Universidad Nacional de General Sarmiento

**DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA**

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU). *Resolución Nº 1178/11. Calificación "B".*

# *Interacciones entre plaguicidas, plásticos agrícolas, suelo y aire en los sistemas hortícolas*

Trabajo de tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de General Sarmiento


Autora: **Lic. en Ecología Urbana**
**Laura Ramos**

Director: Dr. Javier M. Montserrat

Co-Directora: Dra. Anita Zalts


Fecha: Agosto de 2020

# DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU). *Resolución Nº 1178/11. Calificación "B".*

## FORMULARIO "E"
## TESIS DE POSGRADO

1. Niveles de acceso al documento autorizados por el autor

**El autor de la tesis puede elegir entre las siguientes posibilidades para autorizar a la UNGS a difundir el contenido de la tesis:** a) *Liberar el contenido de la tesis para acceso público*

*a) Liberar el contenido de la tesis para acceso público.(X)*
*b) Liberar el contenido de la tesis solamente a la comunidad universitaria de la UNGS:*
*c) Retener el contenido de la tesis por motivos de patentes, publicación y/o derechos de autor por un lapso de cinco años.*

a. Título completo del trabajo de Tesis:
Interacciones entre plaguicidas, plásticos agrícolas, suelo y aire en los sistemas hortícolas.

b. Presentado por (Apellido/s y Nombres completos del autor): Ramos Laura Mabel

c. E-mail del autor: lramos@campus.ungs.edu.ar; lauramabelramos@gmail.com

d. Estudiante del Posgrado (consignar el nombre completo del Posgrado):
Doctorado en Ciencia y Tecnología

e. Institución o Instituciones que dictaron el Posgrado (consignar los nombres desarrollados y completos): Universidad Nacional de General Sarmiento

f. Para recibir el título de (consignar completo):
   a) Grado académico que se obtiene: Doctor
   b) Nombre del grado académico: Doctor en Ciencia y Tecnología

g. Fecha de la defensa: xx / xx / 2020
día mes año

h. Director de la Tesis (Apellidos y Nombres): Dr. Javier M. Montserrat (director); Dra. Anita Zalts (codirectora).

i. Tutor de la Tesis (Apellidos y Nombres): Mg. Enrique Hughes

j. Colaboradores con el trabajo de Tesis: ---

k. Descripción física del trabajo de Tesis (cantidad total de páginas, imágenes, planos, videos, archivos digitales, etc.): 177 páginas.

l. Alcance geográfico y/o temporal de la Tesis:

Algunas de las experiencias del trabajo de campo fueron realizadas en la zona hortícola de Cuartel V del municipio de Moreno, mientras que el resto de las experiencias de campo se desarrollaron en la estación experimental del INTA, San Pedro. Los ensayos de de campo fueron realizados entre el año 2010 y 2014. El resto de los experimentos fueron desarrollados en los laboratorios del Área de Química, del ICI, UNGS.

m. Temas tratados en la Tesis (palabras claves):

Plástico agrícola, mulching, invernadero, plaguicidas, suelo hortícola.

n. Resumen en español (hasta 1000 caracteres):

El objetivo general de esta tesis fue estudiar las interacciones entre polietileno (PE) de las cubiertas plásticas agrícolas, plaguicidas y suelo productivo. En primer lugar se determinó la distribución de estos xenobióticos en huertas reales entre: cultivo, suelo, plásticos y deriva. Se observó que la distribución del plaguicida depende de si se trata de un campo abierto o un invernadero y del tipo de cultivo utilizado. En segundo lugar, se estudió el fenómeno de la incorporación de películas plásticas al suelo hortícola. Se encontró que en los suelos muestreados se ha incorporado el equivalente al 10% de la superficie en la forma de pequeños fragmento de plástico (0,1ha cubierta plástica/ha suelo hortícola).

Para entender el comportamiento de los plaguicidas sobre las cubiertas de mulching e invernadero, se realizó una serie de ensayos de laboratorio, donde se pudo determinar que los films agrícolas son permeables a los plaguicidas (trifluralina) y que la velocidad de migración no depende únicamente del espesor de la película plástica, sino también de la estructura química del plaguicida. Se determinó, utilizando endosulfán, que una vez que el plaguicida alcanza la superficie del polímero sintético difunde hacia el interior de la matriz. Esta incorporación en el seno de la matriz plástica genera un efecto protector para algunos plaguicidas, como la deltametrina, frente a su degradación

química. Se realizaron además ensayos utilizando columnas de suelo con fragmentos de plástico, pudiéndose observar que estos concentran más plaguicida que la fracción orgánica del suelo. Finalmente, se comprobó, utilizando ensayos en microcosmos, que los plaguicidas migran progresivamente tanto al suelo como al aire desde las cubiertas plásticas, con velocidades que dependen de la estructura del plaguicida.

o. Resumen en portugués (hasta 1000 caracteres):

O objetivo geral desta tese é estudar as interações entre polietileno de estufa (PE) e mulching, pesticidas e solo produtivo. A distribuição destes xenobióticos foi determinada em jardins reais entre: cultivo, solo, plásticos e deriva. Em estufas 1/20% cai no PE. Em morangos no campo aberto, até 50% do pesticida atinge a cobertura morta. Além disso, verificou-se que 10% da área total do solo amostrado corresponde à cobertura morta residual.

Para entender o comportamento dos pesticidas nas coberturas de mulching PE e nas estufas, foram realizados testes laboratoriais. Estes foram encontrados para ser permeável à trifluralina, e a taxa de migração não depende apenas da espessura da PE. Foi demonstrado que processos de sorção de endosulfan ocorrem, e para deltametrina quando é sorvido há também um efeito protetor contra sua degradação química e estabilidade. Os testes da coluna mostraram que a PE concentra muito mais pesticida do que a fração orgânica do solo. Por fim, verificou-se que os pesticidas migram progressivamente para o solo e para a atmosfera a partir do PE, com velocidades que dependem da estrutura do pesticida.

p. Resumen en inglés (hasta 1000 caracteres):

The general objective of this thesis is to study the interactions between greenhouse polyethylene (PE) and mulching, pesticides and productive soil. The distribution of these xenobiotics was determined in real gardens between: cultivation, soil, plastics and drift. In greenhouses 1/20% falls on the PE. In strawberries in the open field up to 50% of the

pesticide reaches mulching. In addition, it was found that 10% of the total area of sampled soil corresponds to residual mulching.

To understand the behavior of pesticides on mulching PE covers and greenhouses, laboratory tests were carried out. These were found to be permeable to trifluralin, and the migration rate does not depend solely on the PE thickness. It was demonstrated that endosulfan sorption processes occur, and for deltamethrin when it is sorbed there is also a protective effect against its chemical degradation and stability. The column tests showed that PE concentrates much more pesticide than the organic fraction of the soil. Finally, it was found that pesticides migrate progressively to the soil and atmosphere from the PE, with speeds that depend on the structure of the pesticide.

q. Aprobado por (Apellidos y Nombres del Jurado):

Firma y aclaración de la firma del Presidente del Jurado:

.....

Firma del autor de la tesis:

.....

Universidad Nacional de General Sarmiento

**DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA**

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU). *Resolución Nº 1178/11. Calificación "B".*

# *Interacciones entre plaguicidas, plásticos agrícolas, suelo y aire en sistemas hortícolas*

**PUBLICACIONES**

Parte del trabajo de esta tesis doctoral ha sido publicado en los siguientes artículos:

- Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina. Ramos, L., Berenstein, G., Hughes, E. A., Zalts, A. y Montserrat, J. M. (2015). Science of the Total Environment, Vol. 523, Pág. 74–81.

- Environmental fate of trifluralin, procymidone and chlorpyrifos in small horticultural production units in Argentina. Giselle A. Querejeta, Laura M. Ramos, Enrique A. Hughes, Diana Vullo, Anita Zalts, Javier M. Montserrat. (2014). Water, Air Soil Pollut. Vol. 225, Pág. 1952- 1957. DOI 10.1007/s11270-014-1952-7.

- Environmental pesticide distribution in small horticultural and floricultural production units in Argentina. Giselle A. Querejeta, Laura M. Ramos, Andrea P. Flores, Enrique A. Hughes, Anita Zalts, Javier M. Montserrat. (2012). Chemosphere, Vol. 87, Pág. 566 - 572.

- Potencial Dermal Exposure in greenhouses for manual sprayers: analysis of the mix/load, application and re-entry stages. Laura M. Ramos; Giselle A. Querejeta; Andrea P. Flores; Enrique A. Hughes; Anita Zalts; Javier M. Montserrat. (2010). Science of the total environment, Vol. 408, Pág. 4062-4068.

- Potencial dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: Influence of crop type. Enrique A. Hughes; Andrea P. Flores; Laura M. Ramos; Anita Zalts; Richard C. Glass; Javier M. Montserrat. (2008). Science of the total environment, Vol. 391, Pág. 34-40.

## APORTES ORIGINALES

El estudio y la comprensión de las relaciones existentes entre en los sistemas productivos hortícolas son fundamentales para intervenir en propuestas de manejo orientadas a la reducción de los impactos negativos que dichos sistemas generan. En particular, las interacciones entre los plaguicidas, los plásticos agrícolas y el entorno productivo (aire, suelo, agua), requieren de mayor atención. Si bien durante los últimos años se ha avanzado en el estudio de los microplásticos (MPs) en sistemas terrestres, aún son pocas las publicaciones que demuestran la importancia que los plásticos agrícolas tienen en la dinámica de estos sistemas[1-2-3-4]. En tal sentido, el primer aporte relevante y novedoso de esta investigación es precisamente el abordaje y la selección del sistema de estudio (plástico agrícola – plaguicida – suelo – aire). Hasta el momento en que se realizó este trabajo, el tema de la influencia de los residuos plásticos en el ambiente productivo no parecía ser un tema de particular atención. Más aún no existen en la actualidad trabajos que consideren de manera conjunta las interacciones entre los plaguicidas y los plásticos agrícolas en los sistemas productivos. Si bien existen algunas publicaciones que consideran a los microplásticos como vectores de contaminantes orgánicos, toxinas y otros, estos trabajos se refieren a los microplásticos presentes en ecosistemas acuáticos, o están orientados al estudio de la contaminación de microplásticos generada por ejemplo en la industria farmacéutica y otras[5-6-7]. También existen algunos trabajos interesantes que estudiaron la sorción de algunos fumigantes en algunos tipos de

[1] Rillig, M.C. (2012). Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the soil? Environmental Science and Technology, 46, 6453–6454. https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/es302011r.
[2] Liu, M.T., Lu, S.B., Song, Y., Lei, L.L., Hu, J., Lv, W., et al., (2018). Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. Environ. Pollut. 242, 855-862.
[3]Zhang, G.S., Zhang, F.X., Li, X.T., (2019). Effects of polyester microfibers on soil physical properties: perception from a field and a pot experiment. Sci. Total Environ. 670, 1-7.
[4] Wang, J., Coffin, S., Sun, C., Schlenk, D., Gan, J., (2019). Negligible effects of microplastics on animal fitness and HOC bioaccumulation in earthworm Eisenia fetida in soil. Environ. Pollut. 249, 776-784.
[5]Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., Xing, B., (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: role of chemical and physical composition. Environ. Sci. Technol. 46, 7252-7259.
[6] Turner, A., Holmes, L.A., (2015). Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. Environ. Chem. 12, 600-610.
[7] Wu, C., Zhang, K., Huang, X., Liu, J., (2016). Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 8819-8826.

polímeros[8]-[9], enfocados en las interacciones entre estas dos variables (plásticos – fumigantes) sin considerar otras variables como el suelo productivo. Por último, se registraron publicaciones que estudiaron la permeabilidad de algunos polímeros agrícolas y la sorción de determinados fumigantes[10]-[11], pero nuevamente sin considerar al suelo productivo como parte del sistema de estudio.

Una segunda contribución importante de esta investigación es que demostró que el rol que cumplen los polímeros de mulching (PEM) en los ecosistemas hortícolas es fundamental por varias razones. En primer lugar, porque se encontró que la cantidad de plaguicidas que reciben durante las fumigaciones no es despreciable. En segundo lugar, se ha demostrado que tienen una influencia importante sobre los procesos de migración de plaguicidas desde el plástico hacia el suelo y a la atmósfera, interviniendo en la dinámica y funcionamiento de estos sistemas. En tercer lugar, se determinó que la cantidad de Polietileno de Mulching Residual (PEMR) incorporado al suelo hortícola es importante. Y finalmente, porque se estudió la distribución de tamaños de estos fragmentos, encontrando que la mayor parte son pequeños, con posibilidad de ingresar en la biota del suelo.

En tercer lugar, se encontró que los polímeros estudiados son permeables a las moléculas de plaguicidas, y que estos procesos de migración están modulados tanto por las propiedades del plástico como por la estructura química de los plaguicidas. También se ha visto que existen procesos de sorción de plaguicidas en el polietileno de invernadero (PEI) y que para el caso del PEM, una vez que los plaguicidas toman contacto con el polímero experimentan procesos de migración progresiva hacia el suelo y el aire. Estas demostraciones son un nuevo aporte que contribuye a entender las posibles dinámicas

[8] Nerín, C., Tornés, A. R., Domeño, C. and Cacho, J. (1996). Absortion of pesticides on Plastic Films Used as Agricultural Soil Covers. Journal of Agricultural and food chemistry. Vol: 44. 4009-4014.

[9] Nerín, C. and Batlle, R. (1999). Assessing the Suitability of Recycled Plastics Used as Agricultural Soil Covers: Migration Study and Experimental Harvest. Journal of Agricultural and food chemistry. Vol: 47. 285-293.

[10] Papiernik, S.; Gan, J.; knuteson, J. and Yates, S. (1999). Sorption of Fumigants to Agricultural Films. Environ. Sci. Technol. Vol: 33, Pág: 1213-1217.

[11] Papiernik, S.; Gan, J.; and Yates, S. (2001). An Approach for Estimating the Permeability of Agricultural Films Environ. Sci. Technol. Vol: 35, Pág: 1240-1246.

de movilización que presentan los plaguicidas en los sistemas productivos. En este sentido, los únicos trabajos relevados sobre la permeabilidad de polímeros agrícolas a fumigantes o plaguicidas, y de procesos de sorción desorción fueron los de Papiernik y Nerín, mencionados en el primer párrafo. Pero en ninguno de los casos se tuvo en cuenta la variable suelo, ni aire. Además, ni los plaguicidas ni los polímeros agrícolas estudiados en dichos trabajos coinciden con los estudiados en esta tesis.

**AGRADECIMIENTOS**

*Quisiera agradecer profundamente a todas las personas que hicieron posible que este trabajo se realizara, por acompañarme y apoyarme en este largo camino. Tanto dentro del ámbito académico como en el plano personal. La fuerza que me ha brindado cada uno permitió que concluyera consta tesis, un camino enriquecedor y sumamente formativo pero también largo y cansador.*

- *En lo referido al ámbito académico quiero expresar mi enorme gratitud hacia mis directores y tutor de la tesis. Dr. Javier Montserrat, Dra. Anita Zalts por todo. Por las enseñanzas, por estar siempre cuando había dudas, cuando algo no salía, por la paciencia y la dedicación para formarme. Por respetar mis tiempos de avance en el trabajo de escritura. Yo creo que los maestros que acompañan la formación de los que empezamos el camino de la investigación son clave en muchos aspectos de lo que luego será el desempeño de la vida de un joven investigador. La forma de trabajo, la dinámica, la calidad humana, la metodología, la responsabilidad y el compromiso hacia lo que uno hace son valores que se enseñan, se transmiten y se incorporan durante esta etapa formativa. Realmente me considero muy afortunada por haber tenido a estos maestros en mi camino.*

- *Quisiera agradecer muy especialmente a Henry, persona para la cual sería imposible encontrar palabras que describieran la enorme cantidad de cosas que me ha dejado, que he recibido y que me acompañarán por siempre. Excelente persona y maestro. El "padre del laboratorio", el que siempre sabe lo que nadie más sabe, y si no lo sabe encuentra la forma de*

*resolverlo, enseñando que no hay que rendirse. El que siempre estuvo. Y también el que le ponía la cuota de humor necesaria en los momentos difíciles. Gracias por enojarnos juntos cuando el CG (alias "aparato estúpido") no funcionaba, o cuando perdíamos alguna muestra o resultado. Gracias por ser parte de la relación de amor y odio con los equipos, de la que se aprende continuamente. Gracias por estar siempre en las incontables horas y días en el laboratorio, analizando, planificando, trabajando. Gracias por involucrarte y preocuparte cuando uno no tenía un buen día. Y también por preguntarme durante estos últimos años todo el tiempo por la tesis, e insistir en que no abandone el camino. Me gustaría algún día poder acompañar a otros que comiencen su camino académico, para devolver al menos en parte, lo que yo he recibido. No tengo más palabras. Gracias, gracias, MUCHAS GRACIAS HERNRY.*

- *Gracias a las chicas, mis compañeras del labo. Todas y cada una siempre dispuestas a dar una mano. La calidad humana en los ámbitos de trabajo es fundamental. Una disfruta de otra manera de lo que hace, y pasa tantas horas de su vida allí que sería muy triste y muy difícil de llevar si no contara con buenos compañeros. Gracias a Giselle, alias "querejeta", por estar siempre, compañera de emociones, de pasar frío en la huerta, de embarrarnos las botas en los muestreos como buenas ecólogas que nos gusta ser. Gracias por los incontables momentos vividos y compartidos. Gracias a Giselle, alias "la peque", también por su buena onda siempre y por salvarme un par de veces cuando había que terminar de apagar algún equipo, y sobre todo por la colaboración en el último ensayo de microambientes construidos con trifluralina, cuando los primeros salieron mal, y yo con mi segundo embarazo avanzado no pude repetir y terminar. Gracias, muchas gracias.*

- *Gracias a Javier Ojeda, alias "Javi". Que siempre tiene una mano dispuesta, un buen consejo, y alguna recomendación sobre el uso de los equipos, sobre la lectura de un paper, y además una sonrisa disponible. Gracias amigo.*

- *Gracias a Helena, por tener siempre buenos consejos a la orden, y por el optimismo.*

- *Gracias a Belén por la paciencia, la buena onda, y el apoyo en la purificación de la deltametrina y todo lo que ello implicó.*

- *Gracias a Griselda, por el apoyo en el ensayo de degradación fotoquímica, la enseñanza y consejos para el uso del equipo de medición con lámpara de Hg.*

- *Gracias a Érica, Sole, Ale Clar, Andrea y Gaby, por estar siempre acompañando en el labo.*

- *Gracias a Marcela Rivarola, alias "Marcelita", que actualizó y georrefenenció los sitios y huertas muestreadas y el mapa de ubicación geográfica de la zonda de estudio para este escrito. Gracias por la buena predisposición siempre.*

- *Gracias a Ale Daniel, a Vero Velinguery y a la peque, por los consejos y recomendaciones con el uso del word en el armado de este trabajo escrito.*

- *Gracias especiales a Ivana De la Mónica, amiga y compañera de trabajo por un breve pero inolvidable período. Gracias por el apoyo en el análisis estadístico y la buena onda. Gracias.*

- *Quiero agradecer muy profunda y especialmente a Walter Pengue. Maestro de maestros. Gracias por el acompañamiento y la paciencia durante el proceso final de escritura de mi tesis, por el apoyo enorme, por darme tiempos y espacios para la escritura, y por las incontables oportunidades en las que también insistió para que finalice este camino. Gracias por estar siempre en este nuevo camino y desafío profesional como investigadora-docente, en donde la cantidad de aprendizajes recibidos es realmente enorme. Gracias por ser de esos maestros que marcan la vida, el camino y la dirección de un joven investigador que se inicia además en el proceso de enseñanza. Gracias Walter por ser ejemplo de compromiso constante, y búsqueda continua de crecimiento. Muchas gracias por la calidad humana y por mostrarme que siempre se puede hacer mejor. Gracias por la confianza.*

- *El en plano personal quisiera agradecer profundamente a Jorge. Mi compañero de vida. Por acompañarme en esta aventura de intentar seguir adelante con la tesis mientras fuimos tres veces padres durante estos años. Por apoyarme en los tantos momentos en los que pensé que no podía con todo.*

