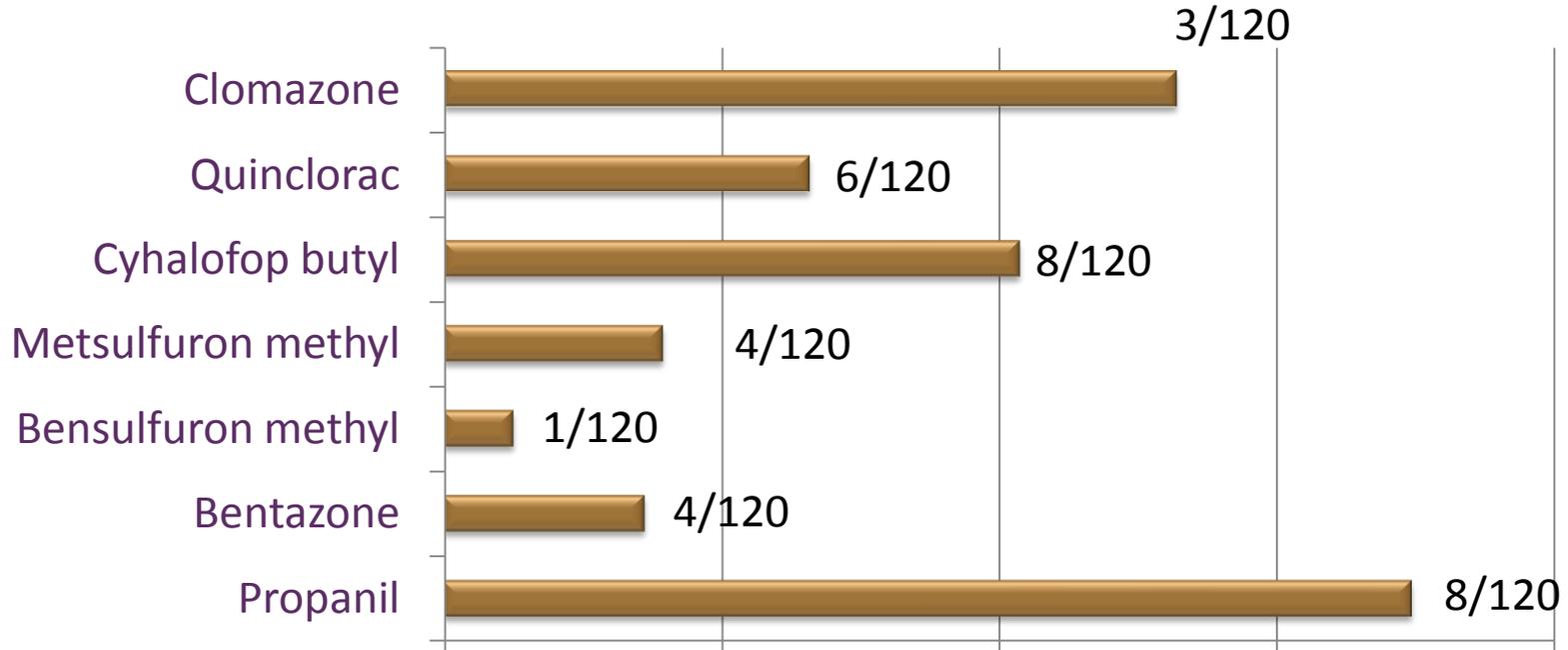


Donde van los pesticidas?

