

Autores: Lucas L. Alonso, Pablo M. Demetrio, M. Agustina Etchegoyen, Damián J. Marino

Centro de Investigaciones del Medioambiente (CIM), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina

Science of the Total Environment 645 (2018) 89–96



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina



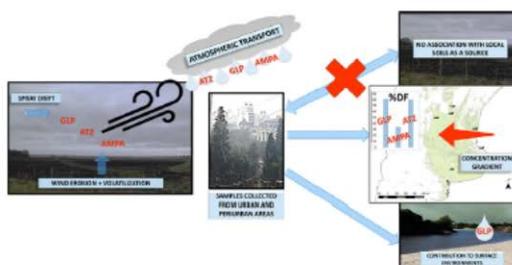
Lucas L. Alonso, Pablo M. Demetrio, M. Agustina Etchegoyen, Damián J. Marino *

Centro de Investigaciones del Medioambiente (CIM), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina

HIGHLIGHTS

- GLP, AMPA, and ATZ were found in 80% of the rainwater samples in the Argentine pampas.
- Soils as a source of herbicides did not define a local atmospheric fingerprint.
- Median GLP concentrations in rainwater were associated with precipitation dynamics.
- ATZ levels followed no specific pattern for either rainwater or soil samples.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

ABSTRACT

Puntos destacados

•

GLP, AMPA y ATZ se encontraron en el 80% de las muestras de agua de lluvia en las pampas argentinas.

•

Los suelos como fuente de herbicidas no definieron una huella atmosférica local.

-

Las concentraciones medias de GLP en el agua de lluvia se asociaron con la dinámica de la precipitación.

-

Los niveles de ATZ no siguieron un patrón específico ni para el agua de lluvia ni para las muestras de suelo.

Se investigó la presencia en la atmósfera de glifosato (GLP) y atrazina (ATZ), los pesticidas que dominan el mercado en Argentina, a través de la lluvia, como el principal fenómeno climático asociado a la deposición húmeda, tanto mediante el análisis de las relaciones fuente-receptor con el suelo como con las influencias climáticas que pueden condicionar ese transporte y mediante la estimación de la deposición anual en la superficie de las pampas argentinas. Fueron recolectadas muestras (n = 112) de agua de lluvia a lo largo de cada precipitación en áreas urbanas de la zona pampeanas con diferentes grados de uso de la tierra en producción de cultivos extensivos junto con muestras de suelo subsuperficial (n = 58) de los sitios periurbanos.

Los herbicidas fueron analizados por cromatografía líquida con espectrometría de masas y se detectaron en **el 80% de las muestras de lluvia** a concentraciones medianas a máximas de 1.24-67.3 $\mu\text{g} / \text{L}$ de glifosato (GLP) y 0.22-26.9 $\mu\text{g} / \text{L}$ de atrazina (ATZ), mientras que el ácido aminometilfosfónico (AMPA) se detectó en 34% de las muestras de lluvia (0.75-7.91 $\mu\text{g} / \text{L}$). **En suelos**, el GLP se registró con mayor frecuencia (41%; 102-323 $\mu\text{g} / \text{kg}$) seguido de ATZ (32%; 7-66 $\mu\text{g} / \text{kg}$) y de AMPA (22%; 223-732 $\mu\text{g} / \text{kg}$).

Las concentraciones máximas de GLP cuantificadas en el agua de lluvia excedieron las concentraciones de informes previos de niveles reportados para Estados Unidos y Canadá. No se observaron asociaciones entre el suelo y las concentraciones de agua de lluvia en las mismas áreas de monitoreo, a pesar de la acción del suelo como fuente, como se evidencia a través del AMPA presente en el agua de lluvia. La mediana de las concentraciones de GLP en lluvia se asoció significativamente con iso-barras pluviales, con un gradiente en aumento del este al oeste, con un patrón inverso al de los volúmenes de lluvia anuales (mas lluvia menos glifosato, menos mm de lluvia mas glifosato); mientras los niveles de ATZ en agua de lluvia no exhibieron una configuración espacial característica. La deposición anual estimada de GLP, por la lluvia, indicó que más que una fuente del herbicida puede contribuir a su presencia en la atmósfera y señala la relevancia de la lluvia a las concentraciones superficiales de este contaminante.

Introducción

Una solución a la necesidad de mayores aumentos en los rendimientos de los cultivos en la agricultura extensiva se ha buscado mediante la implementación de paquete tecnológico que implica la introducción de modificaciones genéticas en especies que son tolerantes a pesticidas (Leguizamón, 2014) dentro de un contexto de manejo de plagas sustentado principalmente en el uso de pesticidas sintéticos. Los herbicidas constituyen los pesticidas más ampliamente utilizados en el mercado, con énfasis particular en el empleo de glifosato [N (fosfonometil) glicina: GLP] y atrazina (2 cloro 4 etilamino 6 isopropilamino 1,3,5 triazina: ATZ), ambos a nivel regional (Leguizamón, 2014) y globalmente (Benbrook, 2016). Durante la Campaña agrícola 2013-2014, 18,7 millones de ha de se sembraron con variedades de soja y maíz tolerantes a herbicidas en Argentina (MINAGRI, 2017), con el 80% de la producción correspondiente a la región de las pampas, resultando en una demanda de 182,5 millones de litros (L) o kilogramos de formulaciones de GLP. Aunque no se dispuso de datos específicos para ATZ, ese agente fue informado como el tercer compuesto más utilizado con 62 millones de kg o L de herbicidas aparte de GLP (CASAFE, 2013). Por lo tanto, estimaríamos que el uso de ese compuesto era probablemente de unos 10-15 millones de kg o L.

Cuando estas formulaciones se aplican a los campos, casi el 20-30% de la dosis rociada no llega al área objetivo como resultado de la transmisión aérea o deriva primaria. La magnitud de este efecto depende de condiciones que varían desde el tipo de formulación y el clima durante la operación a variables difíciles de cuantificar, como la experiencia del aplicador (Gil y Sinfort, 2005). Una vez que esos herbicidas alcanzan la capa superficial, la persistencia en el suelo de GLP, su principal producto de degradación ácido aminometilfosfónico (AMPA), y de ATZ se informa que es para meses o años (Simonsen et al., 2008; Vonberg et al., 2014). Que las concentraciones de estos herbicidas persisten en el suelo (Aparicio et al., 2013; Primost et al., 2017) señala el papel de la matriz suelo como fuente para su eventual reemisión a la atmósfera.

Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos activos, pueden ocurrir emisiones post-aplicación, alcanzando pérdidas de casi 90% del producto mediante volatilización que puede durar unos días o durante semanas (Bedos et al., 2002) junto con la acción de la erosión eólica al arrastrar y finalmente levantar partículas de suelo cargadas de pesticidas desde esa matriz a la columna de aire (Bidleman, 1988). La dinámica del pesticida en el ambiente incluyen transferencias continuas entre estas dos matrices. Aunque este movimiento normalmente ocurre entre solo áreas adyacentes, los estudios han demostrado que los plaguicidas pueden, no obstante, viajar largas distancias para ser detectado en lugares extremadamente remotos desde ubicaciones extensamente removidas de áreas agrícolas tales como regiones polares (Baek et al., 2011; Unsworth et al., 1999). ATZ y sus metabolitos se han detectado predominantemente en fase de vapor (Cooter et al., 2002) y en incluso 200-300 km desde lo más cercanos campos cultivados (Thurman y Cromwell, 2000), mientras que GLP y AMPA ha sido reportado en el aire cerca de las áreas de aplicación (Chang et al., 2011; Morshed et al., 2011), lo que indica un transporte de corto alcance dentro de la atmósfera principalmente en asociación con partículas materia (Bento et al., 2017; Chang et al., 2011). La probable dinámica atmosférica de estos herbicidas es que sean transportados a largas distancias para luego ser devuelto a la superficie por deposición húmeda y seca (Goel et al., 2005; Messing et al., 2013).

La deposición húmeda se considera la ruta predominante para eliminar el herbicida de la atmósfera, ya sea por disolución en agua de lluvia para compuestos en la fase de vapor, o por lavado de partículas (Bidleman, 1988; Goel et al., 2005). En este sentido, el 97% de GLP se puede eliminar con lluvias semanales superiores a 30 mm, con concentraciones máximas de 2.5 $\mu\text{g} / \text{L}$ como se ha detectado en el agua de lluvia en los Estados Unidos (Chang et al., 2011). En un amplio estudio en todo el mundo, ATZ atmosférica, se detectó en agua de lluvia en Francia (Trautner et al., 1992), Polonia (Gryniewicz et al., 2003), los Estados Unidos (Majewski et al., 2000; Vogel et al., 2008), Alemania (Hüskes y Levsen, 1997) e Italia (Trevisan y otros, 1993); con valores máximos de 40 $\mu\text{g} / \text{L}$ registrados en los Estados Unidos (Nations y Hallberg, 1992).

Además, Goolsby et al. (1997) estimaron una contribución anual de 110,000 kg de ATZ a la cuenca del río Mississippi desde la atmósfera, matriz que se puede considerar como una fuente importante de este herbicida para cuerpos de agua superficiales.

A pesar de la extensión del uso de pesticidas en América Latina, poca información sobre la dinámica de los herbicidas dentro de la atmósfera es disponible en esta región geográfica. Y como GLP fue categorizado recientemente como "probablemente cancerígeno para los humanos" por la Agencia Internacional para la investigación sobre el cáncer (Portier et al., 2016), y en vista de los volúmenes de estos agentes aplicados a los campos y detectados en el aire; un análisis de la extensión del grado de transporte de herbicida y la posibilidad del depósito de esos compuestos en la superficie de la tierra es relevante y necesario. El objetivo del presente trabajo fue, por lo tanto, estudiar la presencia de herbicidas en la lluvia (como el principal medio de deposición de la humedad) y para evaluar las variaciones espaciales y temporales correspondientes y esas relaciones con los contenidos de herbicidas en el suelo y las condiciones climáticas en las pampas argentinas.

2. Materiales y métodos

2.1. Área de estudio

El área de estudio comprendía cuatro de las cinco provincias argentinas de la región pampeana (excluyendo La Pampa): Buenos Aires, Entre Ríos, Santa Fe y Córdoba; cubriendo un área aproximada de 60 millones de hectáreas. Esta región es la fuente del 90% de la soja y entre 80 y 90% del trigo, maíz, sorgo, cebada y girasol producidos en el país. El clima predominantemente templado y húmedo, con veranos cálidos y no hay estaciones secas, es responsable de esas producciones. La extensión anual de la precipitación es de entre 600 mm en el suroeste y 1200 mm en el noreste, mientras que los respectivos medios máximos y mínimos anuales de temperaturas son de 18 y 6 ° C en el sur y de 26 y 14 ° C en el norte. El gradiente de precipitación anual varía en dirección de acuerdo a las diferentes áreas, es decir, en el norte, la lluvia disminuye desde el este al oeste, mientras que en el sur de norte a sur. La distribución más frecuente de la precipitación anual dentro de esa área implica una máximo en el verano que disminuye desde el otoño hasta el invierno y primavera (Magrin et al., 2007). Siete ubicaciones representativas dentro de las provincias de las pampas fueron seleccionados (Fig. 1), que consiste en dos de Buenos Aires (BA), tres de Córdoba (CB) y uno cada uno de Santa Fe (SF) y Entre Ríos (ER). La Tabla 1 proporciona descripciones de cada sitio. Los ciclos de cultivo se tuvieron en cuenta porque definen una temporada alta (principalmente

primavera) y baja (verano hasta otoño) de aplicación de herbicidas que se consideraron para el análisis de las variación temporales.