- *Quiero agradecer profundamente a mi mamá María y a mi papá Jorge también por estar siempre acompañando este proceso. Por el aliento. Por la paciencia, por cuidar a las enanas, por esperarme con un café, y por entender la falta de tiempo para tomar unos mates juntos. Por enseñarme el camino de la perseverancia, la dedicación, la responsabilidad, el compromiso y los valores de la vida. Por enseñarme a perseguir lo que me gusta. Y a mi papá por iniciarme en el contacto con mis primeros libros y transmitirme la pasión de la lectura.*

- *Quiero agradecer profundamente a mis suegros, Marga y Carlos, también por estar siempre, por apoyarme y por la paciencia. Por cuidar a las enanas, y por el aguante. Muchas, muchas gracias.*

- *A Vero, por ser mi amiga, por estar y entender mejor que nadie lo que es ser al mismo tiempo madre, esposa, investigadora y docente, ama de casa…… y comprender lo que cuesta la búsqueda continua del equilibrio en los tiempos que uno le dedica a cada cosa en la vida.*

- *Por último quiero agradecer a mis hijas. Las enanas, Mailen, Azul y Valentina, que sin entender aun cuán importante es, me han acompañado en este proceso que se hizo largo, pero más llevadero gracias a que siempre encuentran la forma, sin saberlo, de mostrarme que todo el esfuerzo vale la pena. Por hacerme reir aun en los momentos en los que el tiempo nunca alcanza, deteniendo el reloj en esos instantes que quedan grabados en la memoria pero sobretodo del corazón. Gracias por iluminar mi camino cuando se pone oscuro.*

- ***Un agradecimiento especial al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) porque la mayor parte del desarrollo de la presente tesis se realizó durante las becas de investigación que me fueran otorgaras por esta institución (Becas de posgrado tipo I y II).***

- ***A INTA, estación experimental San Pedro por trabajar en colaboración y permitirnos medir allí la distribución de plaguicidas en invernaderos.***

- ***A los pequeños productores de Moreno con los cuales se viene trabajando desde hace muchos años, por permitirnos el ingreso y el espacio para realizar los muestreos, y mediciones de plaguicidas durante las fumigaciones reales en sus huertas.***

**ABREVIATURAS**

| | |
|---|---|
| PE | Polietileno |
| PE+EVA | Polietileno co-extrudado con Acetato de Polivinilo |
| PEI | Polietileno de Invernadero |
| PEM | Polietileno de Mulching |
| PEMR | Polietileno de Mulching Residual |
| MPs | Microplásticos |
| GC | Cromatografía gaseosa |
| GC – ECD | Cromatografía gaseosa con un detector de captura de electrones |
| PNUMA | Programa de la Naciones Unidas para el Medio Ambiente |
| FAO | Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación |
| GTIS | Grupo Técnico Intergubernamental de Suelos |
| TEEB | Estudios de la Economía de los Ecosistemas y la Biodiversidad |
| GEI | Gases de Efecto Invernadero |
| CBD | Convenio para la Biodiversidad |
| IPBES | Plataforma Intergubernamental Científico-Normativa sobre Diversidad Biológica y Servicios de los Ecosistemas |
| DL50 | Dosis Letal 50 |
| CASAFE | Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes |
| USDA | Departamento de Agricultura de Estados Unidos |
| CAIP | Cámara Argentina de la Industria Plástica |
| OPDS | Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible |
| RPA | Residuos plásticos agrícolas |

**INDICE**

PUBLICACIONES ..... VII

APORTES ORIGINALES ..... VIII

AGRADECIMIENTOS ..... XI

ABREVIATURAS ..... XVII

INDICE ..... XVIII

1. INTRODUCCIÓN ..... 23

1.1. Actividad agrícola, suelo productivo y desarrollo tecnológico **Error! Bookmark not defined.**

1.1.1. Plasticultura ..... 30

1.1.2. Plaguicidas ..... 38

1.1.2.1. Definición ..... 40

1.1.2.2. Propiedades físico-químicas de los plaguicidas ..... 41

1.1.2.3. Clasificación de los plaguicidas ..... 42

1.1.2.4. Plaguicidas utilizados en esta investigación ..... 44

1.2. Área de Estudio ..... 62

1.2.1.1. El suelo en la zona de estudio ..... 65

1.3. Sistema de estudio ..... 69

1.3.1.1. Invernaderos ..... 70

1.3.1.2. Mulching ..... 71

1.3.1.3. Mulching residual ..... 74

1.3.1.4. Interacciones entre plaguicidas, plásticos agrícolas, suelo y aire ..... 75

2. OBJETIVOS ..... 80

Objetivos Específicos: ..... 80

3. MATERIALES Y MÉTODOS ..... 83

3.1. Materiales ..... 83

3.1.1. Plásticos agrícolas ..... 83
3.1.2. Plaguicidas ..... 83
3.1.3. Solventes y reactivos ..... 84
3.1.4. Equipos e instrumentos ..... 84
3.1.5. Materiales de uso general en el laboratorio ..... 85
3.2. Métodos ..... 85
3.2.1. Método instrumental o analítico (CG-ECD) ..... 86
3.2.1.1. Condiciones del método cromatográfico ..... 87
3.2.1.2. Parámetros de validación del método cromatográfico ..... 89
3.2.2. Métodos de muestreos en campo ..... 96
3.2.2.1. Distribución de plaguicidas en el ambiente hortícola ..... 100
3.2.2.2. Presencia de mulching residual en suelo ..... 108
3.2.3. Procedimientos experimentales en el laboratorio ..... 112
3.2.3.1. Permeabilidad del PE a moléculas de plaguicidas ..... 113
3.2.3.2. Sorción de endosulfán en PE ..... 117
3.2.3.3. Estabilidad de deltametrina en PE, vidrio y tela ..... 122
3.2.3.4. Degradación de deltametrina en contacto con PE y vidrio ..... 125
3.2.3.5. Comportamiento del sistema: PE+Suelo+Plaguicida ..... 130
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN ..... 140
4.1. Distribución de plaguicidas en el ambiente hortícola ..... 140
4.1.1. Deltametrina en cultivos de frutilla con PE de mulching ..... 141
4.1.2. Plaguicidas en cultivos de tomate y lechuga en invernadero ..... 146
4.1.3. Análisis comparativo entre cultivos en campo abierto y cultivos en invernadero ..... 150
4.2. Estimación e incorporación de fragmentos de mulching residual al suelo hortícola ..... 154
4.2.1. Cantidad relevada de PE residual en suelo ..... 154

4.2.2. Distribución de fragmentos de PE residual en suelo hortícola .....156

4.3. Interacciones entre plaguicidas y plásticos agrícolas .....167

4.3.1. Introducción .....167

4.3.2. Permeabilidad de cubiertas agrícolas de PE frente a plaguicidas .....167

4.3.3. Sorción de plaguicidas en membranas de PE .....170

4.3.3.1. Sorción - Ensayo de Inmersión .....170

4.3.3.2. Sorción - Ensayo de Hisopado .....173

4.3.4. Estabilidad de deltametrina en contacto con PE de invernadero, vidrio y tela 176

4.3.5. Degradación de plaguicidas en PE de mulching e invernaderos .....178

4.3.5.1. Degradación química .....179

4.3.5.2. Degradación fotoquímica .....180

4.4. Comportamiento de plaguicidas en contacto con películas plásticas agrícolas y suelo productivo .....183

4.4.1. Migración y distribución de plaguicida entre suelo y plástico en columnas clásicas 183

4.4.1.1. Migración y distribución de plaguicida entre suelo-plástico-aire en microambientes construidos .....186

4.5. Discusión y análisis integral del comportamiento de plaguicidas en contacto con películas plásticas agrícolas, suelo y aire. .....**Error! Bookmark not defined.**

4.6. Análisis integral de resultados .....191

5. CONCLUSIONES .....196

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....200

# ~~ INTRODUCCIÓN ~~

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Contextualización

El ser humano realiza numerosas actividades para el desarrollo de su vida. Muchas de ellas representan hoy en día un profundo impacto sobre los recursos naturales como consecuencia de la forma en la que se llevan adelante. Si bien toda actividad implica una transformación del ambiente, y por ende tendrá consecuencias, es cierto que existen alternativas para disminuir notablemente la presión sobre el entorno.

Dentro de los recursos naturales altamente degradados durante las últimas décadas se encuentran el agua, el suelo[12] y la biodiversidad[13-14]. Uno de los ejemplos más importantes está dado por la actividad agrícola, que impacta profundamente sobre estos tres recursos fundamentales para el desarrollo y mantenimiento de la vida en el planeta (no solamente de la especie humana).

Hoy en día, se entiende a la agricultura como un proceso absolutamente natural de producción de alimentos para el hombre, pero no siempre fue así. De hecho, el desarrollo de la actividad agrícola como una forma de expresar la relación hombre-naturaleza, representó un hito o punto de quiebre en la historia de la humanidad. Tal es así, que a medida que se fue desarrollando el hombre pasó de organizarse en sociedades

[12] Billot, M., Coppens, L., Demkine, V., Diop, S., Gilruth, P., Jabbour, J., Mwangi, J., Keita-Ouane, F., Ohanga, B., Sharma, N. (2012).Perspectivas del Medio Ambiente Mundial. GEO5. Medio Ambiente para el futuro que queremos. PENUMA. Cap. 4: Agua. Pág. 97 – 104. Cap. 3: Tierra. Pág. 66-69. C Editora: Novo art. S.A.

[13] Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, Å., Chapin, F. S., Lambin, E., Lenton, T. M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H., Nykvist, B., De Wit, C. A., Hughes, T., Van Der Leeuw, S., Rodhe, H., Sörlin, S., Snyder, P. K., Costanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R. W., Fabry, V. J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P. and Foley, J. (2009). Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. Ecology and Society. Vol: 14 (2): Pág: 32.

[14] Rice, J., Seixas, C.S., Zaccagnini, M.E., Bedoya Gaitán, M., Valderrama, N., Anderson, C.B., Arroyo, M.T.K., Bustamante, M., Cavender-Bares, J., Diaz-de-Leon, A., Fennessy, S., García Márquez, J. R., Garcia, K., Helmer, E.H., Herrera, B., Klatt, B., Ometo, J.P., Rodríguez Osuna, V., Scarano, F.R., Schill S. and Farinaci, J. S. (2018).IPBES: Summary for policymakers of the regional assessment report on biodiversity and ecosystem services for the Americas of the Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services. Pág.10-13.

cazadoras-recolectoras, a convertirse en sociedades sedentarias. Esto fue posible gracias a un incremento en su capacidad para intervenir y transformar los ecosistemas naturales.

A lo largo de la historia esta actividad fue cobrando diferentes formas, en las que se fueron sumando y combinando importantes procesos socioculturales y económicos que cristalizaron en la actividad agrícola actual, en todas sus vertientes o variedades posibles (Figura 1-1). Algunos de estos grandes procesos evolutivos fueron por ejemplo la domesticación[15] de especies, (plantas y animales), el desarrollo de tecnologías de control del agua y herramientas básicas. Esta evolución productiva implicó el reemplazo de la selección natural, por la selección cultural de las especies. Involucró la emergencia de la agricultura de granos ecológicamente simple y especializada, vía el mejoramiento genético de un número reducido de especies altamente productivas. También favoreció el surgimiento de economías basadas en el pastoreo, mediante la domesticación de las especies animales con el propósito de producir alimentos como carne, leche, etc., y también productos básicos como pieles, cueros y abonos naturales. La adopción de la agricultura puede ser explicada como un proceso de toma de control de los alimentos, que implicó una disminución en la diversidad de los componentes de la dieta[16]. Todo este proceso, sumamente complejo, que le llevó al hombre miles de años, significó no sólo un incremento en su capacidad para influir en los factores biológicos que controlan la biodiversidad planetaria, sino además, un cambio en el potencial de sus impactos sobre los recursos naturales[17].

La diversidad en los modelos agrícolas actuales se puede entender como el producto de la coevolución temporal y espacial de las sociedades humanas y los ecosistemas, en donde se reconocen diferentes patrones de uso de los recursos[18]. Consecuentemente el grado

[15] Villarreal, Z., García Marín, D., Colunga, P. (2008). El origen de la agricultura, la domesticación de plantas y el establecimiento de corredores biológico-culturales en Mesoamérica. Geografía Agrícola. 41. 85-113.
[16] Matteucci, S., Morello, J., Buzai, G., Baxendale, C., Silva, M., Mendoza, N., Pengue W. y Rodríguez, A. (2006). Crecimiento urbano y sus consecuencias sobre el entorno rural. El caso de la Ecorregión pampeana. Cap. N° 3. Pág.: 45-50.
[17] Toledo, A. (1998). Economía de la Biodiversidad. PNUMA. Cap. 1. Pág. 12-20.
[18] Müller, A., Sukhdev, P., Richardson, R., Molden, P., Pengue, W., Sukhdev, P., May, P., Pretty, J., Tenkouano, A., Merrigan, K. y Rahmanian, M. (2018). INFORME TEEB (Estudios de La Economía de los Ecosistemas y la Biodiversidad): Midiendo lo que importa en la agricultura y en los sistemas alimentarios. PNUMA. Cap.: 3. Pág.: 26 – 28.

de impacto ambiental de la agricultura resulta ser sumamente diferente dentro de esta diversidad en la forma de producir alimentos. Por otro lado, se tiene que existe un gran número de formas de caracterizar a los modelos agrícolas actuales, como así también existen combinaciones ilimitadas para cada uno de sus componentes.

**Figura 1-1:** Diferentes modelos productivos

Desde la perspectiva TEEB (The Economics of Ecosystems and Biodiversity) Agri Food como parte de una alianza propuesta y liderada por el Panel Internacional de Recursos del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA),

actualmente se distinguen tres tipologías de modelos alimentarios o agrícolas: sistemas tradicionales, modernos y mixtos. Para cada tipología se realiza una caracterización respecto de numerosas componentes. De manera muy simplificada se podría decir que los sistemas tradicionales se caracterizan por el bajo uso de insumos externos, un alto uso de insumos naturales, y la transferencia generacional de conocimiento, habilidades humanas, y prácticas de producción ancestrales. En general son sistemas muy diversificados y mixtos (combinados con ganadería y pastoreo) y su rendimiento/productividad tiende a ser bajo en comparación con sistemas de alto uso de insumos. Las sociedades al interior de los sistemas alimentarios tradicionales en general valoran beneficios que exceden la producción y el ingreso económico. Con respecto a la escala, son predominantemente explotaciones familiares, pequeñas o medianas, pero locales.

Los sistemas modernos son de alta productividad, muy alta dependencia de insumos externos, (semillas de cultivos modernos, fertilizantes, plaguicidas e insumos mecánicos basados en combustible), y simplificados (grandes extensiones de producción de monocultivos). Además poseen productores de insumos especializados y compañías agrícolas operando a grandes escalas, a menudo transnacionales. El foco productivo incluye en la actualidad no solo alimento humano, sino también biocombustibles y alimento para animales.

Por último, los sistemas mixtos establecidos en el informe TEEB (The Economics of Ecosystems and Biodiversity) son aquellos que comprenden producciones o granjas pequeñas y medianas que proveen la mayor parte del alimento a poblaciones locales y nacionales. Los campesinos incorporan diversos elementos externos al sistema, pero no producen mediante la incorporación completa de paquetes tecnológicos específicos como en el caso de la agricultura industrial (semillas genéticamente modificadas y resistentes a ciertos plaguicidas, los respectivos plaguicidas, y las maquinarias específicas), enmarcada dentro de los sistemas agrícolas modernos. Algunos de los elementos tecnológicos que son utilizados de manera intensa en los sistemas productivos mixtos son plaguicidas, fertilizantes, semillas no modificadas genéticamente y materiales plásticos agrícolas. Los productores de alimentos dependen de mercados tanto formales como informales para

vender su producción, no son uniformemente de pequeña escala. Las tendencias actuales en relación con los sistemas alimentarios intermedios (mixtos) incluyen la importancia creciente de la agricultura urbana.

Para citar un ejemplo de la gran diversidad en las clasificaciones y componentes de los modelos agrícolas, se encontró que según la FAO, tan sólo en América Latina y el Caribe existen al menos doce definiciones diferentes para la agricultura familiar[19]. Pero entonces, ¿Por qué resulta importante en este trabajo hablar de esta complejidad real que caracteriza a los sistemas alimentarios? Precisamente, para poner de relieve que detrás de esta gran diversidad cada modelo presenta diferentes niveles de impacto sobre los recursos. Si bien la actividad agrícola en todos los casos implica una alteración de los ecosistemas naturales, **NO todos los modelos agrícolas implican el mismo grado de impacto, transformación y degradación ambiental**. Diferentes organismos internacionales como la FAO reconoce en sus publicaciones el rol fundamental de la agricultura familiar en el sostenimiento del consumo interno de la Región, en el sostenimiento de la seguridad alimentaria, y en la sostenibilidad del medio ambiente y biodiversidad. Sin embargo, llama poderosamente la atención la falta de mención alguna de los impactos tanto sobre la salud humana (tanto de los que producen como de los consumidores), como la del suelo, los agroecosistemas y los recursos naturales, generados por la producción agrícola con insumos. Siendo que solamente se mencionan como causas problemáticas del modelo agroindustrial a las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), a la creciente escasez de insumos, y a la disponibilidad limitada de agua de bajo costo[20].

No obstante, entre los recursos naturales altamente degradados como consecuencia de las actividades humanas y en gran medida por la agricultura de importación de insumos, se encuentra lo suelo. Su deterioro y la pérdida de nutrientes es un tema preocupante sobre el cual se viene alertando. Tal es así, que el año 2015 fue declarado el **Año**

[19] Salcedo, S., De La O, A.P. y Guzmán, L. (2014). Agricultura familiar en América Latina y el Caribe: Recomendaciones de Política. FAO. Cap. 1: El concepto de Agricultura Familiar en América Latina y el Caribe. Pág. 21

[20] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2016). El estado mundial de la agricultura y la alimentación. Cambio Climático, Agricultura y Seguridad Alimentaria.

**Internacional de los Suelos** según la FAO. Un informe técnico presentado por este organismo de Naciones Unidas sobre el estado actual del recurso a escala global, tiene como una de sus principales conclusiones que la mayor parte del suelo a nivel mundial se encuentra solamente en estado aceptable, pobre o muy pobre[21]. La grave situación de los suelos a escala global también es advertida en los mensajes principales del informe Perspectivas del Medio Ambiente Mundial, GEO5 PNUMA, en donde se expresa que el resultado del crecimiento de la población, del desarrollo económico y de los mercados globales siguen provocando el agotamiento de los recursos y la degradación de los ecosistemas, entre los cuales encabezan la lista las tierras destinadas a la actividad agrícola. Para quienes sostienen que el desarrollo de nuevas tecnologías resolverá los conflictos ambientales, lo cierto es que al menos hasta hoy, la tecnología no ha logrado marcar un cambio en las tendencias globales de deterioro y presión sobre los recursos. Si bien existen ejemplos concretos en cuanto a eficiencia del uso de los recursos en algunos procesos productivos, se debe manifestar que estos cambios en la práctica terminan por incrementar el nivel de producción y consumo, con lo cual el impacto ambiental y la sobreexplotación continúan creciendo pese al incremento en la ecoeficiencia[22].

La actividad agrícola a escala mundial representa un fenómeno sin precedentes en la historia de la humanidad, en tanto y en cuanto se posiciona como una de las variables que más presiona sobre el recurso suelo. La superficie cultivada en el mundo, y también en Argentina[23], presenta una dinámica de continuo crecimiento. Las proyecciones a futuro indican que en las próximas décadas, se continuarán destinando nuevos territorios a la producción de alimentos (y otros productos que compiten por el uso de este recurso, como por ejemplo los biocombustibles).

[21] Montanarella, L., Pennock, D., .and McKenzie, N.: Grupo Técnico Intergubernamental del Suelo (GTIS). Da Silva, J. (2015). INFOFORME: Estado Mundial del Recurso Suelo. Resumen Técnico. Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la Alimentación. FAO.

[22] William Stanley Jevons (economista) desarrolló la conocida paradoja de Jevons, que afirma que “a medida que el perfeccionamiento tecnológico aumenta la eficiencia con la que se utiliza un recurso, lo más probable es que aumente el uso de dicho recurso”.