Al ambiente, suelos y cultivo

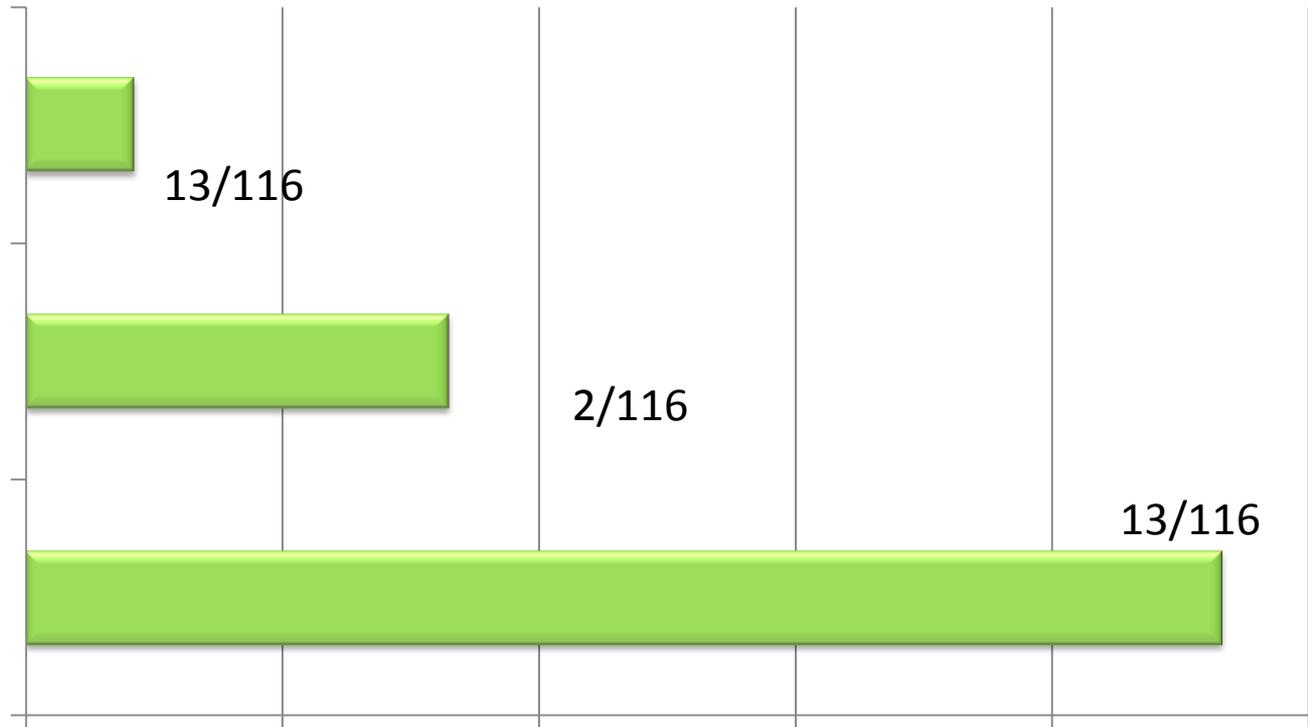


Herbicidas en suelos



19 % de
muestras
positivas

aguas de campo



24 % de
muestras
positivas

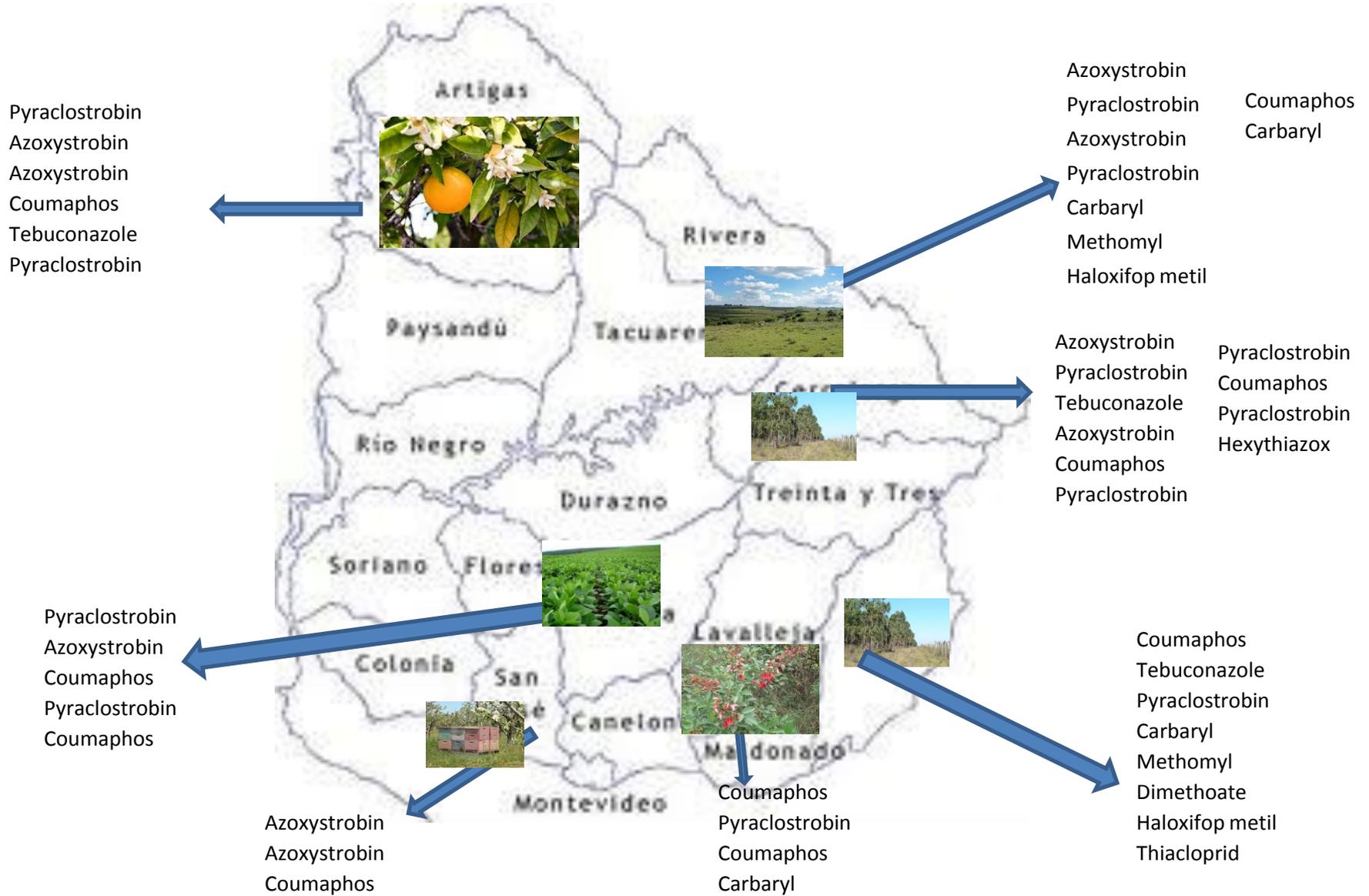
Proyecto INIA FPTA 320



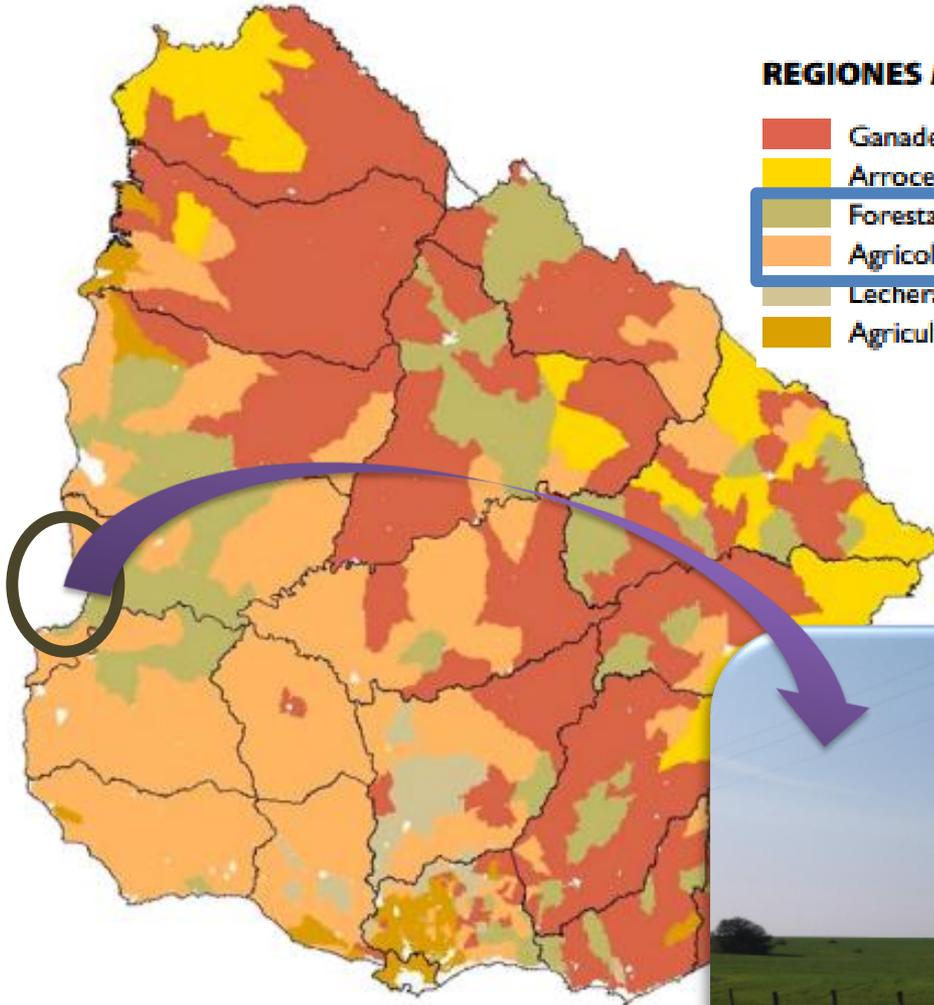