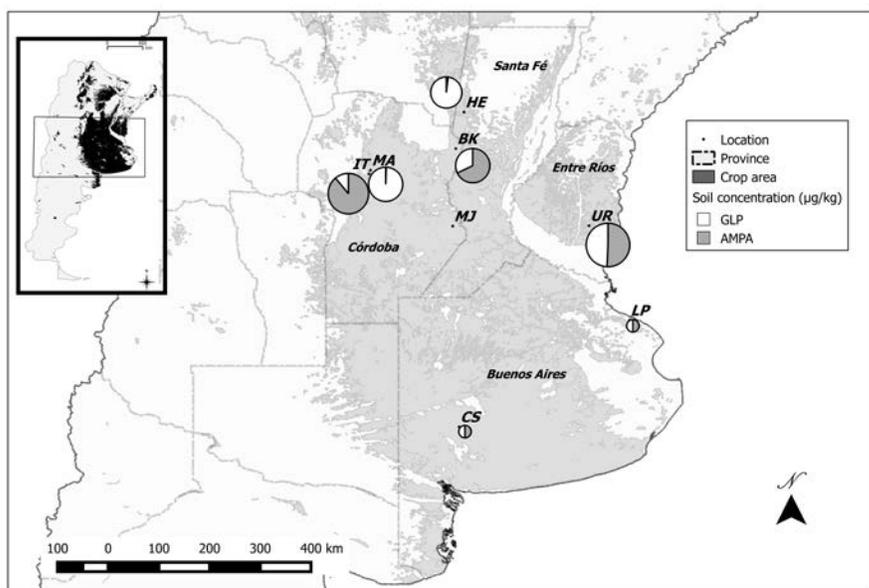


Fig. 1. Área de estudio, sitios de monitoreo y concentraciones de GLP y AMPA en los suelos en cada sitio. Los gráficos circulares de diámetros proporcionales a \log_{10} de la concentración media de GLP + AMPA ($\mu\text{g}/\text{kg}$), indican las áreas relativas en hectáreas de soja sembradas en las diferentes ubicaciones indicadas en la figura con blanco que representa GLP y gris AMPA. Principales áreas de vigilancia: BK, Brinkman + HE, Hersilia (Santa Fe); I + MA, Malvinas Argentinas + MJ, Marcos Juárez (Córdoba); UR, Urdinarrian (Entre Ríos); LP: La Plata + CS, Coronel Suárez (Buenos Aires). El recuadro indica en negro la ubicación de toda el área de monitoreo dentro de Argentina.

2.2. Muestras de agua de lluvia

Cada lluvia fue monitoreada individualmente en cada ubicación (Trevisan et al., 1993). El período de muestreo fue de acuerdo a las campañas de aplicación desde octubre de 2012 hasta abril de 2014 (Tabla 1; Ghida Daza y Urquiza, 2014). Las muestras fueron recolectadas por entrada directa de gotas de lluvia en contenedores de polipropileno de 1 L (Sakai, 2002) que contienen 100 ng de $[^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}]$ glifosato ($[^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}]$ GLP) y 100 ng de $[^5\text{D}]$ atrazina ($[^5\text{D}]$ ATZ), como sistemas de control de calidad y garantía de calidad. Después de cada lluvia, el material particulado en las muestras se separó por filtración a través de membranas de nylon con poros de $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño y la fracción soluble congelada a -20°C hasta un análisis posterior.

2.3. Muestras de suelo

La presencia de los dos herbicidas en los suelos se estudió en diferentes regiones en las que no se disponía de datos o publicaciones anteriores (BK, MA, IT, LP, CS y HE), con cada punto cardinal seleccionado para la presencia de un entorno periurbano (Fig. 1). Las muestras fueron recolectados

levemente por debajo del nivel superficial, recolectando el suelo de un área definida de 40 cm × 40 cm y a una profundidad de 5 cm (Feng y Thompson, 1990). Este procedimiento se repitió 5 veces en cada campo, con una muestra que se elimina desde cada una de las cuatro esquinas a una distancia de 20 m hacia el centro y una muestra final tomada desde el centro (es decir, cinco puntos). Estas submuestras de cada campo se mezclaron y homogeneizaron in situ y una fracción representativa transferida refrigerada al laboratorio. Allí, las muestras de suelo se homogeneizaron manualmente, se molieron y se filtraron a través de un tamiz de 2 mm de tamaño de poro para su posterior almacenamiento a -20 ° C hasta el momento del análisis.

Table 1
Summary of agricultural activities and the demographic and climatic values most relevant to the study region.

Province	Córdoba				Santa Fe	Entre Ríos	Buenos Aires		
Location	B° Ituzzaingó Anexo (IT)	Malvinas Argentinas (MA)	Marcos Juárez (MJ)	Brinkmann (BR)	Hersilia (HE)	Urdinarrain (UR)	Coronel Suarez (CS)	La Plata (LP)	
Georeferencing coordinates	31° 27' 54.81" S 64° 5' 6.18" W	31° 22' 42.88" S 64° 3' 8.27" W	32° 41' 49.64" S 62° 6' 21.76" W	30° 52' 1.40" S 62° 2' 4.14" W	30° 0' 14.38" S 61° 50' 21.43" W	32° 41' 17.57" S 58° 53' 10.19" W	37° 26' 29.22" S 61° 57' 25.20" W	34° 55' 26.64" S 57° 55' 57.53" W	
Populated geographic area (Km ²) ^(a)	0.5	3.6	7.2	3.75	5.2	21.5	27.3	921	
Population (# inhabitants) ^(a)	3848	1287	27,004	9890	3165	8986	23,621	649,613	
Sample Period	October 2012 – April 2014								
Prevalent crop type ^b	Soybean-Corn						Soybean-Wheat	Horticultural	
Months of soybean cultivation ^c	September through July								-
Months of corn cultivation ^c	September through May								-
Months of increased use of GLP ^c	September through January								-
GLP-application dosage l/ha ^d	4–10								-

^a Instituto Nacional de Estadísticas y Censos-INDEC de la República Argentina, 2010.

^b Ministerio de Agricultura, ganadería y pesca de nación.

^c Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

^d Ghida Daza and Urquiza, 2014.

Tabla 1: Resumen de actividades agrícolas y valores demográficos y climáticos más relevantes para la región de estudio.