[23] Jager, M. (compilador). (2016). Gobernabilidad, percepción, control y efectos del uso de agroquímicos en la Región Metropolitana de Buenos Aires. Presunta contaminación por el uso inadecuado de agroquímicos. Universidad Nacional de la Matanza. Ministerio de Agroindustria. UNSAM. UNGS. INTA. Cap.II. Pág. 45-49.

Por un lado tiene lugar un proceso de avance permanente de la superficie destinada a la producción en detrimento de áreas naturales, acorralando al resto de las especies. Pero además, se busca continuamente incrementar la productividad en las cosechas vía la implementación de dos mecanismos: (i) el avance del desarrollo tecnológico, y (ii) la sobreexplotación del suelo, siendo éste un recurso natural finito, no renovable. No obstante, junto con el suelo se ven comprometidos los numerosos servicios ecosistémicos que presta. Entre los más importantes se pueden citar: la producción de alimentos y biomasa, soporte indispensable para la regulación y continuidad de los ciclos biogeoquímicos, almacenamiento o fijación del carbono, almacenamiento y filtración del agua, soporte de actividades humanas y fuente de materias primas, reserva de biodiversidad, depósito del patrimonio geológico y arqueológico, entre otros. Para tomar un ejemplo concreto, se puede mencionar que en aquellos sistemas productivos donde se recurre al uso intenso de plaguicidas, eliminando gran parte de la biodiversidad del suelo, se afecta clara y directamente a los servicios ecosistémicos vinculados (por ejemplo: la contribución de los organismos descomponedores en la regulación del funcionamiento de los ciclos biogeoquímicos).

En América Latina[24] y más puntualmente en la Argentina, la tendencia de deterioro de los suelos es la misma. La instalación de la agricultura permanente en muchos sectores de la pampa húmeda ha extraído gran parte de su dotación de nutrientes. En algunos casos la acción antrópica ha sido tan intensa que el horizonte mólico se encuentra en el límite de las propiedades que son requeridas para ser designado como tal[25].

Retomando la clasificación de los sistemas alimentarios del informe TEEB 2018 (The Economics of Ecosystems and Biodiversity), tanto en los sistemas modernos como en los mixtos, se recurre al uso intenso de insumos externos, y por ende se incrementa la ineficiencia energética del sistema y los impactos generados. Si bien en los sistemas mixtos no se adoptan todos los componentes del paquete tecnológico característico de los sistemas modernos (excepto para las producciones agroecológicas y orgánicas), lo

[24] Pengue, W. (2005). Agricultura industrial y transnacionalización en América Latina. Cap. 2: La artificialización de la agricultura en la Región. De «revolución en revolución». Pág. 42-60. PNUMA - GEPAMA.
[25] Conti. Principios de edafología. Con énfasis en suelos argentinos. Cap. 9: Suelos Argentinos. Pág: 394-407.

cierto es igualmente se recurre a un uso intenso de variados productos externos al agroecosistema. El avance tecnológico fue indispensable para promover y sustentar el desarrollo de estos modelos productivos, bajo el argumento de incrementar de manera continua la producción de alimentos y el rendimiento en los cultivos.

**Teniendo presente esta caracterización sobre los modelos agrícolas, se debe señalar que este trabajo estudia dos variables de insumos externos específicas dentro del caso de los sistemas mixtos: los plásticos agrícolas y los plaguicidas, ambos ampliamente utilizados.**

## 1.2. Antecedentes

### 1.2.1. Plasticultura

Los plásticos, definidos como un material que contiene esencialmente a una o más sustancias poliméricas orgánicas de gran peso molecular, y que en su estado final es un sólido sintético con un alto contenido de estabilidad química y fuerte plasticidad[26]. Son ampliamente utilizados en envases, en la construcción, en la industria textil y farmacéutica, en la producción agrícola, y en las industrias de fabricación electrónica[27-28]. Actualmente los materiales plásticos han revolucionado la vida cotidiana. A nivel mundial, se utilizan más de 260 millones de toneladas de material polimérico sintético por año, lo que representa aproximadamente el 8% de la producción mundial de petróleo[29]. A escala nacional, este crecimiento también se ve plasmado en el auge de la industria plástica argentina; basta con observar las tendencias de la participación de la industria plástica en el PBI, o el consumo de materiales plásticos por habitante[30].

[26] Andrady Anthony. (2003). Plastics and the Environment. Capítulo Introductorio.

[27] Thompson, R.C., Moore, C.J., vom Saal, F.S., Swan, S.H., (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. Philos. T. R. Soc. B. 364, 2153-2166.

[28] Andrady, A.L., (2011). Microplastics in the marine environment. Mar. Pollut. Bull. 62, 1596-1605.

[29] Thompson, R.C.; Swan, S.H.; Moore, C.J.; vom Saal, F.S. (2009). Our plastic age. Philosophical Transactions Royal Society. Vol. 364. Pág. 1973 – 1976.

[30] Anuario estadístico de la industria plástica. CAIP. (2017). http://caip.org.ar/2015/wp-content/uploads/2018/04/Anuario_CAIP_2017.

Teniendo en cuenta que además de la alta estabilidad de los polímeros, la mayor parte de estos materiales presenta un uso descartable, cuyo rango de porcentaje de recuperación se limita al 6-26%[31], se obtiene que los residuos plásticos se acumulan en el ambiente[1]. Dentro de los materiales plásticos y sus diversos usos se puede definir a la **plasticultura** simplemente como el **uso de diferentes materiales plásticos en la agricultura**.

Esta tecnología encuentra sus orígenes en la década del 50´, bajo el objetivo de optimizar la producción agrícola. Esta búsqueda de la optimización incluye la capacidad de obtener disponibilidad de cosechas de manera más rápida que las producciones tradicionales, así como también una mejor calidad de los productos y la posibilidad de producir en zonas en principio no aptas para el desarrollo agrícola. Por ejemplo, inicialmente, se reemplazó al vidrio por celofán en estructuras de madera para invernaderos, que luego fue reemplazado por PE. Estas ventajas que nacen con la plasticultura, se traducen económicamente en un menor costo de producción. Otros ejemplos importantes que ponen en evidencia el desarrollo de la plasticultura son la fabricación de envases de plaguicidas, silo bolsas y PE de mulching (PEM) (Figura 1-2). El uso de plásticos en la agricultura continúa creciendo. El desarrollo tecnológico aplicado a los polímeros se ha ido incrementando y sofisticando en respuesta a las necesidades de para aplicaciones de alto desempeño. Consecuentemente, en la actualidad se ha avanzado enormemente sobre el desarrollo de nuevos polímeros, copolimeros, mezcla de polímeros y formulaciones complejas de plásticos.

[31] Alimi, O; Budarz, J.F; Hernásndez, L.M. Tufenkji, N. (2018). Microplastics and Nanoplastic in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. Environmental Science and technology. 52. 1704-1724.

**Figura 1-2:** Desarrollo de polímeros con aplicaciones agrícolas

Algunos de los usos más frecuentes de los materiales plásticos agrícolas son coberturas de mulching o acolchados, invernaderos, túneles, envases de agroquímicos (plaguicidas y fertilizantes, entre otros) cubiertas flotantes, ensilaje de forraje, grano húmedo y grano seco, mallas de riego y túneles. Las más importantes dentro de este grupo son: películas de invernaderos, túneles y cubiertas bajo túneles (mulching)[32]. Particularmente, para el caso del PE de invernadero (PEI) y PEM que se han estudiado en este trabajo, la complejidad creciente de dichos materiales responde a diferentes necesidades concretas en función de su aplicación en el agro. El desarrollo de nuevos tipos de polímeros sintéticos está conformado generalmente por polietileno de baja densidad (PEBD), copolimero de etileno y acetato de vinilo (EVA) o acrilato de butilo (EBA). El mercado internacional de estos polímeros, principalmente cubiertas de invernadero y túneles, viene creciendo de manera importante a escala global, y específicamente en China de manera exponencial[2-33]. Este desarrollo está en gran medida basado sobre el

[32] Espí, E.: Salmerón, A.: Fontecha, A.; García, Y. y Real, I. (2006). Plastics Films for Agricultural Applications. Plastic film & sheeting. Vol: 22.

[33] De Arteche, B., Le Moine, B., Mungia, M., Eidy, E., Esquirol, A., Stavinsky, A., Bliska, R., Castellon, C., Lopez Calvez, R. Acuna, B. Show, S. Farja, L. Moya, L. Garcia, J. Castro, R. Salazar, R. Romero, A. Delgado, R.

conocimiento generado de los mecanismos de degradación de estos materiales y en cómo esta degradación puede ser compensada y minimizada mediante la incorporación de aditivos. Las propiedades más importantes de esta tecnología sobre las cuales se ha logrado modificar, optimizar o controlar son: la durabilidad y resistencia frente a diferentes factores como la radiación ultravioleta, visible, infrarrojo cercano e infrarrojo medio (propiedades ópticas), la resistencia frente a diferentes rangos de temperatura, la resistencia frente al contacto con agroquímicos, transparencia, elasticidad, y el efecto anti goteo, tal como se describe en artículo "Plastics Films for Agricultural Applications", citado anteriormente.

Paralelamente, se ha ido incrementando la capacidad de evaluar y determinar las propiedades de estos materiales mediante técnicas instrumentales de alta complejidad (Espectroscopia Infrarroja, Cromatografía de Exclusión de Tamaño, Análisis Térmico, Microscopía Óptica de Luz Polarizada, Microscopía Electrónica de Barrido). Desde la perspectiva de los materiales, el proceso de síntesis de polímeros tiene influencia en su estructura y morfología. El desempeño de los polímeros no sólo está determinada por la forma en que los monómeros se unen, sino también la forma en que las cadenas se organizan. Esto es importante porque existe una estrecha relación entre la estructura de un material y sus propiedades. Por ejemplo, procesando un mismo polímero a diferentes condiciones, puede traducirse en diferentes grados de cristalinidad u orientación de las cadenas. Y esta diferencia en la estructura puede tener importantes consecuencias en el desempeño del polímero[34].

Dentro del proceso de desarrollo y fabricación de películas para cobertura de invernaderos existe variedad tanto en el propio proceso como en los aditivos agregados. Esto responde a la búsqueda de conferirle a estas membranas diferentes propiedades que efectivizan y potencian las características del material, así como también incrementan su vida útil. Particularmente, para el PE + EVA los aditivos agregados responden a dos necesidades, por un lado la resistencia a la radiación UV y por otro la

Rey, J., Montes, J., Cruz L., and Quintero L. (2012). Plasticulture. Comité Internacional de Plásticos en Agricultura (CIPA).

[34] Especialización en tecnologías de transformación e impacto ambiental de materiales plásticos. INTI - Plásticos. 2014.

resistencia a altas temperaturas. Esto sucede porque la radiación UV-A provoca la oxidación y fragmentación del polímero, produciendo la degradación de la membrana y acortando su vida útil. Nuevamente, este material es uno de los más utilizados en el área de estudio.

Existen diversos tipos de plásticos agrícolas en función de su aplicación específica, que presentan diferentes espesores, distintas composiciones y estructuras poliméricas. En términos generales este tipo de matrices tienen un espesor que va desde los 10 micrones hasta los 200 micrones. Además las películas pueden ser de dos tipos: tricapa y monocapa.

La vida útil de los plásticos agrícolas está determinada por varios factores. Algunos de ellos dependen del film, y otros de las condiciones ambientales. Por ejemplo, algunos factores propios del material son: el tipo de polímero (PEBD, PEBDL, EVA), el tipo de film (monocapa o co-extrudado), el espesor, el modo de procesamiento y la presencia o ausencia de aditivos. Mientras que entre los factores ambientales se encuentran: el clima, el tipo de cultivo, la utilización de agroquímicos, su tipo y frecuencias, entre otros.

Hasta aquí se han mencionado las virtudes o ventajas de los materiales plásticos agrícolas. Sin embargo, poco se sabía sobre los efectos negativos del uso de estos materiales en los agroecosistemas. Por ejemplo, existe poca información respecto de qué ocurre con los grandes volúmenes de residuos plásticos agrícolas generados en la actividad, siendo que los mismos son (generalmente en las zonas de producción del periurbano bonaerense) acumulados en las márgenes de los campos cultivados, y resulta muy complejo poder recuperar y/o reciclar estos materiales por varias razones. (i) El alto costo de la recolección de los mismos, en términos de los gastos de combustibles para traslados. (ii) La posibilidad de que estos materiales plásticos sean reciclados depende en gran parte de su estructura inicial y de las condiciones de procesamiento[35]. (iii) Se debe considerar además que estos materiales se encuentran contaminados con residuos de plaguicidas, complejizando aún más la posibilidad de ser reutilizados o reciclados. Por otra parte, se ha señalado recientemente que la degradación del PE es sumamente lenta en

[35] Tzankova Dintcheva, N., La Mantia, F. P., Acierno, D., Di Maio, L., Camino, G., Trotta, F., Luda, M. P. and Paci, M. (2001). Characterization and reprocessing of greenhouse films. Polymer Degradation and Stability. 72. 141-146.

condiciones ambientales[36-37]. Ambas referencias coinciden en que la degradación del PE constituye un verdadero problema en términos de los residuos que esta forma de producción deja. En algunas investigaciones publicadas en los últimos años se afirma que la cantidad de partículas plásticas presentes en los agroecosistemas podría ser alta, debido al uso de coberturas plásticas de mulching[38]. En términos más generales, reportes actuales indican que entre 1950 y 2015 los residuos plásticos a nivel global se estimaron en 6300 millones de toneladas[39], y que dentro de los sistemas terrestres, los agroecosistemas son probablemente los más contaminados con plásticos, luego de los rellenos sanitarios[40]. Recientemente, la investigación sobre los impactos ambientales del plástico ha adquirido una nueva dimensión a través del descubrimiento y estudio de microplásticos. Dependiendo del tamaño de las partículas, los residuos plásticos en el ambiente pueden dividirse en plásticos grandes (> 5 mm), microplástico (MPs) (0.1 mm - 5 mm) y nanoplásticos (<0.1 mm)[31-41-42]. Comparado con los residuos plásticos grandes, los MPs pueden ser más dañinos debido a su abundancia alta, menor tamaño de partícula y transporte de larga distancia[28-43].

Los estudios publicados demostraron que los MPs presentan un nuevo conjunto de problemas. Por un lado, son lo suficientemente pequeños (tamaños similares a algas) como para ser fácilmente ingeridos por organismos con diferente nivel trófico, y acumularse a lo largo de las redes alimentarias[44-43-45-46-47]. Por otra parte, pueden sorber contaminantes orgánicos, toxinas,

[36] Restrepo-Flórez, J., Bassi, A. and Thompson, M. R. (2014). Microbial degradation and deterioration of polyethylene - a review. International Biodeterioration & Biodegradation. Vol: 88, Pág: 83-90.
[37] Krueger, M. C., Harms, H. and Schlosser, D. (2015). Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. Applied Microbiology and Biotechnology. Vol: 99, Pág: 8857-8874.
[38] Ee-Ling Ng, Huerta, E., Simon M. Eldridge, M., Johnston, P., Hang – Wei Hu, Geissen, V., and Chen, D. (2018). Review. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. Science of the total environment. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.341.
[39] Geyer, R., Jambeck J., and Law, K. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. Science advances. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
[40] Nizzetto, L; Futter, M and Langaas, L. (2016). A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments. Environmental Science. DOI: 10.1039/C6EM00206D.
[41] Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. Philos. T. R. Soc. B. 364, 1985-1998.
[42] Anderson, J.C., Park, B.J., Palace, V.P., (2016). Microplastics in aquatic environments: implications for Canadian ecosystems. Environ. Pollut. 218, 269-280.
[43] Law, K.L., Thompson, R., (2014). Microplastics in the sea. Science 345, 144-145.
[44]Lee, K.W., Shim, W.J., Kwon, O.Y., Kang, J.H., (2013). Size-dependent effects of micro polystyrene particles in the marine copepod Tigriopus japonicus. Environ. Sci. Technol. 47, 11278-11283.
[45] Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. Environ. Pollut. 178, 483-492.
[46] Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salanki, T., van der Ploeg, M., et al., (2016). Microplastics in the terrestrial ecosystem: implications for lumbricus terrestris (Oligochaeta, lumbricidae). Environ. Sci. Technol. 50, 2685-2691.

etc. en sus superficies, actuando como materiales concentradores[36] y vectores de los mismos[27-48-49_50].

En la actualidad, es de amplio conocimiento el problema grave de la contaminación de los sistemas acuáticos con residuos plásticos[51]. Muchos estudios se centran en el destino y en los efectos de los microplásticos en ecosistemas acuáticos y sedimentos[52-53-42]. Consecuentemente, se han desarrollado varios métodos para detectar y extraer microplásticos en agua y sedimentos, centrados principalmente en polímeros de polietileno y polipropileno[54-55-56]. Por lo tanto, existen metodologías específicas desarrolladas y validadas para detectar y extraer microplásticos en sistemas acuáticos. No así con materiales poliméricos en sistemas terrestres. Numerosos autores alertan acerca de la notable carencia de conocimientos sobre la contaminación con plásticos en los sistemas terrestres, las cantidades presentes en el suelo, los procesos de transporte, así como también sobre la falta de una metodología estandarizada y universal para su determinación cuantitativa[57- 58-40]

[47] Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salanki, T., van der Ploeg, M., et al., (2017ª). Incorporation of microplastics from litter into burrows of Lumbricus terrestris. Environ. Pollut. 220, 523-531.

[48] Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., Xing, B., (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: role of chemical and physical composition. Environ. Sci. Technol. 46, 7252-7259.

[49] Turner, A., Holmes, L.A., (2015). Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. Environ. Chem. 12, 600-610.

[50] Li, J., Zhang, K.N., Zhang, H., (2018b). Adsorption of antibiotics on microplastics. Environ. Pollut. 237, 460-467.

[51] Posel, N. (2017). Desechos Plásticos: El problema del microplástico. Pág.20-21. Nuestro Océano: El último destino del plástico. Pág: 22-23. Atlas de los Océanos. Hechos y cifras de las amenazas a nuestros ecosistemas marinos. Heinrich Böll Stiftung.

[52] Nell, H. A., Dalu, T. and Wasserman, R. J. (2018). Sinks and sources: Assessing microplastic abundance in river sediment and deposit feeders in an Austral temperate urban river system. Science of the total environment. Vol. 612. 950-956.

[53] Jia-Qian Jiang. (2018). Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review. Sustainable Production and Consumption. Vol: 13. Pág: 16-23.

[54] Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C. and Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. Environ. Sci. Technol. Vol: 46. Pág: 3060-3075.

[55] Di, M., and Wang, J. (2017). Microplastics in Surface waters and sediments of the three Gorges Reservoir, China. Science of the Total Environment. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.150. Pág: 616-617.

[56] Nuelle M. T., Dekiff, J. H., Remi, D., and Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. Environmental Pollution. Vol: 184. Pág: 169-161. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.

[57] Bläsing, M. and Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. Science of the total environment. Vol: 612. Pág: 422 – 435.

[58] Zhang, S., Yang, X. and Gertsen, H. (2017). A. simple method for the extraction and identification of ligth density microplastic from soil. Shaoliang. Science of the total environment. Vol: 316. Pág: 616-617.

Dentro de los sistemas productivos, la utilización de polietileno de baja densidad (PEBD), tanto para la construcción de invernaderos como para el recubrimiento de lomos de suelo – mulching - (por ej. en el caso del cultivo de frutilla), es una práctica muy extendida. En el caso de las producciones hortícolas, terminada su utilización como mulching al final de la temporada, estos plásticos son retirados del cultivo y acumulados y/o incinerados, no llevándose adelante una práctica de limpieza, reutilización, reciclado, o disposición final como residuo peligroso al encontrarse contaminado con productos químicos. En los primeros trabajos publicados sobre las interacciones entre plásticos agrícolas y plaguicidas se ha encontrado que todos los productos estudiados fueron absorbidos en los films de PE utilizados como coberturas de suelo, y además los plaguicidas absorbidos en los polímeros presentaron gran estabilidad[8]. En los agroecosistemas, las fuentes directas de contaminación con plásticos son fundamentalmente películas plásticas utilizadas en mulching, e invernaderos. Nizzetto, junto a su grupo de investigación, estimó que entre 63.000 y 430.000 toneladas de MPs entran anualmente en los agroecosistemas europeos. Por otra parte, durante los primeros años de la década del 2000, se utilizaron 0,7 millones de toneladas de películas plásticas como coberturas de mulching por año, en la actividad agrícola mundial, siendo China el país que encabeza la lista de usuarios, habiendo aplicado el 80% de la cantidad global[32].