Abejas y productos de la colmena como marcadores del estado ambiental de un agroecosistema

Las abejas vuelan hasta 2000m buscando alimento

Proyecto INIA PTA 320

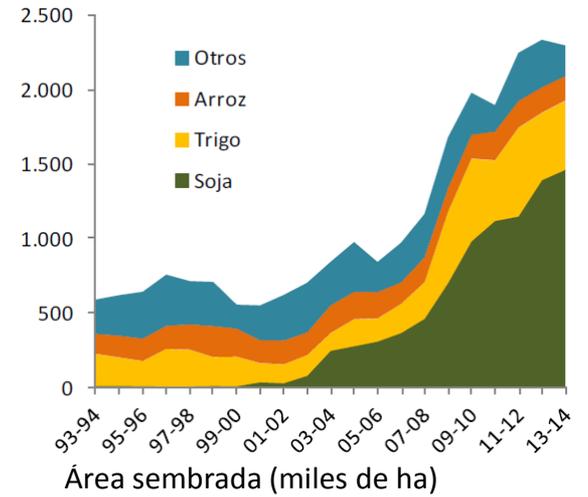


Proyecto INIA FPTA 324

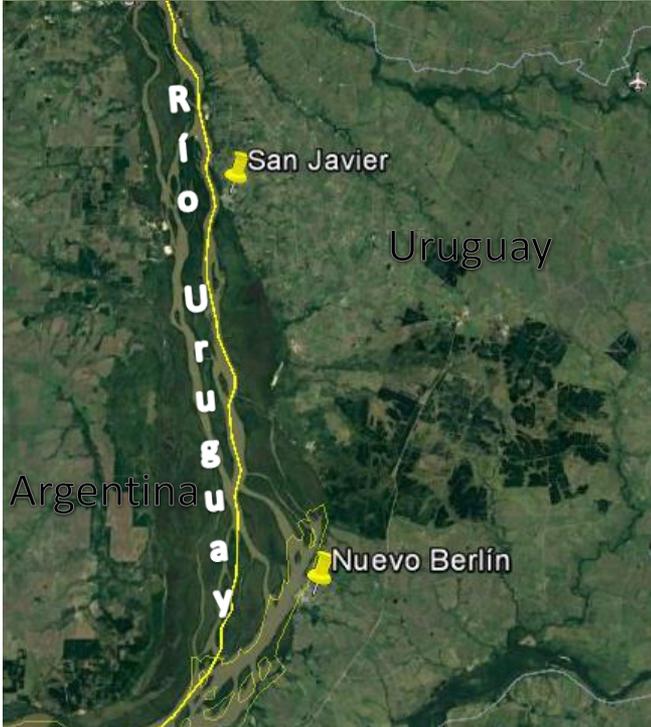
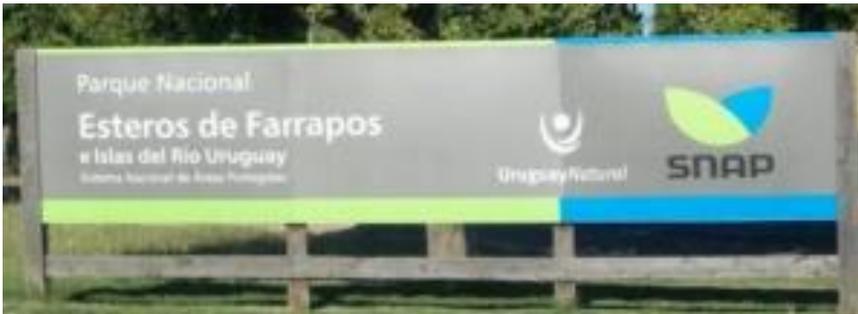