2.4. Sustancias químicas y reactivos

Los solventes utilizados en los análisis químicos y cromatográficos eran de grado de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), mientras que todas las sales eran de grado analítico (JT Baker-Mallinckrodt Baker Inc., EE. UU.). Agua pura a grado de nanogramos se obtuvo en el laboratorio por medio de un sistema de purificación de agua Sartorius Arium (Sartorius AG, Göttingen, Países Bajos). Estándares de GLP (99%), AMPA (98.5%), [13C, 15N] GLP, [5D] ATZ y 9 cloruro de fluorenilmetiloxycarbonilo (FMOC-Cl, grado de HPLC en N99%) fueron adquiridos de Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

2.5. Análisis químico

2.5.1. Preparación de muestras para análisis químicos

2.5.1.1. GLP y AMPA. De cada muestra, se pesaron 5 g de suelo en un tubo de propileno Falcon™ de 50 ml y enriquecido con 500 ng de [13C, 15N] GLP. Los niveles de GLP y AMPA se determinaron de acuerdo con Aparicio et al. (2013). Los analitos se extrajeron con 25 mL de una solución 0.1 M de K₂HPO₄ y los extractos resultantes se sonicaron 3 veces para 10 min con agitación entre ciclos seguida de centrifugación durante 10 minutos a 3500 g. Una alícuota de 2 ml de ambas muestras de agua de lluvia y los extractos de suelo se ajustaron primero a pH = 9 con sodio tetraborato (40 mM) y luego se agregaron 2 ml de solución de FMOC-Cl en acetonitrilo (Sancho et al., 1996). La preparación de la solución estándar para las curvas de calibración y los blancos de reactivo se realizó en condiciones operacionales equivalentes a las utilizadas en los ensayos. Todas las muestras derivatizadas finalmente se extrajeron con 5 mL de diclorometano, centrifugado y el sobrenadante acuoso filtrado a través de una membrana con un tamaño de poro de 0,45 μm para la determinación con espectrometría de masas HLPC.

2.5.1.2. ATZ. De cada muestra, se añadieron 5 g de suelo con 150 ng de [5D] ATZ (a una concentración nominal en el análisis instrumental de 10 ng · mL⁻¹) y extraído mediante el denominado método QuEChERS-que significa "Rápido, fácil, barato, efectivo, resistente y seguro": descrito en Bruzoniti et al. (2014). Para la extracción, 15 ml de ácido acético al 1% (v / v) en acetonitrilo y se agitó la mezcla manualmente durante 1 minuto, sonificado por 10 minutos; luego 7.00 g de MgSO₄ anhidro y 2.00 g de acetato de sodio se añadieron, seguido de agitación manual durante 1 minuto. Luego la muestra se centrifugó durante 10 minutos a 3500 g y 1 ml de la solución orgánica superior fue mezclada con 1 mL de agua. La solución resultante fue finalmente filtrada a través de una membrana de 0,45 μm de tamaño de poro para su posterior análisis instrumental.

2.5.2. Análisis instrumental

El análisis se llevó a cabo con un sistema de HPLC Agilent 1100 de bomba binaria (Agilent Technologies Inc., Miami, FL, EE. UU.) junto con un espectrómetro de masas cuadrupolo VL con fuente de electronebulización-ionización (Agilent Technologies Inc., Miami, FL, EE. UU.). Para GLP se usó una columna cromatográfica C18 reversa (X-SELECT™ 75 mm × 4,6 mm de tamaño de poro de 3 mm de Waters Corp., Milford, MA, EE. UU.) que se mantuvo a 25 ± 1 ° C. Se utilizó un gradiente de metanol: agua (con las fases móviles previamente acondicionado con acetato de amonio 5 mM) en 0.5 mL · min⁻¹. Como se describe en Meyer et al. (2009), el monitoreo de iones seleccionados en el modo de ionización negativa se aplicó para la detección de GLP-FMOC, [13C, 15N] GLP-FMOC, y AMPA-FMOC. La cuantificación de ATZ y [5D] ATZ se llevó a cabo en el modo isocrático con Ácido fórmico al 0,1% (v / v) en acetonitrilo / agua (70/30) como fase dispositivo móvil y con la misma columna utilizadas para el análisis GLP. Para la detección, la fuente de ionización por electrospray se aplicó en modo positivo. En toda la corrida se usó nitrógeno como gas auxiliar a 8 l / min a una temperatura de origen de 330 ° C con ajustes de iones correspondientes a desprotonado y compuestos protonados y dos iones hijas para la cuantificación e identificación, respectivamente. La adquisición de datos y el análisis fueron conducidos por medio de un software Agilent Chemstation Rev. 10A.02. (Ronco et al., 2016).

2.6. Controles de calidad y garantía de calidad

Los controles de calidad durante el muestreo y análisis de los principales componentes involucró el uso de reactivos en blanco, muestras duplicadas e isotópicamente etiquetado GLP ($[^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}]$ GLP) y ATZ ($[^5\text{D}]$ ATZ) para evaluar el tiempo de retención y recuperación para el procedimiento completo en cada muestra.

Para el control de calidad y aseguramiento en el análisis de laboratorio de GLP, AMPA y ATZ la linealidad, reproducibilidad, detección y límites de cuantificación; el efecto matriz; y la recuperación fue probada de acuerdo a SANCO (2009).