Cuando se comenzó a desarrollar este trabajo de investigación, a partir del año 2010, las publicaciones referidas el estudio de los materiales plásticos agrícolas que se incorporan al suelo eran muy incipientes, prácticamente no existían, y el problema de los residuos plásticos en suelo no se había abordado[1]. Durante los últimos años se ha incrementado notablemente la preocupación por los residuos plásticos en los ecosistemas terrestres en general, y en particular de los plásticos agrícolas, hecho que se pone en evidencia cuando se realiza una revisión bibliográfica de publicaciones recientes vinculadas con el tema. Actualmente numerosos trabajos expresan y coinciden en la importancia y necesidad de determinar el contenido de MPs en los sistemas agrícolas, así como también su distribución y propiedades[59-60-61]. Sin embargo, no se han encontrado aun publicaciones

[59] Li, J.; Song, Y.; y Cai, Y. (2020). Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks. Environmental pollution. Vol: 257.

que consideren además de la creciente incorporación de residuos plásticos en el suelo, su interacción con plaguicidas. Hecho sumamente relevante si se recuerda en simultáneo que además del crecimiento de la plasticultura, la tendencia en el uso de los plaguicidas en estos sistemas también refleja un incremento temporal sostenido, agravando potencialmente los impactos generados porque estos residuos plásticos de degradación lenta, se encuentran contaminados con plaguicidas.

Dentro de la variedad de polímeros sintéticos de uso agrícola desarrollados en la actualidad, esta investigación tomó como objeto de estudio a dos tipos específicos: el PE de Invernaderos (PEI), y el PE de Mulching (PEM) utilizado como cobertura en los lomos de cultivos. Ambos materiales son caracterizados en el capítulo de Materiales y métodos, sección 3.1.1.

### 1.2.2. Plaguicidas

Sin dudas, uno de los hechos más significativos en la agricultura es el uso continuo y creciente de plaguicidas sintéticos y de organismos genéticamente modificados, con el objetivo de aumentar los rendimientos de las cosechas y la productividad. Bajo la premisa de que se logra incrementar el rinde, se promueve y se recurre a la aplicación de una amplia gama de agroquímicos, caracterizada además, por una actualización y desarrollo constante de nuevos productos que se lanzan año tras año al mercado, con presuntas mejoras de la mano de la biotecnología. En la Figura 1-3 se representa el mercado de plaguicidas en Argentina, elaborado a partir de información disponible en el sitio oficial de la Cámara de Seguridad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE). En el mismo se puede observar la cantidad de millones de dólares en ventas, que representan estos productos por año.

[60] Zhang, B.; Yang, X.; Chen, L.; Chao, J.; Teng, J.; and Wang, Q. (2020). Microplastics in soils: a review of possible sources, analytical methods and ecological impacts. Journal of chemical Technology & biotechnology. DOI: 10.1002/jctb.6334.

[61] Steinmetz, Z., Wollmann, C., Schaefer, M., Buchmann, C., David, J., Troger, J., Muñoz, K., Fror, O., and Schaumann, G. E. (2016). Review: Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? Science of the total environment.Vol:550. Pág.: 690-705.

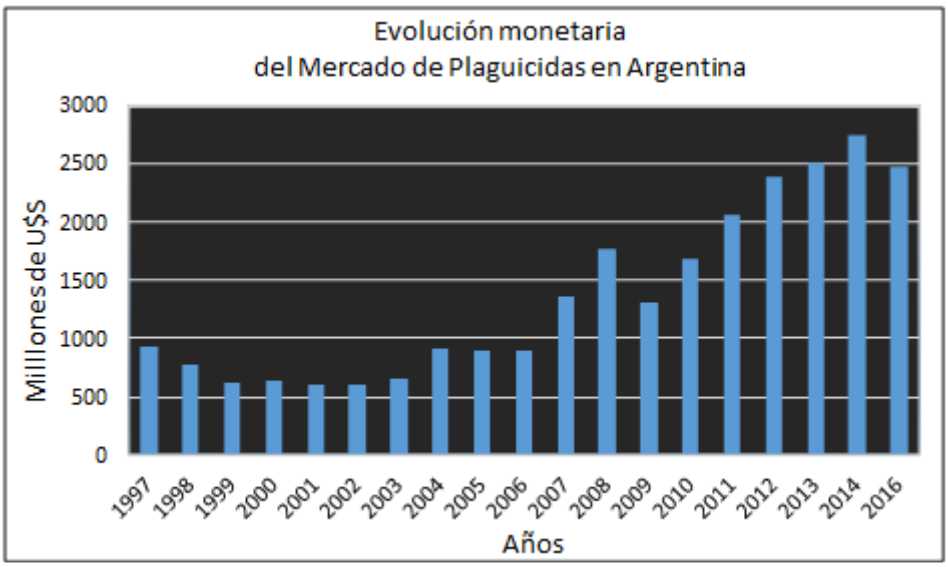



**Figura 1-3**: Evolución del mercado de plaguicidas en Argentina, expresado en millones de dólares por año. Fuente: Elaborado en base a datos del CASAFE.

Como se puede apreciar la tendencia es claramente creciente. Tal y como se menciona en los documentos oficiales publicados por CASAFE, elaborados por la empresa ARGENGROUP, la caída en los montos recaudados por las ventas de plaguicidas, para campaña 2008-2009 tiene dos explicaciones combinadas, por un lado la crisis económica que experimentó en esos años, no sólo la Argentina sino el mundo, que además se acompañó de un período de sequía. Cuando se quiere profundizar el análisis y comparar las ganancias en millones de dólares contra los volúmenes o pesos de plaguicidas vendidos, se encontró el problema de la falta de disponibilidad de datos. No porque esta información no esté relevada o por falta de registros, sino porque, tal como se publica en el sitio oficial del CASAFE, a partir del año 2013 los informes anuales sobre el mercado de plaguicidas pasaron a ser “información privada”. Sumado a ello, tampoco se encuentra disponible esta información en los sitios oficiales estatales, como por ejemplo en la Secretaría de Agroindustria del Estado Nacional Argentino. A pesar de ello, se decidió mostrar el siguiente esquema, dado que igualmente ilustra la tendencia creciente en las cantidades vendidas de plaguicidas, aunque no están disponibles los valores de los últimos cuatro años

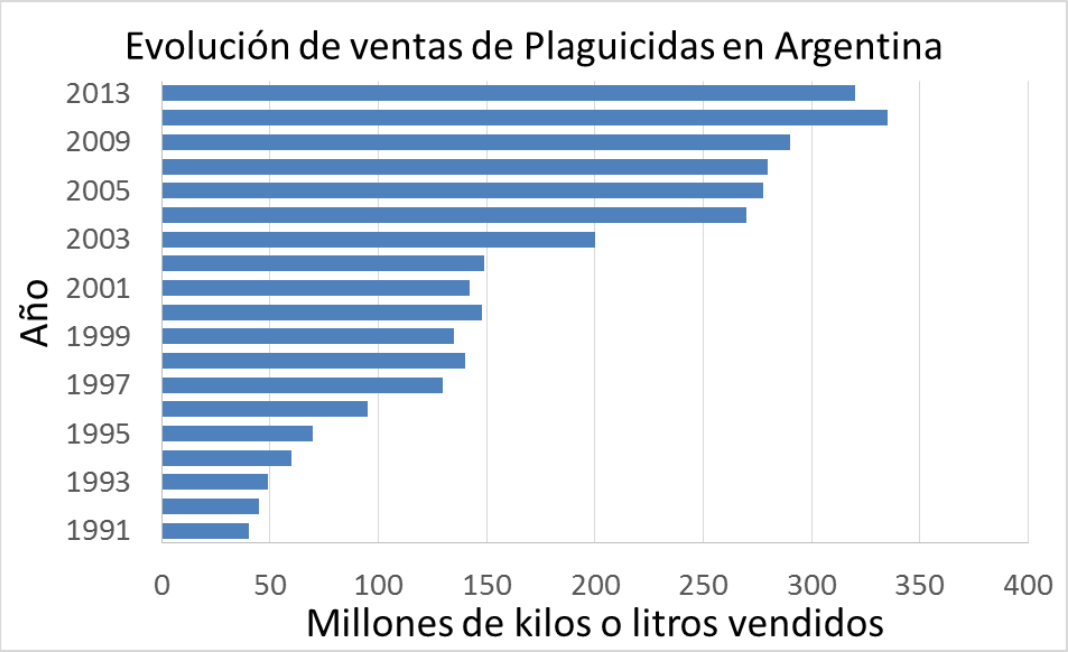



**Figura 1-4:** Evolución del mercado de plaguicidas en Argentina, expresado en cantidad (Kilogramos ó Litros) de producto vendido por año. Fuente: Elaborado en base a datos del CASAFE.

Un fenómeno interesante de apreciar que surge del análisis comparativo entre las figuras 1.3 y 1.4, es que la caída en las ventas de plaguicidas correspondiente al año 2013 se debió a un período de sequía que experimentó el sector agro en esa época. Sin embargo, como los precios de los productos seguían en alza, no se reflejó en una tendencia decreciente en los montos recaudados para ese año.

A pesar de la falta de información sobre los últimos 5 años aproximadamente, indiscutiblemente se puede decir que la tendencia en el mercado de plaguicidas es creciente a lo largo del tiempo, tanto en lo recaudado como en las cantidades vendidas.

#### 1.2.2.1. **Definición**

En el artículo 2° del Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas (FAO, 2006) se define a los plaguicidas como:

"Cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o

comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte".

#### 1.2.2.2. **Propiedades físico-químicas de los plaguicidas**

Conocer las propiedades físico-químicas intrínsecas de cada plaguicida permite tener una primera aproximación del destino potencial de cada molécula en el ambiente[62]. Las principales propiedades a tener en cuenta son:

- **Estructura química:** La ventaja de clasificar a los plaguicidas según su estructura química reside en la posible identificación de las sustancias que pueden tener efectos similares en las plagas y el ambiente[63].

- **Solubilidad en agua:** Este parámetro se tiene en cuenta para evaluar la potencial de disipación, por lixiviación, del plaguicida disuelto en agua.

- **$K_{ow}$:** El coeficiente de partición etanol / agua refiere a la relación entre las concentraciones de una sustancia en etanol y en agua cuando ambas fases se ponen en contacto. Representa el balance entre la afinidad de un compuesto por la fase acuosa y la fase lipídica. Valores altos de $K_{ow}$ indican un comportamiento hidrófobo mientras que valores pequeños indican un comportamiento hidrófilo.

- **$K_{oc}$:** El coeficiente de partición entre la materia orgánica (carbono) del suelo y el agua, permite evaluar la capacidad de retención de una sustancia en las partículas del suelo o

---

- [62] Aparicio, V., De Gerónimo, E., Hernández Guijarro, K., Pérez, D., Portocarrero, R. y Vidal, C. (2015). Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. INTA Ediciones (1a Edición).

- [63] Bedmar, F. (2011). ¿Qué son los plaguicidas? Revista Ciencia Hoy, 21(122), 11-16.

sedimentos en contacto con agua. El $K_{oc}$ es especialmente útil para plaguicidas no ionizables, que se adsorben directamente sobre la materia orgánica del suelo. Valores altos implican mayor adsorción.

- **Volatilización:** representa la tendencia de una sustancia a pasar al estado gaseoso. Esta propiedad se evalúa a través de la constante de Henry (H) que permite relacionar la distribución de una sustancia entre una fase acuosa y una gaseosa. Un valor alto de H, indica que un plaguicida tiene un potencial elevado para volatilizarse.
- **Presión de vapor:** Es la presión a la cual una sustancia pura y su vapor pueden existir en equilibrio. Este parámetro da una idea de la potencial disipación de un compuesto hacia la atmósfera, pues a mayor presión de vapor mayor volatilidad.
- **Persistencia:** En el caso de los plaguicidas, se define como la capacidad de los plaguicidas de conservar sus características físicas, químicas y funcionales en el suelo, aire o agua durante un período limitado de tiempo, luego de ser aplicados[32]. Se determina a través del tiempo de vida media ($t_{1/2}$), que representa el tiempo que tarda en decaer a la mitad de la concentración inicial. Depende de procesos tales como fotodegradación, hidrólisis, degradación microbiana y oxido reducción. Los plaguicidas con mayor $t_{1/2}$ son altamente persistentes en el ambiente y con mayor potencial de lixiviación o de erosión hídrica[32]. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) define a la persistencia como el tiempo de residencia de un agente químico específico en un compartimento definido del ambiente.
- **Constante de disociación (pKa):** Es una medida cuantitativa del potencial de una sustancia con actividad ácido/base de disociarse en compuestos iónicos al encontrarse en una solución. De acuerdo al pH del suelo y el pKa del plaguicida se puede predecir si éste presentará mayor o menor capacidad de adsorción al suelo.

### 1.2.2.3. **Clasificación de los plaguicidas**

Estas sustancias pueden ser clasificadas según diferentes criterios: peligrosidad, blanco biológico, familia química y modo de acción.

#### 1.2.2.3.1. Respecto de su grado de toxicidad

Los plaguicidas tienen diferente grado de selectividad sobre los organismos que se quieren combatir, pero también afectan a otras especies, consideradas organismos no blancos, incluido el hombre[64].

En Argentina, el organismo responsable de autorizar el registro del uso de productos para el control de plagas en agricultura el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA), (ArgenBio, CASAFE, 2013). El SENASA a través de la resolución 302/2012 adoptó la clasificación toxicológica para plaguicidas propuestos por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2010) de acuerdo a la toxicidad aguda de los mismos en base a estudios con animales. En la tabla 1-1 se muestra dicha clasificación con el correspondiente etiquetado de plaguicidas.

| Clase Toxicológica | Frase de Advertencia del producto | Clasificación del peligro | $LD_{50}$ de ratas[a] ($mg.kg^{-1}$ de peso vivo) | | Banda de Color[b] |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Oral | Dermal | |
| **IA** | Extremadamente peligroso | MUY TÓXICO | < 5 | < 50 | |
| **IB** | Altamente peligroso | TÓXICO | 5 a 50 | 50 a 200 | |
| **II** | Moderadamente peligroso | NOCIVO | 50 a 2000 | 200 a 2000 | |
| **III** | Ligeramente Peligroso | CUIDADO | > 2000 | > 2000 | |
| **IV** | Productos que normalmente no ofrecen peligro | CUIDADO | 5000 o mayor | | |

**Tabla: 1-1:** Clasificación de plaguicidas según su grado de toxicidad. Fuente: Tomado de OMS, 2010.
[a] $LD_{50}$ refiere a la dosis letal media del ingrediente activo que produce la muerte del 50 % de los animales experimentales. [b] Refiere a la banda de color de la etiqueta o marbete del envase del formulado comercial.

#### 1.2.2.3.2. Respecto de su organismo blanco

Según el blanco biológico que controlen pueden ser acaricidas, fungicidas, insecticidas y herbicidas, de acuerdo a si atacan ácaros, hongos, insectos o malezas respectivamente. También pueden ser rodenticidas, nematicidas, molusquicidas, ovicidas, piscicidas y bactericidas según actúen sobre ratones, nematodos, moluscos, huevos de insectos y ácaros, peces o bacterias. Las tendencias en el consumo de plaguicidas reflejan la

[64] Pina, J. I. (2012). *Clasificación Toxicológica y Etiquetado de Productos Fitosanitarios. Criterios Regulatorios Locales e Internacionales*. ILSI Argentina Vol. 3.

evolución de los mercados de acuerdo al tipo de cultivo[65]. En Argentina, los plaguicidas que más se venden son los herbicidas (75 %), seguidos por los insecticidas (11 %) y luego los fungicidas (4 %)[66].

#### 1.2.2.3.3. Respecto de su familia química y modo de acción

En la tabla 1-2 se resume una de las clasificaciones más utilizadas que combina el grupo químico del plaguicida con el modo o mecanismo de acción en las plagas.

| Nombre Genérico | Clase | Plaga | Modo de acción | Ejemplos |
|---|---|---|---|---|
| **Insecticidas** | **Organofosforados** | Insectos | Alteración de la excitabilidad del sistema nervioso | Clorpirifos; Metilazinfós; Diazinon |
| | **Carbamatos** | | | Carbaril; Propoxfur |
| | **Piretroides** | | | Deltametrina; β- ciflutrina |
| | **Organoclorados** | | | 1,1,1-tricloro-2,2-bis-etano (DDT*); Lindano*; Endosulfán*;Dieldrin* |
| **Herbicidas** | **Inhibidores de síntesis de biomoléculas** | Malezas | Inhiben la síntesis de aminoácidos esenciales para la vida vegetal | Glifosato; Glufosinato; Atrazina; Linurón; 2,4-D; Dicamba; Trifluralina |
| | **Otras clases** | | Interfieren en otros procesos críticos para el desarrollo de la planta-maleza | Paraquat |
| **Fungicidas** | **Imidazoles** | Hongos, mohos | Desorganización de estructuras o funciones celulares esenciales para la supervivencia | Carbendazim |
| | **Dicarboximidas** | | | Procimidone |
| | **Pirimidinas** | | | Dimetirimol |
| | **Piperazinas** | | | Metalaxil; Vinclozolina; Triadimefon |
| | **Triazoles** | | | Miclobutanil |
| | **Cloronitrilo** | | | Clorotalonil |

**Tabla 1-2:** Clasificación de plaguicidas según su familia química y modo de acción. Fuente: Adaptado de Wolansky, 2011. El asterisco indica productos actualmente prohibidos o de uso restringido por ser peligrosos aún en dosis bajas.

### 1.2.2.4. **Plaguicidas utilizados en esta investigación**

Para desarrollar este trabajo de investigación se utilizaron diferentes plaguicidas. La selección de dichos productos se basó en varios criterios con diferente orden de

[65] Pórfido, O.D. (2013). Los plaguicidas en la República Argentina. Buenos Aires: Ministerio de Salud de la Nación.

[66] Capello, V. y Fortunato, N. (2013). Plaguicidas en el territorio bonaerense información toxicológica, ecotoxicológica y comportamiento ambiental. Buenos Aires, Argentina: Organismo Provincial para el desarrollo sostenible.

importancia. En primer lugar, el criterio fue contar con la capacidad de poder determinarlo cuantitativamente con el equipamiento disponible en los laboratorios en los que se desarrolló la investigación. En segundo lugar, se tuvo en cuenta que todos los productos estudiados fueran ampliamente utilizados en la zona de estudio, (al menos hasta la fecha de la realización de los ensayos de laboratorio y muestreos en campo).

A fin de garantizar un alto grado de pureza de cada principio activo correspondiente a sus respectivos formulados comerciales, fueron purificados por recristalización y confirmados por $^{1}$H- y $^{13}$C-NMR.

#### 1.2.2.4.1. Deltametrina

La Deltametrina es el principio activo de un insecticida que pertenece al grupo de los piretroides. Es de origen Británico desarrollado en Francia por Roussel Uclaf. Su nombre IUPAC es:
(*S*)-α-ciano-3-fenoxibencil(1*R*,3*R*)-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato. Su número de Registro CAS es: **52918-63-5**. Actúa por contacto y por ingestión, sobre numerosos insectos y a dosis muy bajas. Tiene una persistencia de acción del orden de las 3 a 4 semanas[67]. Es poco probable que se movilice libremente por escorrentías provenientes de agua de lluvia o riego debido a su estructura química no polar. Si bien no presenta afinidad por el agua, no se debe eliminar la posibilidad de que pueda desplazarse hacia el entorno en contacto con otras moléculas o materiales con mayor afinidad. Su estructura química es la siguiente.