REGIONES AGROPECUARIAS

- Ganadera
- Arrocera
- Forestal
- Agrícola de secano
- Lechera
- Agricultura intensiva

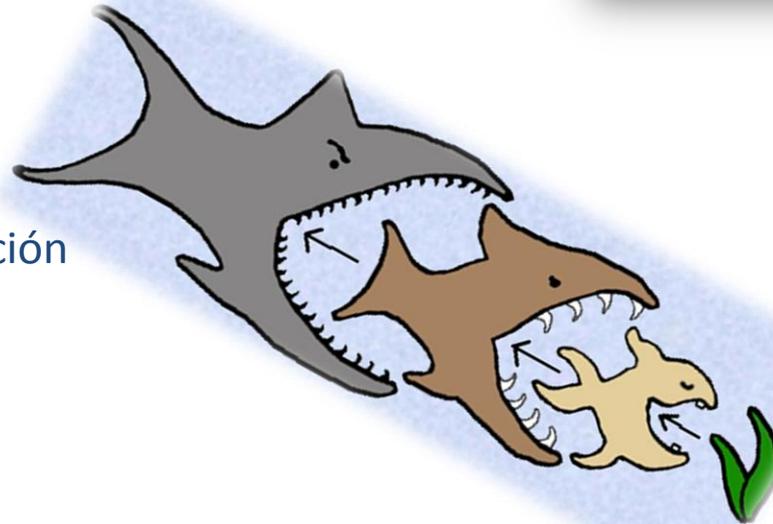
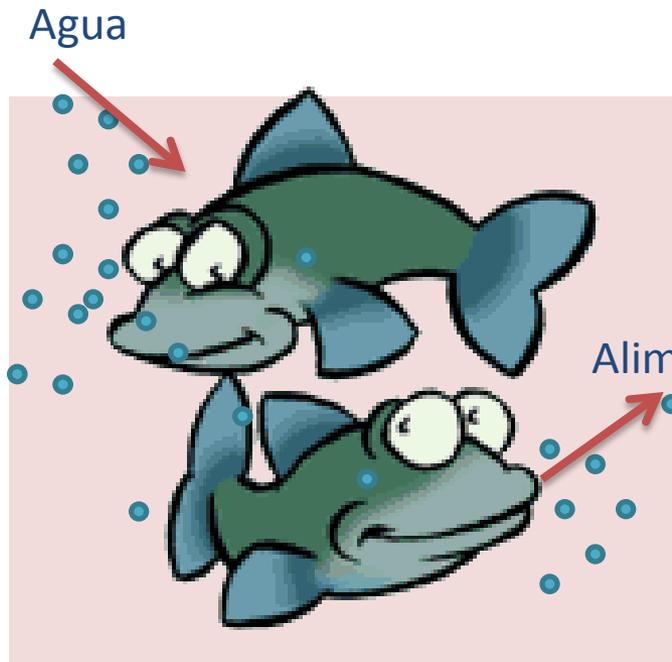


Proyecto INIA PTA 324



Ingreso al Sistema Nacional de Áreas Protegidas en el año 2008
«Un área protegida en la que la conservación de la biodiversidad se desarrolla armónicamente con actividades productivas sustentables»
Sitio Ramsar

¿Por qué peces?



**VISIÓN INTEGRADA DEL AMBIENTE ACUÁTICO
A NIVEL DE CUENCA**

Características de las especies

Locales

Migratorios

Tararira
(*Hoplias malabaricus*)



Dorado
(*Salminus brasiliensis*)



Predadores

Bagre
(*Pimelodus maculatus*)



Boga
(*Leporinus obtusidens*)



Omnívoros

Vieja del Agua
(*Paraloricaria vetula*)



Sábalo
(*Prochilodus lineatus*)