2.7. Análisis de los datos

Se realizó un análisis estadístico descriptivo para ambas matrices en toda la región La prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis (Conover, 1999) y comparaciones por pares se usaron con el GLP, concentraciones de AMPA y ATZ (en $\mu\text{g} / \text{L}$) en los diferentes sitios, después de comprobar que no se aplica una distribución normal. Solo mediciones únicas por encima del límite de detección (LOD) se consideraron, y las concentraciones entre el LOD y el límite de cuantificación (LOQ) era reemplazado por un valor de la mitad del LOQ (Delistraty and Yokel, 2007). Para estudiar la asociación entre el patrón temporal (es decir, las campañas de alta y baja aplicación) y la frecuencia de detección (NLOD versus bLOD), se usaron tablas de contingencia (2×2) para cada analito y una prueba exacta de independencia de Fisher fue realizada. Un análisis de la variación espacial de los pesticidas en la lluvia se llevó a cabo para incluir las tres categorías diferentes en toda la región y las 4 provincias estudiadas junto con un análisis que involucra las categorías de precipitación acumulada (zona alta, HZ, a 1000 mm / año; Zona Media, MZ, a 900-1000 mm / año; y Zona baja, LZ a menos de 900 mm / año). El coeficiente de correlación de Spearman (Conover, 1999) se empleó para la información completa sobre el LOD y para evaluar la correlación entre analitos tanto en la precipitación ($n = 112$) como en matrices de suelo ($n = 58$). La correlación entre las matrices fue analizada agrupando las concentraciones medianas de los diferentes sitios ($n = 7$). El sitio MJ no se consideró debido a la falta de análisis de suelo y datos publicados disponibles. Todas las pruebas se establecieron en un nivel de significancia de 0.05 y los análisis estadísticos fueron realizados por medio de INFOSTAT™ software. La información meteorológica de cada precipitación se obtuvo del Ministerio Argentino de Agroindustria (MINAGRI) y luego se correlacionó con las concentraciones de herbicidas. La información del clima regional, como patrones de viento y lluvia anual acumulada, también se utilizó para analizar la dinámica de los compuestos. Todos los mapas fueron construidos mediante el software QGIS v.2.2.0.

3. Resultados y discusión

3.1. Parámetros analíticos

El método analítico utilizado fue lineal dentro del intervalo estudiado (es decir, 1-1000 $\mu\text{g} / \text{L}$) para todos los analitos con un r_N 0,993 (valor crítico = 0,549, 95%, $n = 10$). El LOD y LOQ para el agua de lluvia y para los suelos (entre paréntesis) con respecto a GLP y AMPA 0.5 y 1 $\mu\text{g} / \text{L}$ (2 y 5 $\mu\text{g} / \text{kg}$), respectivamente; mientras que para ATZ los valores correspondientes fueron 0.1 y 0.2 $\mu\text{g} / \text{L}$ (0.2 y 0.5 $\mu\text{g} / \text{kg}$), respectivamente. Un análisis de la recuperación general para muestras líquidas y sólidas,

incluido el efecto electrospray-ionization-fuente de matriz, realizado en los estándares etiquetados isotópicamente dieron valores para el agua de lluvia de $93 \pm 5\%$ para [13C, 15N] GLP y $90 \pm 7\%$ para [5D] ATZ, cuantificado para todas las muestras ($n = 112$). Para los suelos, las recuperaciones fueron $80 \pm 10\%$ para [13C, 15N] GLP y $92 \pm 5\%$ para [5D] ATZ. Esos efectos de matriz, medidos a través de la supresión iónica sobre la base de las características de las muestras analizadas estuvieron de acuerdo con Taylor (2005) para este tipo de metodología analítica. Estos resultados están de acuerdo con los requisitos establecidos por la regulación SANCO (2009) para el análisis de residuos de plaguicidas.

3.2. Herbicidas en agua de lluvia en la región de las pampas

3.2.1. Patrones espaciales

El análisis de los datos de lluvia de las diferentes regiones ($n = 112$) indican frecuencias de detección (NLOD) de 80% para GLP y ATZ (es decir, 81.3% y 80.4%, respectivamente). Estudios previos que involucran diferentes regiones en los Estados Unidos para esta matriz ambiental han informado similares rangos de detección para ambos compuestos, entre 61 y 100% para GLP y 69 y 94% para ATZ (Vogel et al., 2008; Chang et al., 2011; Coupe et al., 2000; Farenhorst y Andronak, 2015). Estos resultados revelan la ubicuidad de estos herbicidas en la atmósfera (Majewski et al., 2014).

En el presente estudio, el 65% del GLP y el 51% del ATZ se detectaron en concentraciones por encima del LOQ. Un análisis más detallado reveló que Córdoba fue la provincia con la mayor frecuencia de detecciones de AMPA (42%; Tabla 2), pero ese valor fue notablemente menor que los de otros estudios, donde se detectaron AMPA y GLP a frecuencias similares con ambos por encima del 70% (Battaglin et al., 2014). La Fig. 2, representa la distribución espacial de las concentraciones de GLP y AMPA en el agua de lluvia.

La media regional y la mediana de las concentraciones de GLP fueron de $5,5 \pm 11,3 \mu\text{g} / \text{L}$ y $1.29 \mu\text{g} / \text{L}$, respectivamente. La concentración máxima de GLP (a $67.3 \mu\text{g} / \text{L}$) fue medido en el sitio IT en la provincia de Córdoba, donde el valor registrado fue significativamente mayor que los encontrados en otros lugares (Tabla 2), además de ser más altos que los reportados para muestras semanales de Farenhorst y Andronak (2015), a $16.9 \mu\text{g} / \text{L}$, y por Quaghebeur et al. (2004), a $6.2 \mu\text{g} / \text{L}$. Que en Argentina, Las dosis habituales de GLP son de aproximadamente $12 \text{ L} / \text{Ha} / \text{año}$ (CASAFE, 2013) en contraste con las dosis de $0.5\text{-}2.0 \text{ L} / \text{Ha} / \text{año}$ en el mencionado país también es notable, con dosis, por lo menos, unas 5 veces inferior.

El metabolito AMPA fue detectado en 33.9% del total de muestras, con un 34.2% con concentraciones superiores al LOQ. Las concentraciones media y mediana fueron de $1.5 \pm 1.8 \mu\text{g} / \text{L}$ y $0.75 \mu\text{g} / \text{L}$, respectivamente. La concentración máxima observada en el presente trabajo fue de $7.91 \mu\text{g} / \text{L}$, más alto que el valor informado por Chang et al. (2011) para los Estados Unidos de $0.97 \mu\text{g} / \text{L}$. Estos resultados de niveles y frecuencias de AMPA evidencian la erosión eólica como fuente principal de estos compuestos para la atmósfera ya que la presencia del metabolito está restringida a degradación microbiológica en el suelo (Grunewald et al., 2001).