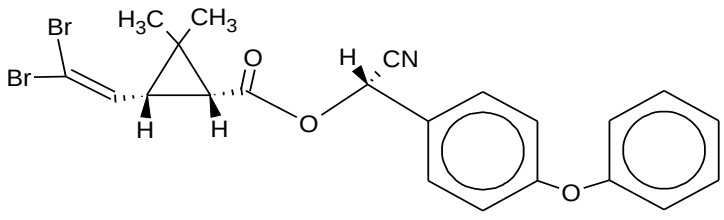



**Figura 1-5:** Estructura química de la deltametrina.

[67] Guía de productos fitosanitarios para la República Argentina. Cámara de Sanidad agropecuaria y Fertilizantes. CASAFE.

Este insecticida se aplica a diferentes cultivos, tales como: frutas, verduras, soja, lino, maní, maíz y papa. Con respecto a su información toxicológica se encuentra que: DL50 (Dosis Letal 50: es la dosis de plaguicida necesaria para causar efecto de muerte la mitad de la población evaluada). Oral aguda: 128-138 mg/kg (rata macho y hembra respectivamente). DL50 Dermal aguda: Más de 2000 mg/kg[67]. Las formulaciones comerciales son levemente irritantes a la piel. En las condiciones habituales de aplicación y a las dosis recomendadas, ha demostrado poseer un abaja toxicidad para las abejas[34]. No obstante se recomienda evitar las aplicaciones durante el momento en que estos insectos están libando en el cultivo, pulverizando temprano por la mañana o al atardecer. Este producto es tóxico para los peces[67]. Muy tóxico para ácaros y arañas. Algunas especies de insectos utilizadas para el control biológico de ciertas plagas son especialmente sensibles a este plaguicida. En los suelos puede modificar transitoriamente el tamaño y actividad de las poblaciones microbianas. No existen evidencias de que cause fitotoxicidad en cultivos. Algunas plagas pueden generar resistencia a este compuesto.

La Deltametrina se degrada en el ambiente, tanto por acción de la luz solar como de los microorganismos, generando compuestos menos tóxicos. Su degradación biológica, que puede llegar incluso a la mineralización, ocurre mediante hidrólisis del enlace éster o del grupo ciano. Este proceso depende de la temperatura y es más lento en condiciones anaerobias. Los principales productos de degradación son el ácido dibromovinilciclopropanocarboxílico, αciano-3-fenoxibencil alcohol, ácido 3-fenoxibenzoico y ácido 3-(4-hidrdoxifenoxi) benzoico. En suelo este plaguicida se une fuertemente a las partículas y a la materia orgánica, lo cual reduce significativamente su movilidad y sus posibilidades de lixiviación hasta las aguas subterráneas. Su vida media en suelo se encuentra entre 11 días y 72 días; sin embargo, su desaparición puede ser más rápida en algunos casos, ya que sus residuos desaparecen después de dos semanas en el suelo mineral o de 10 días en plantas. En los cuerpos de agua se elimina por adsorción a los sedimentos, absorción por las plantas y por pasaje a fase vapor. Se bioconcentra, pero sólo temporalmente, en peces y plantas, ya que estos organismos tienen la capacidad de metabolizarlo y eliminarlo. Las plantas metabolizan este plaguicida mediante rutas similares a las de los animales (mamíferos).

Respecto de su modo de acción, actúa por contacto e ingestión, afectando seriamente al sistema nervioso de los insectos[68].

La marca comercial o formulación utilizada en este estudio fue Decis Forte al 10% (v/v).

#### 1.2.2.4.2. Trifluralina

Su clasificación química corresponde a Dinitroanilina. Su acción es residual, y su uso es como herbicida de presiembra. Su nombre IUPAC es: 2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-(trifluorometil)anilina (Figura 1-6). Actúa durante la germinación de las malezas, inhibiendo el crecimiento radicular. Se aplica en presiembra, pre y postransplante. Se debe incorporar inmediatamente al suelo, mantiene al cultivo libre de malezas[67]. El suelo debe estar preparado sin terrones ni restos de rastrojo apreciable. La aplicación y fabricación de este producto fue introducida a la actividad agrícola aproximadamente en el año 1961.

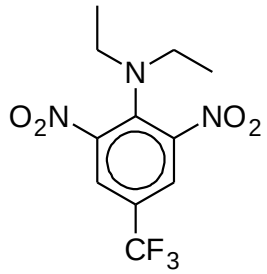



**Figura 1-6:** Estructura química de la trifluralina.

Con respecto a alguna de sus propiedades físicas se presenta como cristales amarillos. Su punto de fusión se encuentra entre los 46°C y 47°C, su densidad relativa es $g.mL^{-1}$ de 1,36 a 22°C, su solubilidad en agua es de 18,4 $mg.L^{-1}$ a 25°C y pH=5. Esta sustancia se descompone al calentarse o al arder produciendo gases tóxicos y corrosivos que incluyen a los óxidos de nitrógeno y al fluoruro de hidrógeno. Su persistencia en el suelo a dosis recomendadas es aproximadamente de 120 días[67]. Es absorbido por la materia orgánica en elevada proporción, por lo que las concentraciones en suelos de alto contenido de

[68] https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/667.htm. Accesada el 6 de Septiembre de 2019.

materia orgánica son mayores. Su volatilización desde la superficie de suelo húmedo y su biodegradación pueden ser destinos ambientales importantes para este plaguicida. Esta sustancia pude absorberse por inhalación. Una exposición de corta duración puede producir irritación ocular, y el contacto prolongado o repetido con la misma puede producir irritación de la piel. Con respecto a su toxicidad los valores de DL50 aguda oral en ratas se encuentran entre 1675 a 2165 mg/kg. Y DL50 dermal en conejo 2225 a 4050 mg/kg[67].

La figura 1-6 representa la estructura química de la trifluralina. Esta se aplica en un amplio rango de de cultivos: como las básicas, zanahorias, lechuga, frutilla y caña de azúcar[69].

El producto comercial utilizado es este trabajo fue Trigermin al 48% (v/v).

#### 1.2.2.4.3. Endosulfán

El endosulfán es un insecticida y acaricida cuya clasificación química corresponde a Ester cíclico del ácido sulfuroso (insecticida ciclodieno, Figura 1-7), que pertenece al grupo de los organoclorados. Su acción insecticida ocurre por contacto e ingestión, pero con altas temperaturas también actúa por inhalación. No debe ser aplicado cerca de causes de agua porque es toxico para peces[67]. Su nombre IUPAC del es: 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepina-3-óxido.

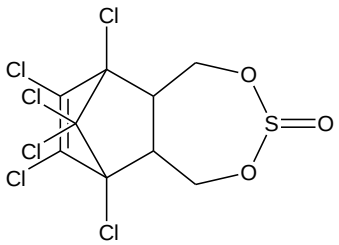



**Figura 1-7:** Estructura química de la molécula de endosulfán.

Este plaguicida es moderadamente persistente en suelo, pero no presenta una tendencia de persistir en sistemas acuáticos[70]. Se ha utilizado globalmente para controlar plagas de

[69] http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/667.htm. Accesada el 6 de Septiembre de 2019.

insectos como por ejemplo moscas blancas, áfidos, langostas, escarabajo de la papa, gusano de la col, etc.

Respecto de la información toxicológica de este insecticida, su mecanismo de acción es neurotóxico agudo para insectos y mamíferos, incluyendo a los humanos. Es un disruptor endócrino y altamente tóxico ante exposiciones agudas[67]. Según la EPA es de Categoría I: "Alta toxicidad Aguda" con un valor de DL50 media de 30mg/kg para ratas hembras. La Organización Mundial para la salud (OMS) lo clasifica como Categoría II: "Moderadamente Riesgoso" tomando, esta vez un valor de $DL_{50}$ igual a 80mg/kg en ratas. Los valores de DL50 según la guía de productos fitosanitarios del CASAFE[67] corresponden a: DL50 Oral aguda para ratas: 100-160mg/kg. DL50 Oral aguda para perros: 77 mg/kg. Y DL50 dermal aguda para conejos: 359 mg/kg. Este producto ha sido prohibido en más de 50 países que incluyen los de la Unión Europea, así como diferentes naciones de Asia y África occidental. Es producido por Bayer CropScience, Makhteshim Agan, y por Hindustan Insecticides Limited. Como consecuencia de su toxicidad, y de su alto potencial de bioacumulación y contaminación ambiental, fue considerada la prohibición de su fabricación y uso en el Convenio de Estocolmo. En Agosto de 2009, Bayer CropScience declaró que terminaría con la venta de este producto para fines de 2010, en aquellos países en donde se encontraba legalmente disponible. En Argentina, a partir del 1° de Julio de 2013 se reguló su prohibición (elaboración, comercialización y uso) mediante la resolución 511/2011 de SENASA.

La formulación utilizada en este trabajo fue Thionex al 50% (v/v).

#### 1.2.2.4.4. Procimidone

Su clasificación química corresponde a Dicarboximida. Es un fungicida cuya acción es sistémica preventiva y curativa[67]. Se utiliza ampliamente en la horticultura, tanto para el recubrimiento de semillas, rocío previo a la cosecha o inmersión pos cosecha para el

[70] https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/264.htm. Accesada el 6 de Septiembre de 2019.

control de diversas enfermedades fúngicas[71]. Su nombre IUPAC es *N*-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximida (Fig. I-8). Pertenece al grupo de las dicarboximidas. La marca comercial utilizada en los ensayos a campo fue SUMILEX ® (SC, 50% m/v, S. Ando). Este producto es de clase IV (producto que normalmente no es peligroso) y en consecuencia tiene banda verde en su presentación.

Actúa de forma preventiva inhibiendo la germinación de esporas y bloqueando el micelio; de forma curativa frenando la propagación del hongo[67]. Actúa principalmente sobre *Botrytis cinerea* y *Sclerotinia sclerotiorum*. Se lo aplica en berenjena, pepino, tomate, frutilla, zapallo y lechuga entre otros cultivos.

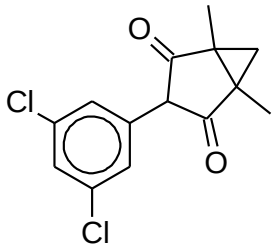



**Figura 1-8:** Estructura química del procimidone.

Con respecto a su acción toxicológica, la degradación del procimidone por acción microbiana se estudió en suelos hortícolas del partido de Moreno (Buenos Aires), encontrándose un tiempo de vida media de 3,6 días (Querejeta et al., 2014).

#### 1.2.2.4.5. Clorpirifos

Es un insecticida organofosforado. Actúa por contacto, ingestión e inhalación en insectos chupadores y masticadores, inhibiendo la acetilcolinesterasa[67]. Su nombre IUPAC es *0,0*-dietil-*0*-(3,5,6-tricloro-2-piridil) fosforotioato (Figura I-9). Este producto es de clase II (moderadamente peligroso) y en consecuencia tiene banda amarilla en su presentación. Se lo aplica en cultivos de algodón, ciruelos, manzanos, limoneros, maíz y sorgo, entre otros.

[71] https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/537.htm. Accesada el 6 de Septiembre de 2019.

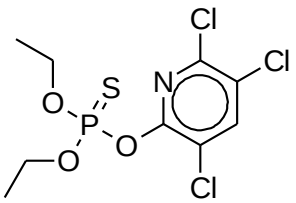



**Figura 1-9:** Estructura química del Clorpirifós.

Este insecticida tiene una baja solubilidad acuosa, es bastante volátil y no es móvil. Existe un bajo riesgo de lixiviación al agua subterránea en función de sus propiedades químicas. Puede ser moderadamente persistente en los sistemas del suelo, pero no suele ser persistente en los sistemas de agua. Es altamente tóxico para los mamíferos, está clasificado como un tóxico para la reproducción, un inhibidor de la acetilcolinesterasa y neurotóxico. También es un irritante para la piel y los ojos. Es altamente tóxico para aves, peces, invertebrados acuáticos y abejas y moderadamente tóxico para plantas acuáticas, algas y lombrices de tierra[72]. Con respecto a su información toxicológica se tiene que los valores de DL50 Oral aguda en ratas es 135-163 mg/kg (en hembras y machos respectivamente). Y DL50 dermal aguda en conejo: 2000 mg/kg[67].
La marca comercial utilizada fue Lorbsan® 48 % m/v.

#### 1.2.2.4.6. Clorotalonil

La clasificación química para el clorotalonil es Benceno derivado, cuya acción fungicida se da por contacto, preventiva y curativa. Este fungicida de amplio espectro que está aprobado para su uso en la UE. Tiene una baja solubilidad acuosa, es volátil y no se espera que lixivie a aguas subterráneas. Es ligeramente móvil. Tiende a ser no persistente en los sistemas del suelo, pero puede ser persistente en sistemas acuáticos. Presenta una baja toxicidad en mamíferos, pero existe cierta preocupación con respecto a su potencial de

[72] https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/154.htm. Accesada el 6 de Septiembre de 2019.

bioacumulación. Este producto es irritante. Además, es moderadamente tóxico para aves, abejas y lombrices de tierra, pero se considera más tóxico para organismos acuáticos[73].

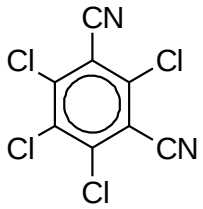



**Figura 1-10:** Estructura química del clorotalonil.

Con respecto a su información toxicológica se encuentra que los valores de DL50 Oral aguda para ratas son mayores a 10.000 mg/kg. Y DL50 dermal aguda en conejos es mayor a 10.000 mg/kg. Es aplicado sobre: cereales; verduras incluyendo espárragos, frijoles, repollo, coliflor, brócoli, zanahoria, cebollas, apio, curcubits; maíz para semilla; frutas incluyendo arándanos, melón; Papas.

En la tabla 1-3, se presenta un resumen de las propiedades más relevantes de cada principio activo de los plaguicidas estudiados, así como la clasificación a la que cada uno pertenece según las OMS.

[73] https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/150.htm. Accesada el 6 de Septiembre de 2019.

| Propiedades | | Principio Activo | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Deltametrina | Trifluralina | Procimidone | Clorpirifos | Clorotalonil | Endosulfán |
| Características Generales | Tipo | Insecticida | Herbicida | Fungicida | Insecticida | Fungicida | Insecticida, Acaricida |
| | Grupo Químico. | Piretroide | Dinitroanilina | Dicarboximida | Organofosforado | Cloronitrilo | Organoclorado |
| | Modo de acción | No sistémico | Selectivo. Inhibe mitosis y división celular | Sistémico con propiedades protectoras y curativas | No sistémico. Inhibidor de AchE | No sistémico. De amplio espectro | No sistémico |
| | Fórmula Química | $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ | $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$ | $C_{13}H_{11}Cl_2NO_4$ | $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ | $C_4Cl_4N_2$ | $C_9H_6Cl_6O_3S$ |
| | Masa Molecular [A] | 505.2 | 335.28 | 284.14 | 350.58 | 265.91 | 406.93 |
| | CAS RN | 52918-63-5 | 1582-09-8 | 32809-16-8 | 2921-88-2 | 1897--45-6 | 115-29-7 |
| Propiedades físicas | S[B] en agua | 0.0002 | 0.221 | 2.46 | 1.05 | 0.81 | 0.32 |
| | S en SV orgánico | 450000 [C] | 250000 [C] | 180000 [C] | 774000 [D] | 18000 [D] | 24000 [D] |
| | Punto de fusión (°C) | 101 | 47.2 | 164.5 | 42 | 252.1 | 80 |
| | Punto de ebullición | Descompone antes de hervir | Descompone antes de hervir | 478 | Descompone antes de hervir | 347 | |
| | Presión de Vapor [E] | 0.0000124 [F] | 9.5 [G] | 0.023 [F] | 1.43 [F] | 0.076 [F] | 0.83 [F] |
| Información toxicológica | General | Neurotóxico y disruptor endócrino. | Disruptor endócrino y afecta el desarrollo reproductivo | Disruptor endócrino y afecta el desarrollo reproductivo | Neurotóxico. Efectos en el desarrollo reproductivo, e inhibidor de AchE. | Efectos en el desarrollo reproductivo | Neurotóxico. Efectos en el desarrollo reproductivo. |
| | Clasificación (OMS) | II | IV | IV | II | IV | II |

**Tabla 1-3:** Principales propiedades y características de los principios activos de plaguicidas estudiados. Fuente: https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports. A: $gmol^{-1}$. B: Solubilidad (a 20°C – $mgl^{-1}$). C: Acetona. D: Hexano. E: a 20°C – mPa. F: Presión de Vapor Baja. G: Presión de Vapor Moderada.

### 1.3. Estado del arte

Los materiales poliméricos sintéticos de alta estabilidad química y plasticidad, son ampliamente utilizados en envases, construcción, industria textil, farmacéutica, producción agrícola y electrónica[27-28]. La producción mundial de plástico alcanzó los 348

millones de toneladas en el año 2017; muchos de sus usos son como material descartable y solo una pequeña fracción (6-26%) de sus residuos se recicla[31]. Los residuos plásticos presentes en el ambiente se clasifican como microplásticos cuando presentan un tamaño entre 0.1mm y 5mm[41-42-31]. Muchos autores plantean que los impactos de los microplásticos en el ambiente son más graves comparados con los plásticos de mayor tamaño, porque presentan gran abundancia y alta capacidad de trasportarse a largas distancias[28-74]. Estos materiales se vienen estudiando profundamente en sistemas marinos. En 1974, un estudio ha reportado la presencia de partículas de microplásticos en las aguas superficiales del Océano Atlántico[75]. En 2004, Thompson alertó nuevamente sobre la contaminación con microplásticos en sistemas marinos. Posteriormente, se publicaron nuevos trabajos sobre las fuentes de microplásticos, los métodos analíticos para su detección, su abundancia, su distribución espacial y temporal, su capacidad para transportarse y sus efectos ecológicos en sistemas marinos[76_77_78_79_80_ 57]. Sin embargo, hasta hace muy poco, el problema de los microplásticos en sistemas terrestres ha pasado inadvertivo[1], siendo que comparado con el océano, los ecosistemas terrestres actúan como verdaderos sumideros de plásticos. Se estimó que anualmente los residuos plásticos en sistemas terrestres son de 4 a 23 veces más altos que en los océanos[81]. Algunos autores señalan que este problema se puede deber a la falta de un método analítico para extraer y determinar microplásticos en suelos que sea universal, eficiente, estandarizado, rápido y de bajo costo[82_58]. Con respecto a las metodologías actuales, que

[74] Law, K.L., Thompson, R., (2014). Microplastics in the sea. Science 345, 144-145.
[75] Colton Jr., J.B., Burns, B.R., Knapp, F.D., (1974). Plastic particles in surface waters of the northwestern atlantic. Science 185, 491-497
[76] Barnes, D.K.A., Milner, P., (2005). Drifting plastic and its consequences for sessile organism dispersal in the Atlantic Ocean. Mar. Biol. 146, 815-825.
[77] Bhattacharya, P., Lin, S., Turner, J.P., Ke, P.C., (2010). Physical adsorption of charged plastic nanoparticles affects algal photosynthesis. J. Phys. Chem. C 114, 16556-16561.
[78] Moret-Ferguson, S., Law, K.L., Proskurowski, G., Murphy, E.K., Peacock, E.E., Reddy, C.M., (2010). The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. Mar. Pollut. Bull. 60, 1873-1878.
[79] Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., et al., (2011). Accumulation of microplastic on shorelines woldwide: sources and sinks. Environ. Sci. Technol. 45, 9175-9179.
[80] Wang, J.D., Tan, Z., Peng, J.P., Qiu, Q.X., Li, M.M., (2016). The behaviors of microplastics in the marine environment. Mar. Environ. Res. 113, 7-17.
[81] Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C., (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. Sci. Total.
Environ. 586, 127-141.
[82] Scheurer, M., Bigalke, M., (2018). Microplastics in Swiss floodplain soils. Environ. Sci. Technol. 52, 3591-3598.

no se habían desarrollado al momento de realizar este trabajo, se ha avanzado en diferentes posibilidades. El tema de su fragmentación a microplásticos no era en ese entonces un problema instalado en el ámbito de la investigación, ni reconocido como tal. Así como tampoco sus impactos sobre el suelo, su estructura y su biodiversidad. En este sentido es importante señalar que si bien numerosos autores venían alertando sobre la falta de estudios de polímeros en los ecosistemas terrestres, sólo durante los últimos años se avanzó en la publicación de trabajos sobre la presencia, fuentes, distribución, abundancia, métodos de detección, análisis y dinámica o comportamiento de estos polímeros en el suelo[1_83_2_81_84_85_86_87_41_43_88_89].