Detritívoros

Muestras reales

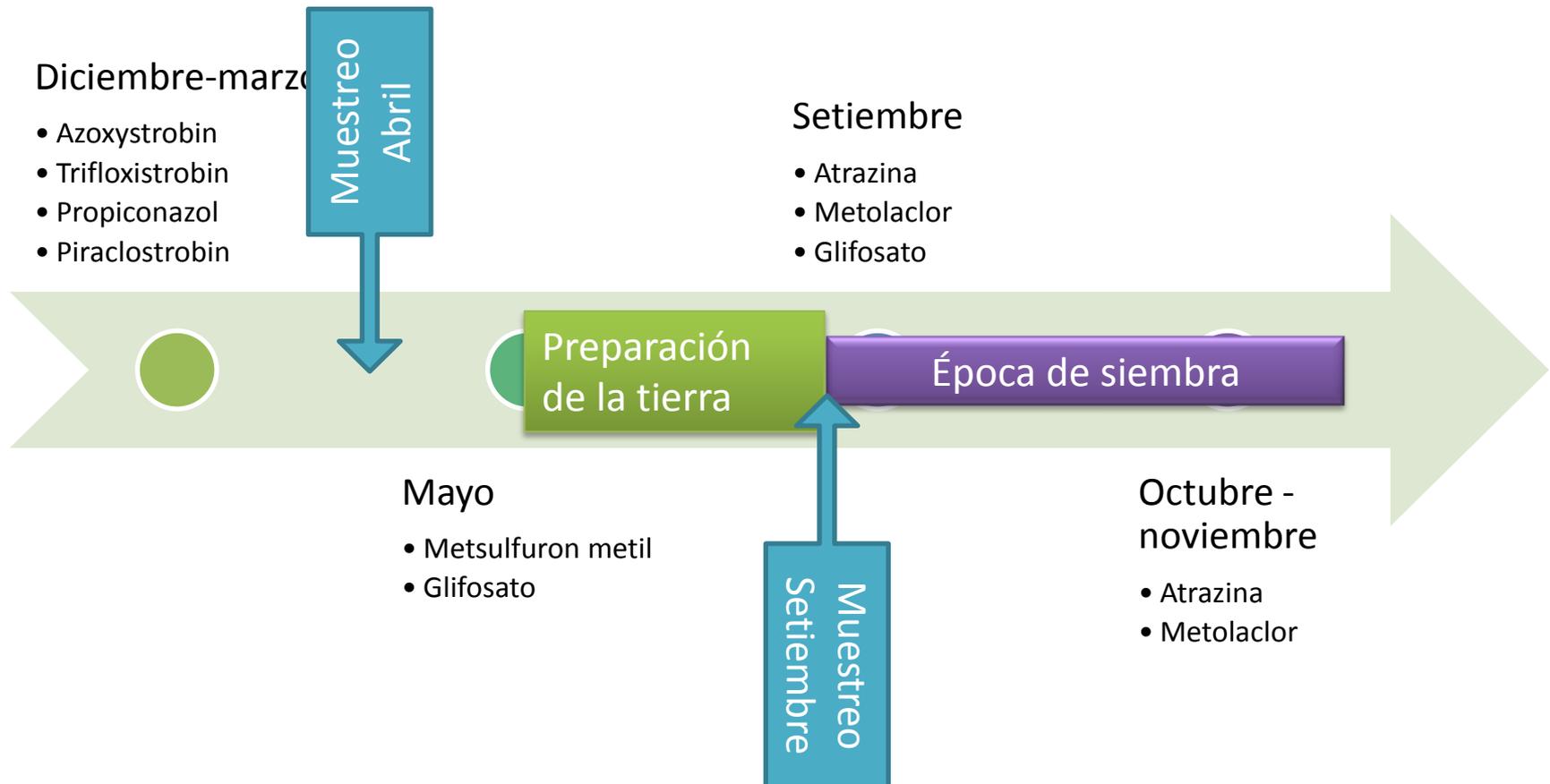


¿Qué información se obtienen de las muestras?



Fueron obtenidas con pescadores artesanales en la zona de Esteros de Farrapos y ciudad de Mercedes

Principales aplicaciones de herbicidas y fungicidas para cultivos de secano



Compuestos a analizar

Agricultura actual

Herbicidas

- **Dinitroanilinas** (Trifluralin)
- **Cloracetamidas** (Alaclor)
- **Tirazinas** (Ametrina, atrazina)
- **Amidina** (Amitraz)
- **Anilida** (Propanil)
- **Isoxazoidinona** (Clomazone)
- **Dinitroanilina** (Metolaclor, pendimetalin)
- **Sulfonilurea** (Metsulfuron metil, pirazosulfuron etil)
- **Triazopirimidina** (Penoxulam)

72 pesticidas

Fungicidas

- **Oxazol** (Vinclozolin)
- **Estrobirulina** (Kresoxim metil, azoxystrobin, piraclostrobin, trifloxistorbin)
- **Carboaxima** (Boscalid, hexitiazox)
- **Benzamidazol** (Carbendazim,, Tiabendazol)
- **Triazol** (Ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, flutriafol, fluziazole, propiconazol, tebuconazol)
- **Imidazol** (Imazalil, procloraz)
- **Fenilamida** (metalaxil)
- **Anilinopirimidina** (Pirimetanil)
- **Triazolobenzotiazol** (Triciclazol)