Para ATZ, las concentraciones medias y medianas en agua de lluvia $0.93 \pm 3.36 \mu\text{g} / \text{L}$ y $0.22 \mu\text{g} / \text{L}$, respectivamente. Las provincias pueden organizarse en el siguiente orden ascendente sobre la base de los valores de mediana registrados: Buenos Aires = Santa Fe < Entre Ríos < Córdoba (Tabla 2). La concentración máxima medida de ATZ en el agua de lluvia, a $26.9 \mu\text{g} / \text{L}$, estaba por encima de lo reportado previamente para Estados Unidos de $19 \mu\text{g} / \text{L}$ (Vogel et al., 2008). Aunque ATZ es un compuesto que puede sufrir degradación fotoquímica, la tasa de degradación en la atmósfera es baja; y por lo tanto ese herbicida tiene un gran tendencia a ser transportado a distancias de medianas a largas (Fenner et al., 2007). Esta capacidad se refleja en una ubicuidad de ATZ en la atmósfera, como se observa en los niveles de ATZ detectables en regiones polares, tanto en precipitaciones (Unsworth et al., 1999) como en los lagos (Muir et al., 2004). En vista de tal evidencia, la detección de este herbicida en el 80% de las muestras en concentraciones que exceden el LOD en todos los sitios, incluso en aquellos con baja influencia agrícola, como La Plata (LP), sin diferencias entre los sitios a excepción de MA: no es sorprendente. Las menores concentraciones de ATZ comparadas a GLP puede ser el resultado de diferencias tales como los volúmenes aplicados, por ejemplo hay una relación de aplicación GLP: ATZ de 10: 1 (CASAFE, 2013) -o al grado de eliminación de la atmósfera.

La presión de vapor de 0.039 mPa (PPDB, 2017) para ATZ, en comparación con GLP y AMPA que se consideran compuestos no volátiles (EU, 2002; U.S.EPA, 1993), indica una gran concentración en la fase de vapor del herbicida ATZ (Pankow, 1994), en cuya fase es barrido por la lluvia de manera menos eficiente que en su fase de partícula (Majewskiet al., 2014; Goolsby et al., 1997).

3.2.2. Patrones temporales

Aunque los volúmenes de herbicida aplicados difieren en función de los ciclos anuales de cultivo (especialmente en soja, véase el cuadro 1), diferencias no significativas se observaron entre las concentraciones medias de GLP, AMPA y ATZ en agua de lluvia, medidos en las fases de las campañas que involucran aplicación de herbicida "alto" y "bajo" según Marino y Ronco (2005). Sin embargo, las prácticas agrícolas actuales implican el uso de herbicidas no solo para el control instantáneo de malezas sino también desarrollan barbecho inducido, lo que implica una entrada continua de herbicidas en todo el ciclo anual (DP, 2015). La regularidad resultante de la pulverización produce un movimiento continuo en la atmósfera a través de la deriva primaria, en además de suministrar el suelo con el herbicida hasta un punto donde se observó pseudopersistencia de GLP en diferentes suelos de Argentina (Primost et al., 2017; Soracco et al., 2018). Como se discute en el siguiente sección y aludimos en la Introducción, los suelos constituyen otro fuente de herbicidas atmosféricos a través de la erosión eólica: de hecho, incluso durante una temporada de alta aplicación, el transporte a la atmósfera vía la erosión del viento puede contribuir con un 20-40% de los herbicidas atmosféricos; mientras que en semanas sin ninguna aplicación esta contribución llega a ser tan alto como 50-100% (Chang et al., 2011).

Tabla 2. Resumen de las concentraciones de GLP, AMPA y ATZ en muestras de agua de lluvia y suelo tanto para la región Pampeana como para cada provincia en particular.

Rainwater (n = 112)																
Area ($\mu\text{g/L}$)	Pampean Region			Buenos Aires			Córdoba			Santa Fe			Entre Ríos			
	GLP	AMPA	ATZ	GLP	AMPA	ATZ	GLP	AMPA	ATZ	GLP	AMPA	ATZ	GLP	AMPA	ATZ	
% DF	81	34	80	72	40	75	72	42	94	97	23	60	81	31	100	
Media	5.49	1.53	0.93	3.39	1.69	0.2	11.18	2.10	2.10	3.50	0.75	0.17	2.26	0.75	0.30	
Mín	0.50	0.75	0.10	0.75	0.75	0.10	0.50	0.75	0.10	0.75	0.75	0.10	0.75	0.75	0.10	
Max	67.28	7.91	26.9	30.06	7.71	0.49	67.28	7.91	26.9	47.78	0.75	0.49	7.69	0.75	0.77	
Mdn	1.24	0.75	0.22	0.99	0.75	0.10	3.18	1.30	0.36	1.21	0.75	0.10	0.75	0.75	0.28	

Soil (n = 58)																
Area ($\mu\text{g/kg}$)	Pampean Region			Buenos Aires			Córdoba			Santa Fe			Entre Ríos ^a			
	GLP	AMPA	ATZ	GLP	AMPA	ATZ	GLP	AMPA	ATZ	GLP	AMPA	ATZ	GLP	AMPA	ATZ	
% DF	41	22	32	9	-	23	87	60	47	50	-	25	100 ^a	100 ^a	-	
Media	125	297	13	216	<LD	12	97	297	14	214	<LD	-	2299 ^a	4204 ^a	-	
Mín	28	80	4	184	<LD	6	28	80	4	104	<LD	<LD	-	-	-	
Max	323	732	66	248	<LD	17	233	732	66	323	<LD	7	-	-	-	
Mdn	102	223	7	216	<LD	12	67	223	5	214	<LD	-	-	-	-	

^a Primost et al. (2017).