Con respecto a lo métodos para determinar microplásticos en suelo, existen varios problemas planteados en diferentes artículos. Para la extracción de los mismos, un problema encontrado fue que si bien la baja densidad de los polímeros permite utilizar técnicas basadas en el fraccionamiento de densidad, pueden existir interacciones fuertes entre los polímeros y la materia orgánica u otros compuestos presentes en el suelo, disminuyendo la eficiencia en la extracción de los microplásticos[83]. Para resolver este problema se han incluido procedimientos con agitación de ultrasonido aireación, entre otros. Por otro lado, métodos basados en la flotación, también pueden presentar algunas limitaciones dependiendo del tipo de plástico, y en definitiva de su densidad, comparada con la densidad del agua y soluciones utilizadas para la separación por diferencias de densidad. Además existen otros componentes sólidos en el suelo que pueden ser

[83]David, J., Steinmetz, Z., Kucerik, J., Schaumann, G.E., (2018). Quantitative analysis of Polyethylene terephthalate) microplastics in soil via Thermogravimetry-Mass Spectrometry. Anal. Chem. 90, 8793-8799.
[84] Zhang, G.S., Liu, Y.F., (2018). The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. Sci. Total Environ. 642, 12-20.
[85] Zhou, Q., Zhang, H.B., Fu, C.C., Zhou, Y., Dai, Z.F., Li, Y., Tu, C., Luo, Y.M., (2018). The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and the Yellow Sea. Geoderma 322, 201-208.
[86] Lv, W.W., Zhou, W.Z., Lu, S.B., Huang, W.W., Yuan, Q., Tian, M.L., et al., (2019). Microplastic pollution in rice-fish co-culture system: a report of three farmland stations in Shanghai, China. Sci. Total Environ. 652, 1209-1218.
[87] Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., et al. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? Science 304, 838-838.
[88] Cozar, A., Echevarria, F., Ignacio Gonzalez-Gordillo, J., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernandez- Leon, S., et al., (2014). Plastic debris in the open ocean. P. Natl Acad. Sci. USA. 111, 10239-10244.
[89] Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. Environ. Int. 102, 165-176.

separados por densidad, y esto suele ser un problema para separar los microplásticos del suelo[53]. Para obtener mayor eficiencia en la limpieza o separación de microplásticos y otros componentes del suelo como microbios, se suelen utilizar agentes para forzar la digestión orgánica (alcalina: (NaOH) y digestión ácida: (HNO3, H2SO4)). Sin embargo, si bien los componentes orgánicos fueron eliminados exitosamente, se ha encontrado que esto en ocasiones deriva en la descomposición o fragmentación aún más intensa de los materiales poliméricos[81]. Estos avances comprueban que la selección de un método efectivo y confiable para la separación de microplásticos del suelo no es para nada trivial ni sencilla. Con respecto a la identificación de plásticos puede ser física, es decir visual como se realizó en este trabajo, o química, para los casos en los que los tamaños de los plásticos escapan a las posibilidades de identificación visual. La identificación química se realiza mediante análisis espectral y espectrometría de masas. Según los trabajos publicados, la cuantificación de microplásticos en los suelos incluye conteo, pesaje, cálculo matemático y análisis instrumental[83_82_90].

Por otra parte, se viene planteando el problema de la contaminación del suelo causada por los desechos plásticos específicamente agrícolas, que por obvias razones son de mayor interés como aporte a este trabajo. Recientemente varios autores revisaron las posibles fuentes de polímeros en suelo[57-91_92]. Se ha determinado que una de las más importantes es el PEM[93]. El desarrollo de los materiales plásticos agrícolas en general, viene creciendo sostenidamente. La cantidad de nuevas tecnologías o materiales agrícolas con diferentes propiedades en el agro es una tendencia que va en aumento, en pos de responder a las demandas de nuevas y exigentes necesidades. Es ampliamente conocido que se recurre al agregado de diferentes aditivos a los polímeros agrícolas o copolímeros para conferirles nuevas propiedades como resistencia, flexibilidad, durabilidad[32]. Sin embargo, no son tantos los artículos destinados a conocer sobre las interacciones

[90] Corradini, F., Bartholomeus, H., Lwanga, E.H., Gertsen, H., Geissen, V., (2019ª). Predicting soil microplastic concentration using vis-NIR spectroscopy. Sci. Total Environ. 650, 922-932.
[91] Chae, Y., An, Y.J., (2018). Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: a review. Environ. Pollut. 240, 387-395.
[92] Hurley, R.R., Nizzetto, L., (2018). Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: knowledge gaps and possible risks. Curr. Opin. Environ. Sci. Health. 1, 6-11.
[93] Liu, E.K., He, W.Q., Yan, C.R., (2014). 'White revolution' to 'white pollution'- agricultural plastic film mulch in China. Environ. Res. Lett. 9, 1-3.

existentes entre agroquímicos y esta gran variedad de materiales poliméricos desarrollados, en un contexto mundial de crecimiento sostenido en el uso de plaguicidas. Salvo en algunos casos en donde precisamente, uno de los objetivos es incrementar la vida útil de estos polímeros, interviniendo sobre su capacidad para interactuar con moléculas orgánicas como los plaguicidas. Entre los trabajos más relevantes sobre este tema se encuentran los de Nerín[8-9]. En uno de estos se estudió la eficiencia en la extracción por tres métodos sobre diferentes plaguicidas organoclorados y organofosforados en polímeros agrícolas utilizados como cubiertas del suelo (mezcla de polietileno baja densidad (90% p/p) y copolimero de EVA (10% p/p)). Los principales resultados obtenidos indican que el porcentaje de recuperación de los plaguicidas rondó el 90%, pero esta eficiencia en la extracción de los plaguicidas fue notablemente menor cuando la concentración de plaguicida en el material polimérico era extremadamente baja. Además, se halló que los plaguicidas permanecen en la matriz polimérica incluso luego de cinco ciclos de reciclaje (lavado y pelletizado). La conclusión a la que arribaron los autores, fue que los plaguicidas no se degradan una vez que se encuentran absorbidos en la matriz plástica (1997)[8]. Otro trabajo con objetivos similares y desarrollado por el mismo equipo en el año 1999, llegó a la conclusión de que los polímeros agrícolas usados como coberturas de suelo podrían ser reciclados de manera segura, debido a que no se registró que hubiera migración de plaguicidas desde el polímero previamente fumigado, hacia las frutas y verduras. En otro trabajo[48] se ha estudiado la capacidad de sorción de tres polímeros agrícolas usados como coberturas para el suelo, con cuatro fumigantes (bromuro de metilo, cloropicrina, 1,3-dicloropropeno y bromuro de propargilo). Lo que se ha encontrado es que existe una sorción significativa de todos los fumigantes en todas las películas en el campo, y que la sorción es en gran medida reversible. Una segunda autora que se dedicó a investigar específicamente sobre la sorción de compuestos químicos en este tipo de polímeros (muy relevante para este estudio) fue Papiernik Sharon[10-11]. En uno de sus trabajos se determinó que las velocidades de sorción y desorción son rápidas, dado que la mayor parte del proceso ocurre durante los primeros minutos de contacto (1999). El otro artículo perteneciente a esta misma autora / grupo de investigación y publicado en el año 2011, demuestra que dos tipos de polímeros agrícolas son permeables a bromuro de metilo, y que cuando se incrementa el grosor de los polímeros, disminuye la tasa de transferencia de masa del fumigante, aunque no proporcionalmente.

Por otra parte, se ha demostrado en varios estudios que la degradación de los plásticos en los suelos es lenta y limitada, por lo cual estos polímeros persisten durante décadas[94-95]. También se encontró que los residuos de plásticos en los suelos pueden fragmentarse en piezas más pequeñas mediante diferentes mecanismos[37-96]. El transporte de microplásticos en suelos presenta mecanismos complejos. Inicialmente se abordó la idea de que los microplásticos en la superficie de los suelos pueden perderse por escorrentía superficial o viento[40]. Sin embargo, Zubris y Richards (2005)[97] encontraron evidencia de transporte de estos materiales hacia estratos más profundos. El suelo es un medio poroso con macroporos y mesoporos[5], lo que hace posible la migración de partículas pequeñas. Investigaciones recientes han detectado microplásticos tanto en la capa superficial del suelo como en zonas más profundas. Estos resultados indican que los microplásticos en suelos podrían moverse verticalmente. Algunos de los mecanismos posibles de este fenómeno de transporte podrían ser lixiviación o transporte vertical por arrastre mecánico dependiendo del tamaño de los fragmentos de polímeros[98]. Se piensa que para tamaños más grandes de fragmentos de polímeros, estos estarían siendo retenidos y acumulados en la zona superficial del suelo. Sin embargo, también se ha planteado que la actividad agrícola y procesos de bioturbación estarían posibilitando el movimiento vertical de piezas de polímeros más grandes, que no son capaces de lixiviar. Se ha demostrado que otro mecanismo por el cual estos materiales pueden desplazarse es a través de colémbolos[99-100-101] observaron que los microplásticos pueden adherirse a las

[94] Albertsson, A.C., (1980). The shape of the biodegradation curve for low and high density polyethenes in prolonged series of experiments. Eur. Polym. J. 7, 623-630.

[95]Arkatkar, A., Arutchelvi, J., Bhaduri, S., Uppara, P.V., Doble, M., (2009). Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia. Int. Biodeterior. Biodegrad. 1, 106-111.

[96] Briassoulis, D., Babou, E., Hiskakis, M., Kyrikou, I., (2015). Analysis of long-term degradation behaviour of polyethylene mulching films with pro-oxidants under real cultivation and soil burial conditions. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 4, 2584-2598.

[97] Zubris, K.A.V., Richards, B.K., (2005). Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. Environ. Pollut. 138, 201-211.

[98] Grayling, K.M., Young, S.D., Roberts, C.J., de Heer, M.I., Shirley, I.M., Sturrock, C.J., et al., (2018). The application of X-ray micro Computed Tomography imaging for tracing particle movement in soil. Geoderma 321, 8-14.

[99] Maaß, S., Daphi, D., Lehmann, A., Rillig, M.C., (2017). Transport of microplastics by two collembolan species. Environ. Pollut. 225, 456-459.

[100] Zhu, D., Chen, Q.L., An, X.L., Yang, X.R., Christie, P., Ke, X., et al., (2018b). Exposure of soil collembolans to microplastics perturbs their gut microbiota and alters their isotopic composition. Soil Biol. Biochem. 116, 302-310.

lombrices de tierra, actuando como un posible mecanismo de transporte y distribución. Huerta Langa[102] también demostró que la lombriz de tierra puede contribuir al movimiento de microplásticos en suelos, pero en este caso se atribuyó este mecanismo a la ingestión / excreción por lombrices. Además, la bioturbación por raíces de plantas (movimientos y expansión de las raíces, extracción de agua por las raíces) tiene un significativo impacto en el transporte de partículas del suelo[103]. Del mismo modo, el transporte de microplásticos podría verse influenciado por estos procesos. También diferentes tipos de actividad agrícola tales como arar provocará una inversión de la superficie del suelo y suelo subsuperficial[104]. La cosecha del rizoma como papas y zanahorias también puede facilitar el movimientotú descendente de estos polímeros. Aunque estas fuerzas externas generalmente tienen efectos auxiliares limitados en el transporte vertical de microplásticos. Por ejemplo, las prácticas convencionales de labranza afectan solo la capa superficial del suelo[103] (20-30cm). Por el contrario, la lixiviación tiene una facilitación más significativa para transporte vertical de microplásticos en suelos. Según lo informado por Cey et al.[105], los microplásticos con un diámetro promedio de 3.7mm podrían moverse hacia abajo a más de 70cm de profundidad a través de la lixiviación. Un requisito esencial para la lixiviación descendente de microplásticos es que sus tamaños deben ser que el diámetro de los poros del suelo, por lo tanto, es más probable que suceda la lixiviación de microplásticos en suelos más porosos. Se ha demostrado experimentalmente que la textura del suelo afecta directamente este proceso[106_104_107]. Además, varios estudios han demostrado que la rugosidad de la superficie, la materia orgánica y la condición hidrodinámica pueden

[101] Rillig, M.C., Ziersch, L., Hempel, S., (2017b). Microplastic transport in soil by earthworms. Sci. Rep. 7, 1362.
[102] Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salanki, T., van der Ploeg, M., et al., (2017a). Incorporation of microplastics from litter into burrows of Lumbricus terrestris. Environ. Pollut. 220, 523-531.
[103] Gabet, E.J., Reichman, O.J., Seabloom, E.W., (2003). The effects of bioturbation on soil processes and sediment transport. Annu. Rev. Earth Planet Sci. 31, 249-273.
[104] Rillig, M.C., Ingraffia, R., de Souza Machado, A.A., (2017a). Microplastic incorporation into soil in agroecosystems. Front. Plant Sci. 8, 1805.
[105]Cey, E.E., Rudolph, D.L., Passmore, J., (2009). Influence of macroporosity on preferential solute and colloid transport in unsaturated field soils. J. Contam. Hydrol. 107, 45-57.
[106] Bradford, S.A., Yates, S.R., Bettahar, M., Simunek, J., (2002). Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. Water Resour. Res.Vol 38, Pág.63-1.
[107] Rahmatpour, S., Mosaddeghi, M.R., Shirvani, M., Simunek, J., (2018). Transport of silver nanoparticles in intact columns of calcareous soils: the role of flow conditions and soil texture. Geoderma 322, 89-100.

afectar el transporte y la retención de microplásticos en arenas[108-109-110-111]. Comparado con arenas, el suelo es un medio más complejo y heterogéneo. En este sentido, existen muchas preguntas sin responder. Por ejemplo no está claro cómo las propiedades fisicoquímicas de los suelos afectan el transporte y la retención de microplásticos. Actualmente, ningún estudio ha podido explicar si la forma de los microplásticos tiene alguna influencia sobre su migración en suelo. Después de ingresar al suelo, los microplásticos pueden experimentar muchos procesos, tales como adhesión, desprendimiento, sedimentación o incorporación en agregados del suelo[104-100], que pueden restringir el movimiento de microplásticos. Los procesos de migración y retención de microplásticos en suelos son claramente muy complejos, por lo tanto es necesario profundizar la investigación mediante técnicas que combinen experimentos de columna junto con la aplicación de modelos matemáticos y tecnologías basadas en análisis de imágenes microscópicas[59].

Como último eje de revisión bibliográfica se consideró a los posibles efectos ambientales o ecológicos que los microplásticos pueden generar en estos ecosistemas, incluyendo su posibilidad de trasportar contaminantes. Nizzetto y otros[40] estimaron que ingresan anualmente más de 700.000 toneladas de microplásticos en el suelo en Europa y América del Norte, siendo un valor que supera a la carga global de microplásticos en aguas oceánicas superficiales (93.000 – 236.000 toneladas). Una vez que ingresan a estos sistemas tan complejos y heterogéneos como los suelos, los MPs experimentan diferentes condiciones ambientales causando diversos riesgos ecológicos[112-91]. En particular, se viene planteando en algunos trabajos la capacidad de los microplásticos para actuar como vectores de toxinas tales como metales pesados, contaminantes orgánicos hidrofóbicos y productos farmacéuticos entre otros[6-7-49-50]. Debido a sus tamaños pequeños, en el orden

[108] Pelley, A.J., Tufenkji, N., (2008). Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media. J. Colloid Interface Sci. 321, 74-83.
[109] Majumdar, U., Alexander, T., Waskar, M., Dagaonkar, M.V., (2014). Effect of biofilm on colloid attachment in saturated porous media. Water Sci. Technol. 70, 241-248.
[110] Treumann, S., Torkzaban, S., Bradford, S.A., Visalakshan, R.M., Page, D., (2014). An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies. J. Contam. Hydrol. 164, 219-229.
[111] Mitzel, M.R., Sand, S., Whalen, J.K., Tufenkji, N., (2016). Hydrophobicity of biofilm coatings influences the transport dynamics of polystyrene nanoparticles in biofilm-coated sand. Water Res. 92, 113-120.
[112] He, D.F., Luo, Y.M., Lu, S.B., Liu, M.T., Song, Y., Lei, L.L., (2018). Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. Trac. Trends Anal. Chem. Vol: 109, Pág.163-172.

de las algas o algunos minerales, MPs pueden ser ingeridos por organismos de diferentes niveles tróficos y acumularse en las redes alimentarias[45-46]. Se ha demostrado además que algunos organismos, como las lombrices terrestres, pueden trasladar estas partículas desde áreas superficiales del suelo hasta estratos más profundos, mediante su excreción en las madrigueras y contribuyendo a la dispersión y mayor fragmentación de los polímeros, poniéndolos al alcance de otros microorganismos[46-47]. Incluso, en algunos trabajos se encontró que luego de la ingestión, los compuestos tóxicos contenidos en el polímero, pueden transferirse a los organismos[113-114-115], causando efectos negativos sobre ellos[116-117].

Por todo lo que se viene enunciando y citando, se puede afirmar que resulta sumamente relevante obtener mayores conocimientos sobre estos sistemas y los procesos que allí ocurren. Como último autor relevante analizado para esta tesis, se quiere mencionar a Steinmetz, que en el 2016 publicó un trabajo con una perspectiva verdaderamente interesante y más integradora, desde el punto de vista ambiental o ecológico. Allí se pone en juego los beneficios a corto plazo brindados por los materiales poliméricos agrícolas, en contraste con los impactos ambientales a mediano y largo plazo. Si se tuvieran en cuenta los costos ambientales ocasionados, el deterioro de los servicios ecosistémicos que brindan los suelos y su pérdida de biodiversidad, probablemente se concluiría que son más los costos que los beneficios consecuentes de recurrir a este tipo de desarrollo y prácticas productivas. Entre la larga lista de posibles efectos que plantea este autor se encuentran: probables efectos sobre el contenido de materia orgánica del suelo, alteraciones en la biocenosis del suelo, cambios en la capacidad del suelo para retener e interactuar con las moléculas de agua, pudiendo impactar además sobre la estructura del suelo. Los principales efectos adversos pueden provenir no sólo de los materiales

[113] Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R.U., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Bjorn, A., et al. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. Philos. T. R. Soc. Vol. 364, Pág.2027-2045.

[114] Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., (2014). Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. Environ. Pollut. Vol. 185, Pág.16-23.

[115] Koelmans, A.A., Besseling, E., Foekema, E.M., (2014). Leaching of plastic additives to marine organisms. Environ. Pollut. Vol. 187, Pág: 49-54.

[116] Lusher, A.L., Welden, N.A., Sobral, P., Cole, M., (2017). Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. Anal. Methods. 9, Pág: 1346-1360.

[117] Lo, H.K.A., Chan, K.Y.K., (2018). Negative effects of microplastic exposure on growth and development of Crepidula onyx. Environ. Pollut. Vol. 233, Pág. 588-595.

poliméricos y su capacidad de interactuar con agroquímicos, sino además por su contenido de aditivos. Una de las concusiones más relevantes de este trabajo es que si se consideran los costos de reciclar estos materiales, y un análisis de ciclo de vida completo, se probaría que no es económicamente beneficioso seguir utilizando estas tecnologías. Pero se deben incluir estudios a largo plazo y que sean holísticos, en lugar de ponderar únicamente los beneficios económicos inmediatos que estos materiales poliméricos proporcionan.

En conclusión, se puede decir que el estado actual de conocimiento sobre el comportamiento y los posibles impactos de los polímeros residuales en ecosistemas terrestres aún es muy poco e impreciso. Debido a la gran complejidad y heterogeneidad del suelo como sistema, la identificación y determinación de microplásticos es un verdadero desafío para los investigadores. En consecuencia, no existe aun disponible un método estándar, eficiente, rápido y de bajo costo para la detección y análisis de MPs en suelo.