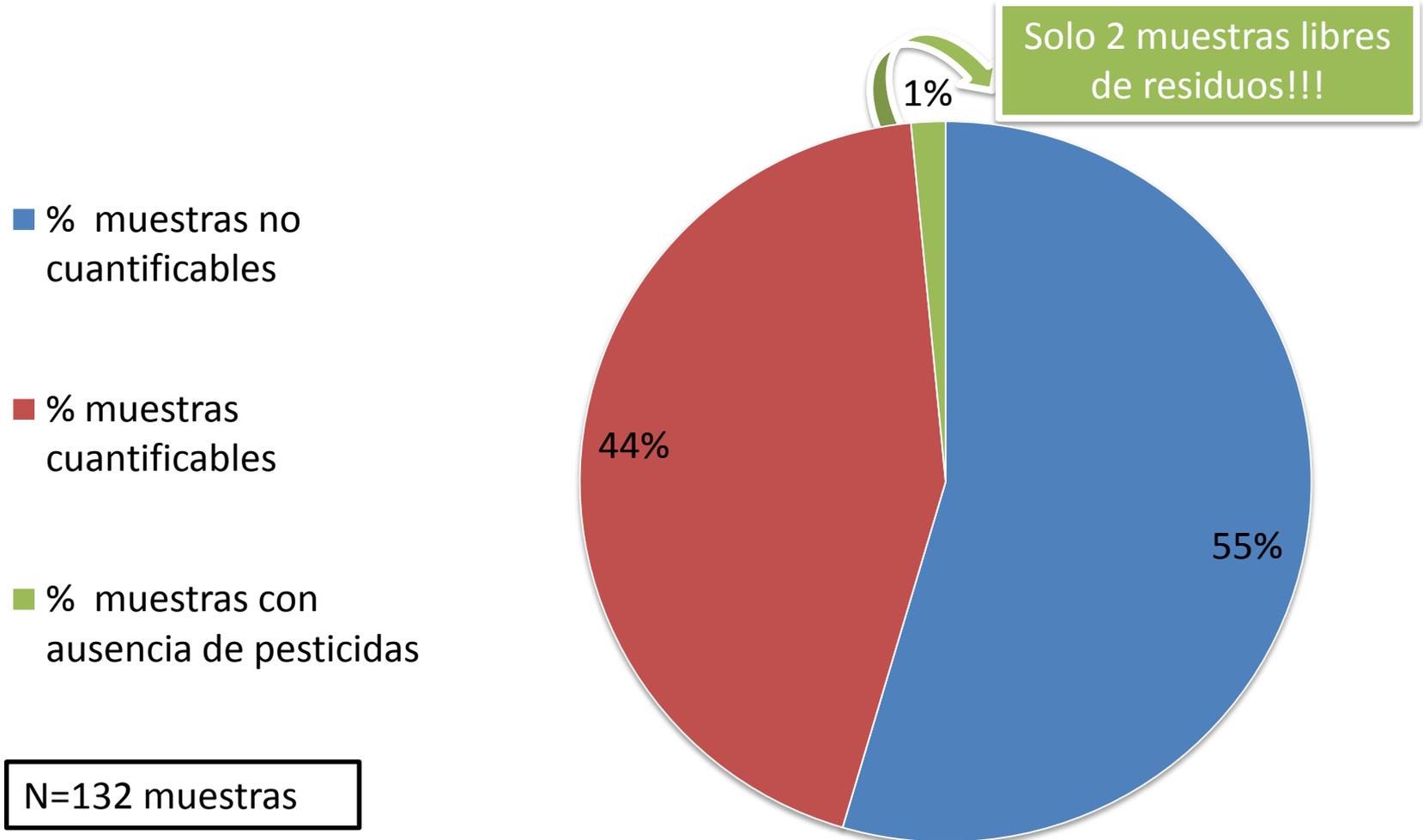
Insecticidas

- **Piretroides** (Ciflutrina, cipermetrina, Fenvalerato, T-fluvalinato, deltametrina, L-cialotrina)
- **Organofosforados** (Coumafos, azinfos metil, etion, clorfenvinfos, paration etil, paration metil, fention, clopirifos, clorpirifos meti, diazinon, dimetoato, malation, metamidofos, metidation)