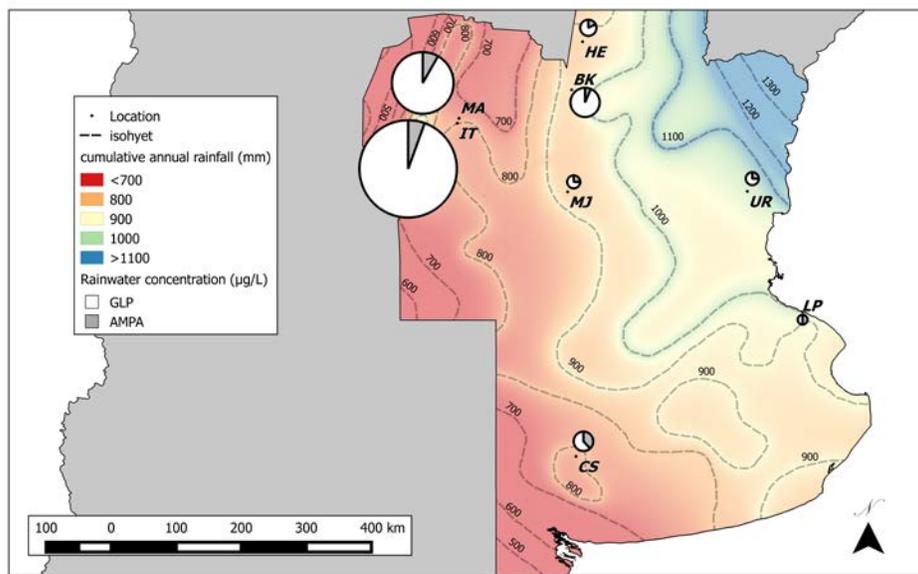


Fig. 2. Concentración relativa de GLP y AMPA en la lluvia en cada sitio de muestreo. Gráficos circulares de diámetros proporcionales a \log_{10} de la concentración media ($\mu\text{g/L}$) de GLP (blanco) + AMPA (gris), que indican los niveles relativos de los dos herbicidas en el agua de lluvia en los sitios de monitoreo indicados. Las isobarras de precipitación acumulada anuales de la región de las pampas están indicadas por las líneas discontinuas. Categorías: Zona alta (azul a verde), HZ, a ≥ 1000 mm/año; Zona media, MZ (verde a amarillo), a 900-1000 mm/año; y zona baja (de naranja a rojo), LZ a < 900 mm/año. (Para la interpretación de las referencias al color en esta leyenda de la figura, se remite al lector a la versión web de este artículo).

3.3. El suelo como fuente de herbicidas en la atmósfera

Las frecuencias globales de detección de herbicida en suelos obtenidos en este el trabajo fue del 41% para GLP, 22% para AMPA y 32% para ATZ. Estos resultados son de particular relevancia ya que los suelos actúan como una superficie de emisión, tanto para los compuestos parentales

aerotransportados (Tao et al., 2008) cargados de partículas y metabolitos tales como AMPA (Bento et al., 2017). El GLP y AMPA contenidos dentro de los centímetros superiores del suelo son susceptibles a la erosión eólica y posterior transporte atmosférico. Silva et al. (2018) ha estimado la eliminación de GLP y AMPA a través de la acción de la erosión eólica que será alrededor de 1900 mg / ha / año para suelos con concentraciones de GLP y AMPA debajo de 0.5 mg / kg y hasta 3000 mg / ha / año para suelos con mayores concentraciones. Los niveles de GLP y AMPA detectados en suelos de las provincias de Buenos Aires Aires, Córdoba y Santa Fe (Fig. 1), no fueron significativamente diferentes, teniendo una concentración promedio de $125 \pm 87 \mu\text{g} / \text{kg}$ (junto con un máximo de $323 \mu\text{g} / \text{kg}$). Estas concentraciones de GLP están dentro del rango observado previamente para la región sudeste de Buenos Aires por Aparicio et al. (2013) a 35-1502 $\mu\text{g} / \text{kg}$, pero son una decimotava parte de la de los suelos de la provincia de Entre Ríos, según lo informado por Primost et al. (2017), a $2299 \pm 476 \mu\text{g} / \text{kg}$. Estas diferencias entre los niveles cuantificados podrían estar relacionados con el sesgo inherente al diseño del muestreo dentro del marco de los objetivos propuestos. Tanto en el presente estudio y en Aparicio et al. (2013) los suelos muestreados estaban asociados con diferentes tipos de cultivos, mientras que Primost et al. (2017) estudió exclusivamente campos de soja, cuyas plantas en particular tienen un mayor requerimiento de GLP.

La concentración total media de ATZ en el suelo fue $13 \pm 17 \mu\text{g} / \text{kg}$, junto con un máximo de $66 \mu\text{g} / \text{kg}$ en Córdoba. No se observaron diferencias entre la concentración de ATZ en los suelos de Córdoba y los suelos de Buenos Aires; ambas provincias concentran también la producción de maíz que tiene un mayor requerimiento de ATZ (MINAGRI, 2017). Sin embargo, no hubo datos disponibles de Entre Ríos y solo se detectó un único valor positivo entre los diferentes muestras de suelo de Santa Fe.

3.4. Relaciones entre las concentraciones de herbicidas en el suelo y el agua de lluvia

En agua de lluvia, se observó una correlación significativamente positiva ($r = 0.66$) entre los valores para GLP y AMPA. Además, esta correspondencia también se observó en el suelo ($r = 0,88$), como se ha informado para otras matrices ambientales por Primost et al. (2017). Dado que los suelos son las únicas fuente de AMPA para la lixiviación a la atmósfera (Majewski et al., 2014), la correlación entre la concentración de este metabolito y los niveles de GLP en la precipitación son un indicador del papel clave del suelo como una fuente de emisión además de generada en la deriva primaria (Chang et al., 2011). Sin embargo, correlaciones positivas significativas entre esos dos compuestos y ATZ en lluvia ($r = 0.46$ y $r = 0.47$ respectivamente) fueron observados, evidenciando el uso combinado de los dos herbicidas en los protocolos agrícolas (Ghida Daza y Urquiza, 2014). Una comparación entre las concentraciones de todos los herbicidas encontrados en el agua de lluvia versus los niveles correspondientes en los suelos locales de los diferentes sitios de estudio, en particular, no revelaron correlaciones significativas entre los compuestos medidos en esos dos entornos de matrices. En vista de este hallazgo, podríamos inferir que los suelos son una fuente de estos compuestos para la atmósfera; pero esa falta de correlación impide la definición de una huella digital atmosférica local, con erosión eólica y volatilización, además de tener un papel importante en el dinámica de esos herbicidas. Por otra parte, la mayor adsorción de GLP y AMPA a las partículas más finas de los suelos ($<10 \mu\text{m}$) aumenta el transporte aéreo fuera de sitio (Bento et al., 2017).