El más reciente artículo publicado sobre el tema[58] se plantea que dada la ausencia de reportes sobre la concentración de MPs en suelo, (porque son pocos aun y porque los resultados no son comparables por las diferentes metodologías utilizadas), la comprensión del estado actual sobre el tema es limitada. Debido a la falta de datos cuantitativos de concentraciones ambientales, es difícil evaluar los riesgos ecológicos de los MPs en el suelo. Además, varios estudios han resumido las posibles fuentes de MPs en suelos[80-90], pero la contribución de cada una y el flujo total de microplásticos sigue siendo desconocido. Por lo tanto, queda pendiente evaluar científicamente los efectos de los MPs en el suelo comprendiendo con claridad los procesos en los que intervienen estos materiales.

## 1.4. Área de Estudio

En varias provincias de la Argentina (Santa Fe, Córdoba, Buenos Aires, La Pampa, entre otras), las áreas productivas ubicadas en las márgenes de las grandes ciudades, presentan un rol fundamental en el abastecimiento alimentario de las ciudades cercanas. Una parte

experimental del relevamiento en campo de este trabajo se desarrolló sobre una zona de producción hortícola, perteneciente al Partido de Moreno, uno de los catorce partidos que conforman el Cinturón Verde del Gran Buenos Aires (Figura 1-11), que se caracteriza precisamente por contar con áreas productivas relativamente importantes, en referencia al área cultivada sobre el área total del Partido.

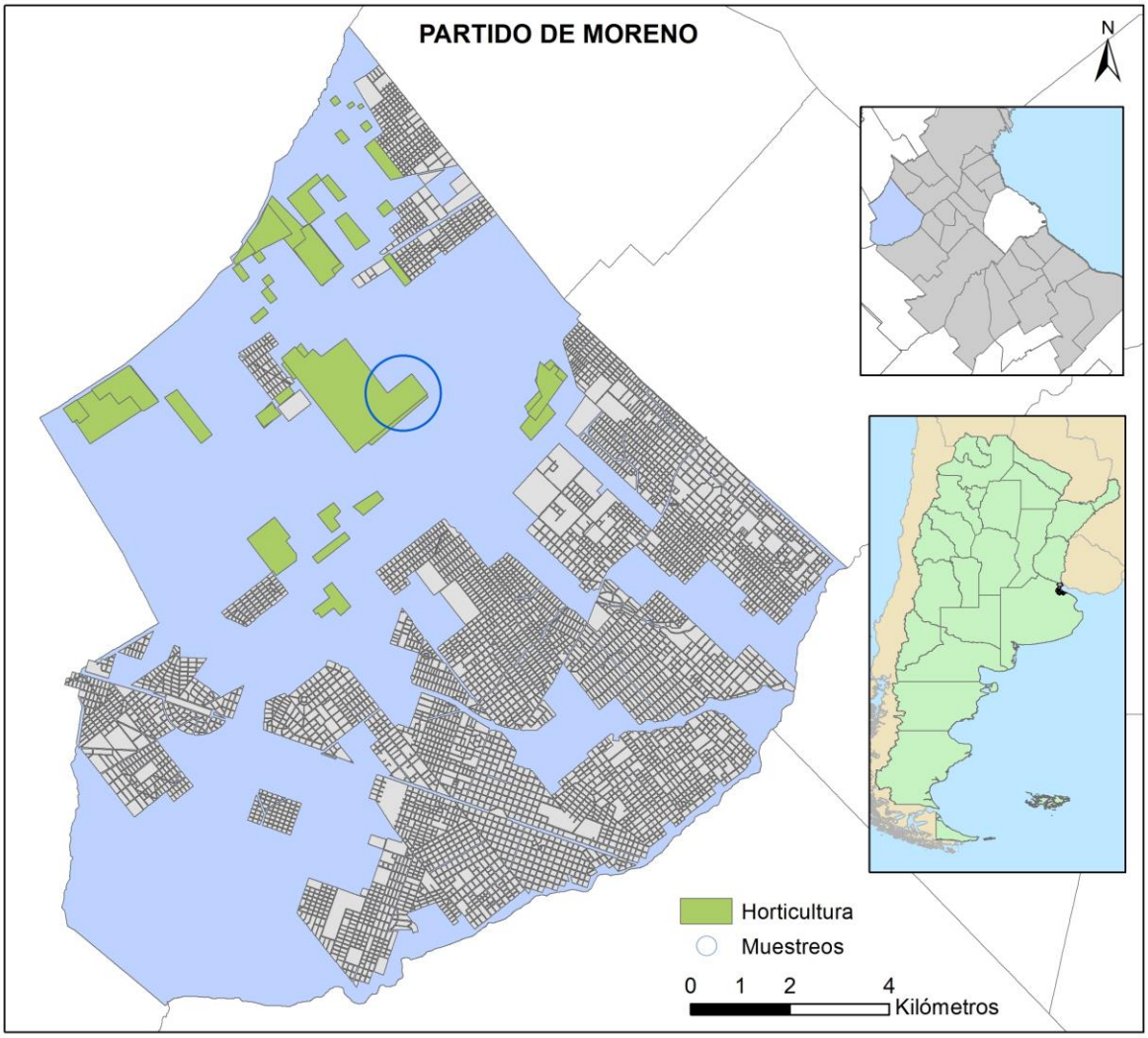



**Figura 1-11:** Ubicación geográfica del área de estudio y de los predios muestreados.

La figura 1-11 muestra por un lado la ubicación geográfica del Partido de Moreno dentro del territorio nacional argentino, la provincia de Buenos Aires, y la Región Metropolitana de Buenos Aires (RMBA). Y luego, en el mapa central de la imagen se representó al partido de Moreno dentro del cual, a su vez, se identificó la zona destinada a la

producción hortícola, y también el área en donde se llevaron adelante los muestreos correspondientes a huertas reales, de este trabajo. Allí existen sólo pequeños o medianos productores, y los campos no superan las 10 ha.

La segunda parte del relevamiento en campo se llevó adelante en invernaderos de la Estación Experimental del INTA San Pedro.

Debido a la gran aptitud productiva de los suelos pampeanos argentinos, y a las favorables condiciones climáticas y ambientales en general, como por ejemplo la disponibilidad de agua, la Argentina tiene a la producción agrícola ganadera entre sus actividades más importantes, en términos de la cantidad de insumos exportados y recursos utilizados. Como consecuencia de la implementación de los modelos agrícolas modernos (fundamentalmente el modelo agroindustrial y a excepción de las producciones agroecológicas y orgánicas) y mixtos, también es esta actividad una de las principales causas de deterioro y degradación del recurso suelo y de los sistemas productivos en general, como consecuencia de las alteraciones en los ciclos biogeoquímicos[118].

La agricultura argentina comprende desde cultivos extensivos con un alto grado de desarrollo tecnológico (soja, trigo, maíz) hasta la producción de hortalizas y frutas en invernaderos, pequeñas producciones y huertos con bajo nivel de mecanización, desarrollo tecnológico, que a su vez son altamente dependientes de la mano de obra[119]. En el caso particular de la ciudad de Buenos Aires, la horticultura periurbana se encuentra localizada en el segundo cordón del Gran Buenos Aires (GBA), siendo el principal proveedor de frutas y verduras tanto de la ciudad (CABA) como de la Región Metropolitana de Buenos Aires. Estos sistemas productivos se caracterizan por poseer un bajo nivel de mecanización y alto grado de mano de obra, en muchos casos de tipo familiar. Además, se organizan en pequeñas producciones, menores en general a 5ha, y

[118] Pengue, W. (2017). El vaciamiento de las Pampas. La exportación de nutrientes y el final del granero del mundo. Cap.: 1. Pág.: 26-28.

[119] Cabrini, S. y Calcaterra, C. (2009). Sistemas de Producción en el partido de Pergamino. Valoración económica del impacto sobre la capacidad productiva de los suelos. Estación experimental Pergamino. ISSN: 1851 – 6955. N° 12.

se recurre a un intenso uso de agroquímicos, principalmente plaguicidas. Así como también es ampliamente utilizada la tecnología de plásticos agrícolas mayormente conformada por PE de invernaderos, PE de mulching, películas plásticas de túnel de cultivos, mangueras de riego, guías de cultivos y envases de agroquímicos. En función de estas características, se entiende que la categoría más apropiada para clasificar a las huertas estudiadas en esta investigación, es la de modelos productivos mixtos.

### 1.4.1. El suelo en la zona de estudio

La Ecorregión Pampa comprende una extensa planicie de 398.966 km$^2$, ubicada en el centro Este de la República Argentina[120]. Dentro de esta llanura, el Partido de Moreno se inserta en la Pampa Ondulada que se caracteriza por las lomadas y desniveles en los terrenos a causa de la erosión fluvial. La pampa ondulada constituye el área de mayor actividad agrícola de la Región Pampeana[24]. Ello se debe a que este complejo sistémico dentro de la Ecorregión Pampa, es el que presenta optimas condiciones entre tipo de suelo, clima y disponibilidad de agua[119].

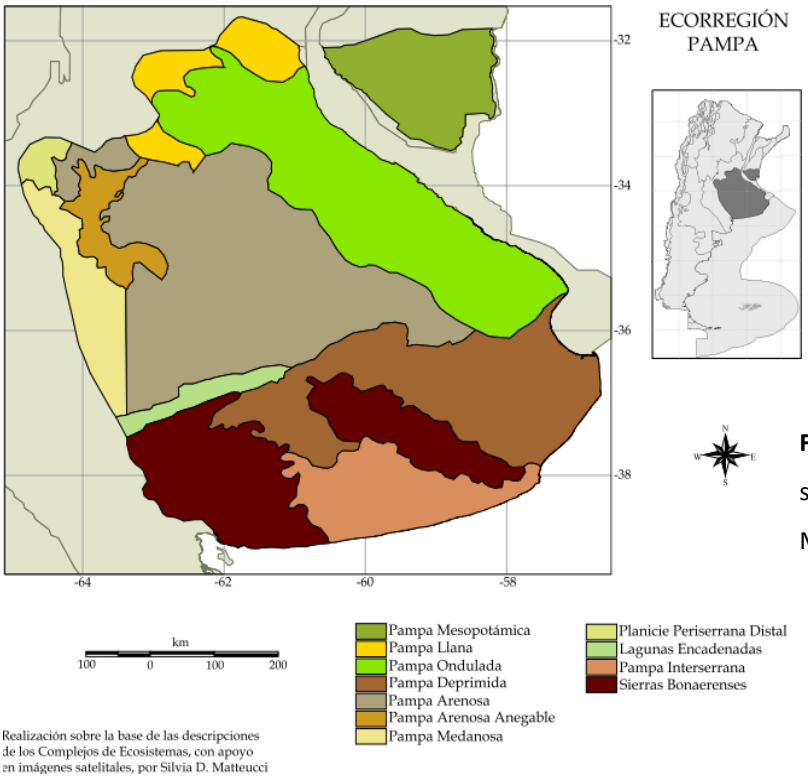



**Figura 1-12:** La Región Pampeana y sus complejos sistémicos. Fuente: Morello et all, 2012.

[120] Morello, J., Matteucci, S., Rodríguez, A. y Silva, M. Ecorregiones y complejos ecosistémicos argentinos. Cap. 12. Pág.: 391-413.

A partir de numerosos estudios se sabe que existen diversos materiales originarios en esta región, pero la importante fertilidad que caracteriza a esos suelos ha sido otorgada por un sedimento eólico de edad cuaternaria, que se extiende a lo largo de toda la llanura chacopampeana, y que ha sido trasladado desde el centro sur de la Patagonia por vientos de la dirección sudoeste-noreste. Este sedimento fue denominado "Loess Pampeano" precisamente por su similitud con materiales loessicos de otras partes del mundo[10]. El Loess es una roca sedimentaria clástica. En su constitución existen partículas del tamaño arcilla, limo y arena fina. Desde el punto de vista mineralógico presenta cuarzos, feldespatos, vidrio volcánico y fragmentos de andesita. Se trata entonces de un suelo con elevado nivel de fertilidad natural debido a la riqueza de minerales meteorizables, con apreciable contenido de calcio, potasio, fósforo y microelementos y presencia de materiales amorfos de origen volcánico que aumentan su capacidad de intercambio de cationes[10]. El loess se encuentra en unas pocas áreas del mundo. En la Región pampeana, en las planicies de USA, en la región de Ucrania y en las planicies de China[121]. Sin embargo, hay que destacar que en la región Pampeana son de particular importancia debido a que además de la fertilidad que otorga al suelo este material originario sedimentario, se combina con otros factores favorables como buen clima y disponibilidad de agua, como no ocurre en otras regiones del mundo. Por ejemplo, para el caso de las planicies estadounidenses, se encuentran limitaciones para el desarrollo agrícola prácticamente durante medio año, debido a las bajas temperaturas y presencia de nieve y heladas durante los meses de Diciembre a Marzo, que suele extenderse hasta Abril o Mayo. Para el caso de China, que no presenta limitaciones con respecto al clima, si las tiene en cuanto a la disponibilidad de agua.

Con respecto al relieve, en las grandes llanuras como esta, unos pocos centímetros de diferencia topográfica entre sitios muy cercanos pueden dar origen a suelos muy distintos aunque contengan el mismo material originario y el mismo clima. Este hecho se encuentra vinculado a la distribución de las precipitaciones[10]. En términos generales se podría decir que el relieve es ondulado y está bien drenado por arroyos y cursos bien definidos. Las pendientes en general no alcanzan al 2% aunque hay sectores en los que

[121] Sitio oficial USDA. (Departamento de Agricultura de Estados Unidos de América. nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/use/?cid=nrcs142p2_054013

llegan hasta el 5%. Estos gradientes y la longitud de las pendientes producen en esta región susceptibilidad a la erosión hídrica[10]. Sus suelos son profundos, neutros, bien desarrollados, con secuencia de horizontes A, B, C claramente diferenciados. El horizonte superior, si no está erosionado alcanza 25cm de profundidad, tiene textura franco-limosa y estructura granular; está bien provisto de materia orgánica y tiene alta capacidad de intercambio. El horizonte B tiene alrededor de 60cm de potencia pero alcanza en algunas series, a más de 80cm; tiene textura franco-limosa y está estructurado en prismas fuertes[25]. En cuanto a la clasificación taxonómica, los suelos de mayor fertilidad (y por lo tanto los más aptos para la actividad agrícola) son aquellos correspondientes a la categoría u Orden de Molisoles. Los Molisoles presentan sus horizontes bien desarrollados[16], con una importante cobertura de materia orgánica. Son suelos oscuros desarrollados a partir de sedimentos minerales en clima templado húmedo. La incorporación sistemática de residuos vegetales y su mezcla con los minerales determina un proceso de melanización que derivan en una serie de características tales como: una estructura granular moderada y fuerte que facilita el movimiento del agua y del aire, la dominancia del catión calcio en el complejo de intercambio catiónico, que favorece la floculación de los coloides, la dominancia de arcillas y la moderada o elevada capacidad de intercambio[10]. Específicamente, la clasificación taxonómica del suelo de estudio es la siguiente[122]:

**Figura 1-13:** Clasificación taxonómica del suelo en la zona de estudio. Fuente: Panigatti, J. L. 200 años 200 suelos.

El clima puede clasificarse como templado cálido o templado oceánico, con lluvias durante todo el año, más intensas durante la primavera y el verano, escasas en invierno y

[122] Panigatti, J. L. 200 años 200 suelos. Suelos de la provincia de Buenos Aires. Pampa Ondulada. Pág. 56. INTA. Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca de la Argentina.

sin estación seca marcada[123]. Este clima adecuado para la producción, presenta un efecto moderador ejercido por las grandes masas de agua de los ríos de la cuenca del Plata, y la forma peninsular de Argentina, produciéndose veranos más frescos e inviernos menos rigurosos que en regiones de similar latitud de otras partes del mundo. Las precipitaciones decrecen de NE a SO y la temperatura media anual de la parte norte es de 18°C. Sumado a ello, el área de estudio también cuenta con buena disponibilidad hídrica. Todos estos factores combinados hacen que el suelo estudiado sea uno de los más relevantes en todo el mundo, en términos de su productividad y aptitud para el desarrollo agrícola[25].

En la Figura 1-14 se muestra la distribución global de los doce órdenes de suelos definidos internacionalmente, en donde se puede apreciar la ubicación de las grandes regiones con los mejores suelos agrícolas (Molisoles) representados con color verde.

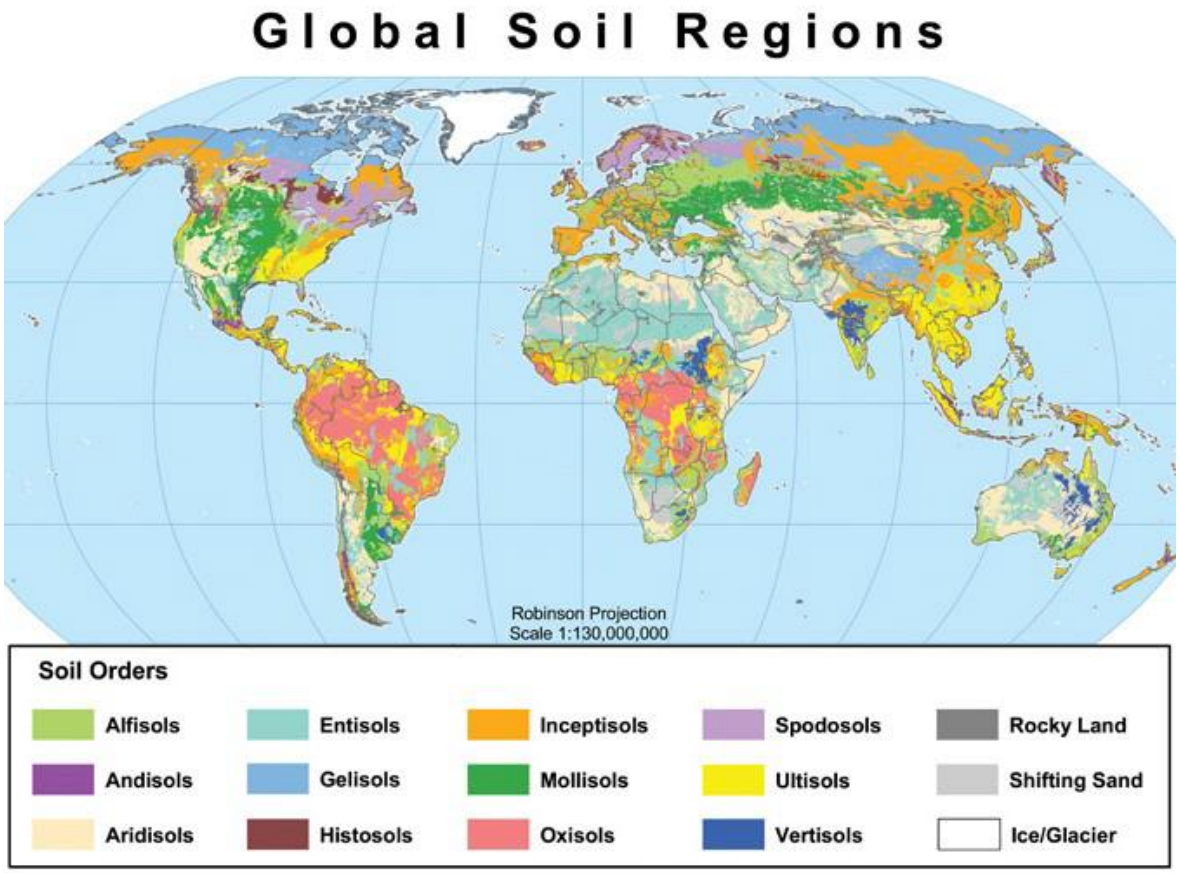



**Figura 1-14:** Distribución global de órdenes dominantes del suelo. Fuente: Departamento de Agricultura de los Estados Unidos.

[123] Matteucci, S., Morello, J., Buzai, G., Baxendale, C., Silva, M., Mendoza, N., Pengue, W. y Rodríguez, A. Crecimiento urbano y sus consecuencias sobre el entorno rural. El caso de la Ecorregión pampeana. Capítulo7. Pág. 187.