- **Fenilpirazol** (Fipronil)
- **Reguladores del crecimiento** (Buprofezin, Piriproxifen)
- **Acaricidas** (Bromopropilato, tetradifon)
- **Neonicotinoides** (Acetamiprid, tiacloprid, tiametoxam)
- **Carbamato** (Carbaril, carbofuran, metiocarb, pirimicarb)



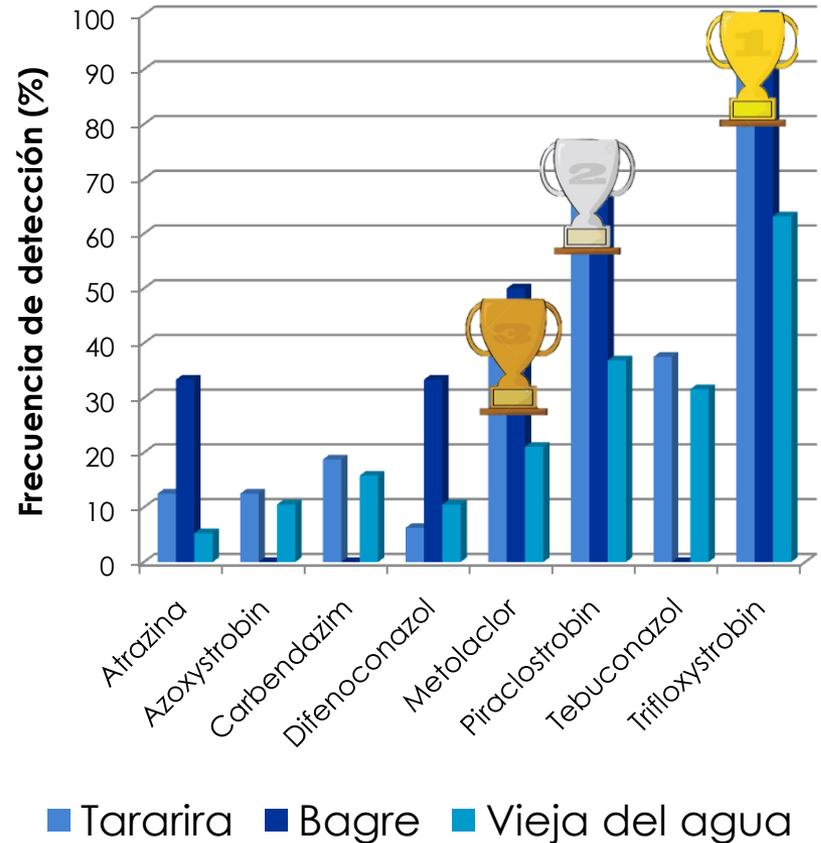
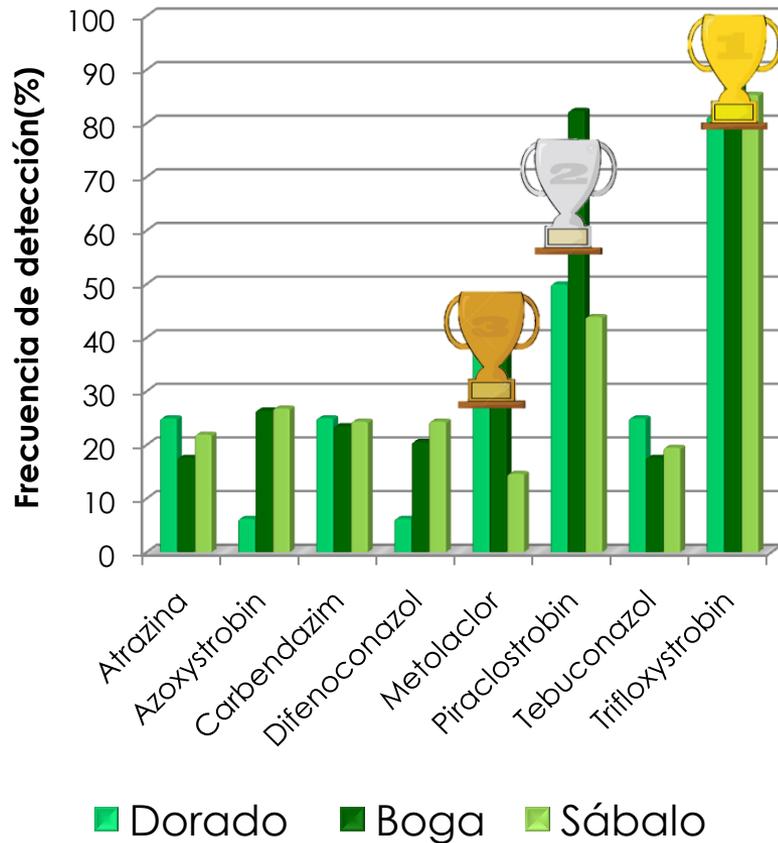
Proyecto INIA FPTA 324