3.5. Herbicidas en lluvia como consecuencia de factores climáticos

Explorando las variables climáticas registradas para cada precipitación - volumen de precipitación, temperatura máxima y velocidad del viento-, no registramos correlaciones entre cada variable y las concentraciones de GLP, AMPA y ATZ. Además, no hay una asociación significativa entre las concentraciones de los tres herbicidas, según lo registrado por Waite et al. (2005). Debido a la presión de vapor insignificante de ambos compuestos, mencionado por Majewski et al. (2014), en consecuencia, esperábamos que la detección de GLP y AMPA estaría relacionada principalmente con la dinámica de recarga atmosférica de material particulado y por lo tanto a la frecuencia de las precipitaciones en lugar de las condiciones climáticas en el momento de muestreo. Sin embargo, al evaluar la precipitación anual acumulada por siobarras, una asociación entre las concentraciones medias de GLP y AMPA y volúmenes de precipitación anual se observó.

La Fig. 2 ilustra los sitios de monitoreo, subdivididos según los parámetros de precipitación, derivados de las isobarras de precipitación anual acumuladas (AAPI) en particular, las concentraciones medias de GLP en la lluvia cuando fueron agrupados por isobarras exhibieron diferencias significativas ($p \leq 0.05$) entre las tres zonas. LZ (zonas de baja lluvia), correspondiente a la AAPI más baja, se caracterizó por concentraciones de GLP significativamente más altas que las registradas las otras zonas, mientras que concentraciones más bajas que las de LZ se detectaron en HZ (zonas de alta lluvia) a pesar de todo un AAPI más alto. Estos resultados están de acuerdo con Messing et al. (2013) y Hill et al. (2002), donde las concentraciones más altas de herbicidas se detectaron en sitios con bajas frecuencias de lluvia (considerando solo la deposición húmeda). AMPA mostró un similar comportamiento con la zona alta que tiene concentraciones medianas significativamente más bajas que los otros dos, mientras que no se encontraron diferencias significativas entre las concentraciones registradas en LZ y MZ.

En cuanto a ATZ, las concentraciones medias evidenciaron un patrón similar, aumentando hacia el suroeste; pero se observaron diferencias significativas solo entre los sitios de las zonas media y alta.

3.6. El papel de la lluvia en la deposición masiva de GLP en el ambiente superficial

En vista de la deposición de lluvia y los cálculos realizados por Coupe et al. (2000) y Vogel et al. (2008), estimamos la contribución de estos herbicidas a nivel superficial de los ambientes en la isobarras de MZ (ver Fig. 2) como el escenario más desfavorable. La precipitación anual para esa zona se estimó en 950 mm, correspondiente a valor medio de las isobarras limitadoras y, por lo tanto, se consideró uniforme sobre toda la superficie. Si entonces las concentraciones regionales medianas (a $1.24 \mu\text{g} / \text{L}$) se tienen en cuenta, la masa anual de GLP depositada ascendería a unos 11.780 mg/ha/año . Para evaluar estos resultados, tomando como propuestos por Silva et al. (2018), la aportación anual de la erosión eólica proporciona a la atmósfera unos 1940 mg/ha/año de suelos con concentraciones de GLP por debajo de 0.5 mg/kg . Entonces, desde esas consideraciones, la deposición anual estimada por lluvia indica la extensión de otras fuentes del herbicida para el aire.

Aunque se espera que la escorrentía sea la principal fuente de estos herbicidas para contaminar cuerpos de agua (Messing et al., 2011; Sasal et al., 2015), bajo ciertas condiciones específicas, por

ejemplo, una tormenta torrencial: la deposición húmeda de pesticidas podría exceder su contribución por escorrentía (Donald et al., 2005). De acuerdo con los resultados encontrados en nuestro estudio, la lluvia definitivamente debe considerarse una fuente relevante de estos contaminantes para entornos de nivel superficie. Como se informó anteriormente por Majewski et al. (2000) y Nations y Hallberg (1992), estos resultados refuerzan la noción que los herbicidas son aerotrasportados hacia comunidades urbanas y periurbanas, agregando así una posible vía de exposición para humanos y animales en la región de las pampas, como fue citado por Bento et al. (2017) y Battaglin et al. (2014) para otros países. En vista de tales implicaciones, proponemos una actualización de las directrices argentinas para controlar la calidad ambiental incorporando debidamente los criterios de herbicida para el aire ambiente.

Conclusión

Los resultados de este estudio de herbicidas en agua de lluvia, el primero en Argentina han demostrado la alta frecuencia de detección (80%) de GLP y ATZ junto con la ubicuidad de esos compuestos en la atmósfera asociada con las precipitaciones anuales. El máximo de las concentraciones de ambos herbicidas fueron más altas que las detectadas en otros países, posiblemente como consecuencia de las dosis agronómicas más altas utilizadas en Argentina. GLP, AMPA y ATZ se detectaron en suelos, con niveles mayores de concentración de GLP asociados con cultivos de soja que con otros cultivos. Por lo tanto, aunque esta matriz constituye una importante fuente, no se asoció con las concentraciones atmosféricas observadas en la escala local. Una variabilidad espacial de la concentración de plaguicidas se observó entre la precipitación acumulada por isobarras, esto fue más evidente para GLP y AMPA que para ATZ. Por lo tanto, la recarga atmosférica de material particulado determinó la concentración de ambos compuestos en la lluvia. Porque la deposición atmosférica de herbicidas a través de la lluvia en cuerpos de agua superficiales y suelos así como en los sitios urbanos de la región podría constituir una fuente de exposición de la población a estos contaminantes del aire, es necesario incluir esos compuestos en las directrices de calidad del aire y en los programas de monitoreo. Tras la necesaria consideración adicional de la más amplia gama de sustancias activas utilizadas en las prácticas agrícolas actuales en todo el país, también sugerimos futuras investigaciones que involucren la inclusión en los análisis de otros pesticidas que además se sabe que se dispersan en regiones fuera del área de aplicación.

Traducción equipo de REDUAS