Distribución de muestras según su nivel de pesticidas

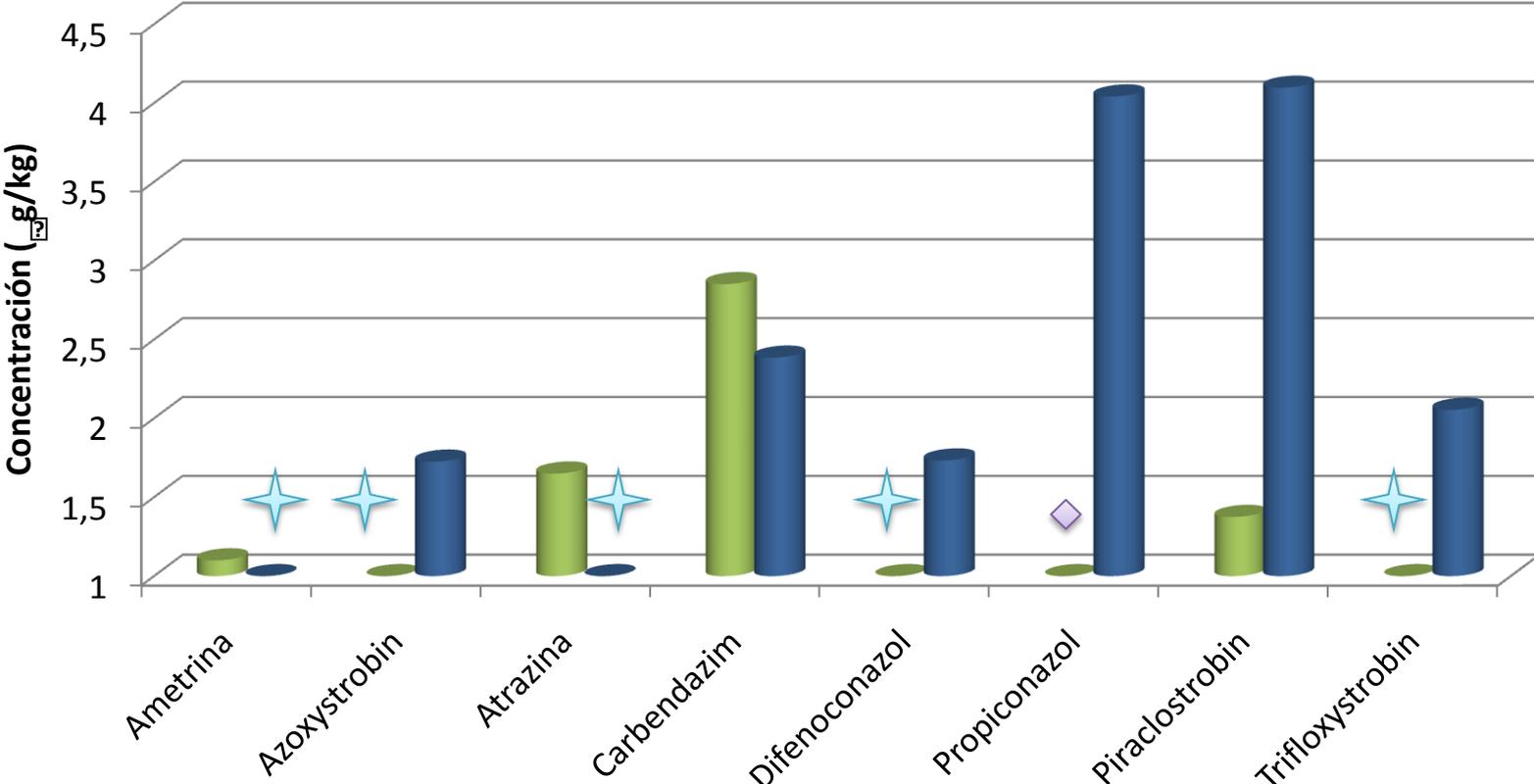


Proyecto INIA FPTA 324

Frecuencia de detección de pesticidas en dos campañas del año 2015



Concentración promedio en ambas campañas



★ No detectado en esa campaña
◇ LOD menor a 1 ug/kg

■ Abril ■ Setiembre

Diferencias espaciales en frecuencias de detección y concentraciones halladas

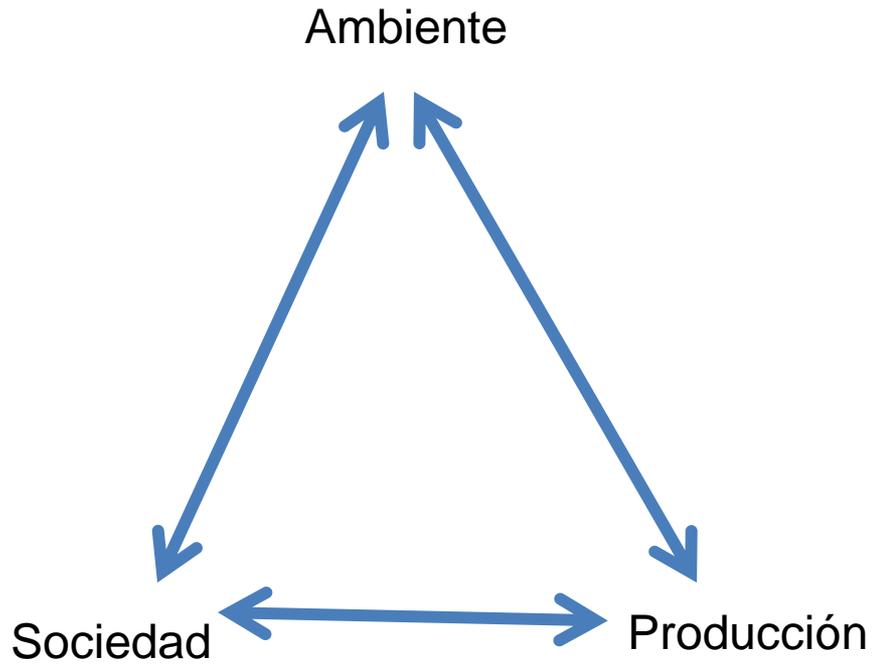
	% Positivos	Conc. promedio (ng/g)	% Positivos	Conc. promedio (ng/g)
	Río Uruguay		Río Negro	
Ametrina	4	1	0	-
Azoxystrobin	1	3	22	2
Atrazina	14	2	15	2,2
Carbendazim	26	3	0	-
Difenoconazol	4	1	15	2
Propiconazol	2	1	4	7
Piraclostrobin	7	2	4	9
Trifloxystrobin	4	2	4	2



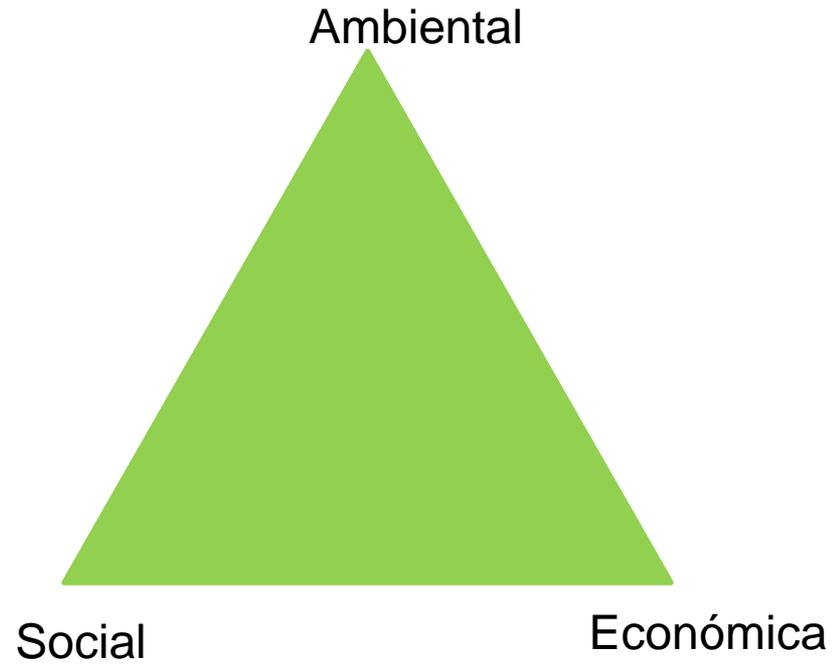
Propuesta de trabajo



CONTROVERSIAS



SUSTENTABILIDAD



Fiscalización
Ética en el manejo
Responsabilidad
Información - Capacitación



Agosto 2016. Afluente de esteros de Farrapos (SNAP)

Conclusiones

- Rol de agroquímicos como contaminantes
- Asociación directa entre presencia de pesticidas con prácticas agrícolas y uso del suelo
- Las normativas existentes no siguen los mismos criterios
- Efectos a ecosistemas y salud aun no son bien comprendidos y permanecen en el marco de investigación