## 1.5. Sistema de estudio

En términos generales el sistema de estudio está conformado por seis plaguicidas determinados: clorotalonil, enduslfán, clorpirifos, procimidone, deltametrina y trifluralina; dos tipos específicos de plásticos agrícolas: PE de Invernaderos (PEI) y PE de mulching (PEM), el suelo productivo pampeano y el aire. Ahora bien, dado que se han desarrollado diferentes ensayos de laboratorio y experiencias de muetreos en campo, con el objetivo de responder las interrogantes de investigación planteadas inicialmente, es posible caracterizar o acotar una suerte de sub-sistemas de estudio que responden a cada objetivo, pero que a su vez se enmarcan dentro de este sistema más general.

Por ejemplo, para evaluar el grado de incorporación de fragmentos de PEMR en el suelo productivo, el sub-sistema de estudio fue concretamente una serie de 7 huertas del Partido de Moreno cuyas dimensiones promedio fueron 84m x 31m (ver sección 4.2.1 de resultados) y en donde las variables de medición fueron la cantidad, el tamaño y la distribución de fragmentos de PEMR presente en las huertas. Por otra parte, para investigar la distribución de plaguicidas durante aplicaciones reales se tomaron algunas huertas coincidentes con las anteriores (correspondientes al productor A), sumando algunas experiencias de medición en la estación experimental del INTA, San Pedro. Nuevamente aquí los sub-sistemas fueron huertas, en lo que respecta a la unidad espacial de estudio. Pero en estas experiencias se consideró por un lado la producción en invernaderos, y por otro, producciones en cultivos a campo abierto con mulching. Y a su vez, el foco de interés estuvo dirigido a estudiar las relaciones existentes entre el suelo productivo, los plaguicidas y los dos materiales plásticos de interés. Para finalizar, en todos los casos en los que se trata de ensayos de laboratorio, los dos sub-sistemas de estudio fueron claramente el PEI y el PEM, sometidos a diferentes condiciones ambientales y en contacto con distintos productos químicos para poder evaluar su comportamiento.

### 1.5.1. Polietileno de Invernadero (PEI)

Como es sabido, un invernadero es una construcción que permite optimizar el control de las condiciones climáticas y de cultivo en que se desarrolla la explotación agrícola. La estructura consiste en un habitáculo cuyas paredes y cubiertas están hechas de materiales plásticos que filtran la radiación solar que entra y sale de él, y lo aíslan del exterior. El efecto invernadero consiste en que la cubierta de film plástica permite el paso de la radiación emitida por el sol, que es responsable del calentamiento dentro invernadero e impide la salida de la radiación emitida por el suelo, que es la responsable del enfriamiento. En general los invernaderos protegen a las plantas de condiciones meteorológicas adversas como granizo, lluvia, viento, heladas, y permiten a los agricultores obtener más y mejores cosechas, así como también, cultivar en épocas y en zonas en las que años atrás no era posible.

La utilización de películas plásticas a base de PE como coberturas de invernaderos se ha extendido masivamente en el mundo debido a su excelente desempeño. Los materiales plásticos presentan atractivas características ya que son versátiles, duraderos y resistentes, de bajo costo, livianos y con buenas propiedades mecánicas. Permiten además la incorporación de aditivos que mejoran propiedades tales como resistencia a la radiación ultravioleta (UV), efecto térmico, difusión de la luz, entre otras.

Los invernaderos se han extendido por muchas zonas del mundo, siendo la función principal que cumplen las cubiertas plásticas diferente, según las características del medio en que se encuentran. En Argentina, en el año 2014, el área cubierta por invernaderos, principalmente cultivo de hortalizas corresponde a 5538 hectáreas[124].

[124] Carrera de especialización en tecnología de los materiales plásticos. INTI. Plásticos. 2014.

**Figura 1.15:** Imágenes de invernaderos de la zona de estudio

### 1.5.2. Polietileno de Mulching (PEM)

El PEM es una lámina plástica translúcida u opaca que se coloca sobre el suelo productivo a modo de cubierta superficial en los lomos de cultivos. El uso de esta tecnología presenta varias ventajas frente a la producción de un mismo cultivo sin presencia de esta lámina. Dichas ventajas son: conserva y eleva la temperatura del suelo, lo que favorece el crecimiento del cultivo. Contribuye a conservar la estructura del suelo frente a su exposición a factores climáticos como lluvias y tormentas. También actúa como herbicida natural, impidiendo o dificultando el crecimiento de otras especies diferentes al cultivo debajo de la cobertura, sobre todo para aquellas que por su color impiden el paso de la luz. Además, contribuye a conservar el agua y la humedad del suelo reduciendo la evaporación, y por último promueve el fenómeno conocido como solarización: desinfección del suelo por calentamiento.

**Figura 1-16:** Huertas de estudio. Cultivo de frutillas con cobertura de PE de mulching sobre los lomos. En las dos últimas imágenes se aplicó además el sistema de túneles con PE cristal.

La aplicación de mulching permite entonces incrementar el tamaño y la salubridad de los cultivos, evita el contacto del fruto con agentes patógenos del suelo, lo que se traduce en una mejora en el rendimiento y la calidad de los productos, así como también reduce el uso de plaguicidas.

Como parte del desarrollo tecnológico en la plasticultura, para el armado y uso de mulching o acolchados en determinados cultivos, se pueden utilizar varios tipos de film de PE, que se han desarrollado con diferentes objetivos, y por cual, cada tipo presenta

distintas propiedades. En la siguiente tabla de presenta un resumen de los principales tipos de film utilizados y sus respectivas propiedades.

| Tipo de PEM | Principales características |
|---|---|
| Transparente | Aumenta la T del suelo durante el día. Acelerando el crecimiento del cultivo y la cosecha. Mejor uso del agua |
| Negro | Impide el crecimiento de las mal llamadas malezas. Mejor uso del agua. |
| Térmico Opaco | Retiene el calor durante la noche. Impide el crecimiento de malas hierbas. Mejor uso del agua. |
| Blanco y Negro | Impide el crecimiento de las mal llamadas malezas. Refleja la luz sobre la planta Mejor uso del agua. |

**Tabla 1-4:** Tipos de PE para coberturas de mulching agrícola, y sus principales características.
Fuente: INTI Plásticos. Maestría en Tecnologías de los materiales plásticos.

Estas películas son elegidas debido a su bajo costo y su fácil mecanización. Es el material más utilizado a nivel mundial. Algunas de sus características son su flexibilidad, su impermeabilidad al agua y su resistencia o durabilidad en el tiempo, por ejemplo frente a ataques de microorganismos. El espesor de estas películas de PE se encuentra entre los 10 μm y 70 μm. En cuanto al tipo de PE puede ser: PEBDL (polietileno de baja densidad lineal), PEBD/PEBDL (polietileno de baja densidad/polietileno de baja densidad lineal), PE+EVA (polietileno tricapa extrudado con copolimero de etileno/acetato de vinilo.

En este trabajo, el tipo de film de PEM estudiado corresponde al negro, cuyo espesor de la película es igual a 25 μm.

En la Figura 1.16 se puede apreciar que además del PEM negro, en las huertas de estudio también se utilizó en algunos casos PE cristal para túneles, que protegen al cultivo de las heladas, y también regulan la temperatura interna del túnel promoviendo un crecimiento más rápido del cultivo.

### 1.5.3. Polietileno de Mulching residual (PEMR)

En contrapartida a los beneficios otorgados por el uso de coberturas plásticas como mulching, se debe destacar que también introducen efectos negativos que no están siendo considerados. Probablemente el mayor problema vinculado al uso de PEM tiene que ver con su eliminación o gestión como residuo, luego de finalizada su vida útil. Realmente no existe en la actualidad algún tipo de sistema o mecanismo para tratar o disponer estos residuos, de manera que en la práctica productiva, lo que se ha observado es que en la gran mayoría de las zonas del conurbano bonaerense la situación habitual es acopiar o acumular estas pilas de residuos plásticos en las áreas de borde de los campos cultivado. En ciertas ocasiones, estos residuos son incinerados, lo que tampoco representa una solución que no genere impactos negativos. En el caso de la incineración, poco se sabe sobre los productos en los que se puedan transformar las moléculas de plaguicidas contenidas en las matrices plásticas, dispersándose por el aire, y por ende contaminándolo. En el caso del acopio, se debe recordar que se trata de materiales que no son degradables, o al menos persisten durante muchos años en el ambiente, interviniendo en los procesos de intercambio con los plaguicidas y con los demás subsistemas con los que se encuentran en continuo contacto (suelo, agua, aire).

**Figura 1-17:** Residuos de mulching (PEMR) acopiados en las huertas de estudio.

## 1.6. Interacciones entre plaguicidas, plásticos agrícolas, suelo y aire

Conociendo las tendencias actuales de crecimiento tanto en el uso de plaguicidas como de diferentes plásticos agrícolas, no se puede ser ajeno a las transformaciones e impactos que ello genera sobre los sistemas productivos. Como se puede apreciar en las Figuras: 1-17 y 1-18, la cantidad y variedad de residuos plásticos agrícolas en el sistema de estudio no es despreciable. Entre los residuos plásticos agrícolas más comunes se pueden nombrar PEI, PEM, envases de agroquímicos, mangueras de riego, guías de cultivos, PE cristal para túneles, etc. Estos residuos con plaguicidas forman parte de un sistema complejo de continuo intercambio con el suelo, el aire y el agua, donde además intervienen variables como radiación solar y diferentes rangos de temperatura que seguramente cumplen un rol importante en los procesos de transformación, intercambio y movilidad de estos compuestos. Si además se considera que la degradación de los materiales plásticos en condiciones ambientales es muy lenta[35-36-37], es necesario considerar que dicha situación no es temporaria o transitoria, dando lugar a verdaderos neo ecosistemas de los que poco se sabe sobre su evolución o dinámica.

**Figura 1-18:** Residuos plásticos agrícolas de diferentes tipos. Mangueras de riego, mulching, invernaderos

Existe un alto grado de desconocimiento sobre el comportamiento de estos polímeros en contacto con plaguicidas, su dinámica y evolución[125]. No está claro, por ejemplo, si los plásticos tienen la capacidad de actuar como reservorio de moléculas de plaguicidas y acumularlas en su fase porosa, o si son permeables a estos productos dejando, o incluso promoviendo la migración de plaguicidas hacia el suelo y otros entornos como el aire o el agua. Tampoco se sabe sobre la estabilidad de los plaguicidas cuando están sorbidos en estos polímeros. Se ha demostrado que actividades como la agricultura mediante el arado y otras técnicas de remoción del suelo, puede contribuir al desplazamiento de fragmentos de polímeros hacia suelo sub-superficial[103]. Publicaciones recientes han demostrado que los microplásticos pueden ser trasportados verticalmente por el suelo desde la superficie hacia áreas más profundas mediante diferentes mecanismos. Uno de ellos es por

[125] Whang Jiao. 2019. Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. Science of the total environmet.

lixiviación a través de los poros del suelo[97]; también se demostró que los microplásticos pueden quedar adheridos a las lombrices, conformando otro posible colectivo para el trasporte de esos materiales[103]. Otro mecanismo estudiado fue la ingesta y excreción de lombrices[46]. En este escenario se abre un paragua importante de preguntas si se considera que además del material polimérico, esta ingesta de microplástico por parte de organismos vivos podría estar acompañada de compuestos tóxicos como los plaguicidas. Queda claro que es necesario producir conocimiento para comprender los procesos involucrados en estos neo-agroecosistemas. Y que este tema se encuentra en un estadío inicial de investigación.

En este escenario tan complejo y aún poco estudiado surgen numerosas preguntas que constituyen el núcleo de esta investigación. Algunas de estas preguntas son: ¿Cuánto plaguicida llega a los materiales plásticos mientras son aplicados? ¿Qué ocurre con los plaguicidas cuando entran en contacto con estas matrices plásticas? ¿Estos polímeros tienen la capacidad de permear o permitir la migración de las moléculas hacia otros ámbitos como el suelo, el aire o el agua? ¿Pueden los plaguicidas en estas condiciones experimentar procesos de volatilización y pasar a la atmósfera? ¿Qué capacidad tienen los plásticos para retener o sorber a los plaguicidas? ¿Cómo se comportan los plaguicidas en contacto con estas matrices considerando además su exposición a factores ambientales como radiación solar y diferentes temperaturas? ¿Cómo se afectan los procesos de degradación de los plaguicidas frente a factores de presión química o fotoquímica? Cuando los plaguicidas se encuentran sorbidos en el material polimérico ¿Son más o menos estables que cuando no lo están?

En resumen, se considera que tanto la distribución de los plaguicidas en los ámbitos de fumigación, como su dinámica ambiental una vez aplicados y en contacto con los materiales plásticos agrícolas, constituyen un problema que debe ser abordado en profundidad. Entendiendo en este trabajo por dinámica ambiental al conjunto de procesos y reacciones involucrados entre los plaguicidas, el plástico agrícola, el suelo, y el aire. Además de estudiar sobre la dinámica del sistema plaguicidas/plásticos, también se indagó acerca de la cantidad de PEMR que se incorpora al suelo.

Seguidamente se presenta un resumen esquemático del sistema de estudio, en donde se representaron las principales preguntas de investigación.

**Figura 1-19:** Resumen esquemático de las principales preguntas de investigación.

# ~~ OBJETIVOS ~~

# 2. OBJETIVOS

## Objetivo General

Este trabajo tiene como objetivo general estudiar las interacciones entre dos tipos de polímeros agrícolas, algunos plaguicidas, el suelo productivo y el aire; así como también conocer acerca de algunas propiedades de estos polímeros frente al contacto con plaguicidas y suelo. Para ello se propone, en primer lugar investigar la distribución ambiental de plaguicidas entre el suelo, los cultivos, los materiales poliméricos, y en ocasiones el aire, durante el proceso de aplicación de plaguicidas. También, se medirá el fenómeno de incorporación de PEMR en el suelo productivo; y por último, se evaluarán diferentes propiedades del PEI y del PEM, tales como: su capacidad de ser permeables frente a las moléculas de plaguicidas, su capacidad para sorber estas moléculas, su capacidad para influir sobre la estabilidad de los plaguicidas y su capacidad de retener y/o acumular plaguicidas.

## Objetivos Específicos:

● Determinar qué porcentaje relativo de plaguicidas llega al PEI, durante la etapa de aplicación de plaguicidas, en huertas periurbanas bonaerenses.

● Para el caso de la fracción de plaguicidas que llega al PEI, estudiar su distribución interna, considerando las diferentes paredes y el techo del invernáculo.

● Determinar qué fracción de plaguicidas llega al PEM, respecto del total aplicado, en sistemas de producción hortícola con coberturas de mulching, en el partido de Moreno.

● Investigar el fenómeno de incorporación de fragmentos de PEMR en el suelo productivo, no solamente determinando qué cantidad de residuos quedan en esta matriz, sino cómo se distribuyen y qué tamaños presentan.

● Estudiar la permeabilidad del PEM y del PEI frente a las moléculas de plaguicidas.

● Evaluar el posible proceso de sorción - desorción de los plaguicidas en estos polímeros.

● Estudiar la estabilidad química y fotoquímica de los plaguicidas sorbidos en los polímeros.

● Generar evidencia respecto de la posible migración de plaguicidas, desde los materiales poliméricos hacia otras matrices como el suelo y el aire.

# ~~ MATERIALES Y MÉTODOS ~~

# 3. MATERIALES Y MÉTODOS

## 3.1. Materiales

### 3.1.1. Plásticos agrícolas

Los materiales plásticos de uso agrícola estudiados en esta investigación fueron específicamente dos: uno de ellos corresponde a PE utilizado como estructura en la construcción de invernaderos y el otro, a PE usado como cobertura de lomos de cultivos, también llamado mulching. Ambos se comercializan en forma de láminas o películas, y en términos generales, responden a la clasificación de polietileno de baja densidad (PEBD).

Para el caso de PE de invernadero (PEI), se estudió el material que corresponde a film de PE tricapa, co-extrudado con copolimero etileno/acetato de vinilo (EVA). Su espesor es de 100 µm y es translúcido.

En el caso del PE de mulching (PEM), la matriz estudiada fue monocapa, de 25 micrones de espesor, opaca y de color negro. Dentro de la gama de materiales para mulching, el PE negro de 25 µm es el más utilizado en la zona de huertas estudiadas.

Además, se debe aclarar que para todas las experiencias de laboratorio en las que se utilizó PE de invernadero y mulching, se ensayó sobre el material virgen.

### 3.1.2. Plaguicidas

- Deltametrina. Nombre IUPAC: (*S*)-α-ciano-3-fenoxibencil(1*R*,3*R*)-3-(2,2-dibromovinil)-2,2- imetilciclopropanocarboxilato
- Procimidone. Nombre IUPAC: *N*-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximidaN-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide.

- Trifluralina. Nombre IUPAC: 2,6-dinitro-*N,N*-dipropil-4-(trifluorometil)anilina.
- Endosulfán. Nombre IUPAC: 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepina-3-óxido
- Clorotalonil. Nombre IUPAC: tetracloroisoftalonitrilo.
- Clorpirifos. Nombre IUPAC: *0,0*-dietil-*0*-(3,5,6-tricloro-2-piridil) fosforotioato.

### 3.1.3. Solventes y reactivos

Los solventes utilizados a lo largo de esta investigación fueron cuatro. Tanto para la preparación de soluciones, como para la extracción de plaguicidas en las diferentes matrices y también para los análisis cromatográficos. La Tabla 3-1 resume su calidad, tratamiento y procedencia.

| | Marca | Calidad | Descripción |
|---|---|---|---|
| Solventes | | | |
| Acetona | Aberkon | PA | Destilado; CAS:67-64-1; C6H12O;PM 58,08 |
| Ciclohexano | Aberkon | PA | Destilado; CAS:110-82-7; C3H6O;PM 84,16 |
| n-Hexano | Aberkon | PA | |
| Etanol 96% | Qca. Wisconsin | Medicinal | |
| Otros | | | |
| Sílica Gel 60 | Merck | | CAS: 7631-86-9; 0,063-0,200mm de tamaño de partícula |

**Tabla 3-1:** Solventes y reactivos utilizados

### 3.1.4. Equipos e instrumentos

- Agitador rotatorio, diseñado y armado en el laboratorio de química de la Universidad Nacional de General Sarmiento.
- Balanza Analítica marca Adventurer OHAUS, capacidad máxima: 110 g ± 0,0001 g.
- Centrífuga marca Rolco. Modelo: CM 2036.
- Cromatógrafo Gaseoso marca Perkin Elmer (Norwalk CT, USA). Modelo Autosystem con inyector automático, con detector de captura de electrones (ECD) y detector de ionización de llama (FID).

- En el CG-ECD se utilizaron columnas capilares de sílice fundida marca Perkin Elmer Elite – 5 (95%dimetilpolisiloxano – 5% difenilpolisiloxano de fase estacionaria; 30m de largo; 0,25mm de diámetro interno y 0,25µm de espesor de película).
- Evaporador Rotatorio marca Buchi.
- Lavador ultrasónico marca testLab S.R.L. Modelo: TBO2TA.
- Mufla marca ORL Hornos Eléctricos. Modelo: 270706.
- Equipo de foto irradiación fabricado en el laboratorio con lámpara de Hg.
- Instrumento de medición con material poroso esmerilado
- Agitadores-calefactores eléctricos.
- Destilador

### 3.1.5. Materiales de uso general en el laboratorio

Material de vidrio: pipetas pasteur, vasos de precipitados, erlenmeyers, matraces, jeringas, cubreobjetos de microscopio, portaobjetos de microscopio, varillas de vidrio, cristalizadores, tubos de ensayo, tubos con tapa de 10mL, tubos de centrífuga, balones, pinzas de metal, espátulas.

## 3.2. Métodos

La metodología se puede organizar en tres grandes subsecciones: una primera, constituida por el método instrumental o la técnica analítica con la cual se realizaron todas las determinaciones cuantitativas de plaguicidas en las diferentes matrices abordadas. Una segunda subsección, conformada por los métodos de muestreos de plaguicidas desarrollados para las experiencias de campo, y su correspondiente extracción y análisis una vez en el laboratorio. Y la última, comprendida por los procedimientos experimentales diseñados para cada ensayo de laboratorio en el estudio de las propiedades de los materiales plásticos.

La Figura 3-1 presenta un esquema resumido de la metodología organizada de esta manera.

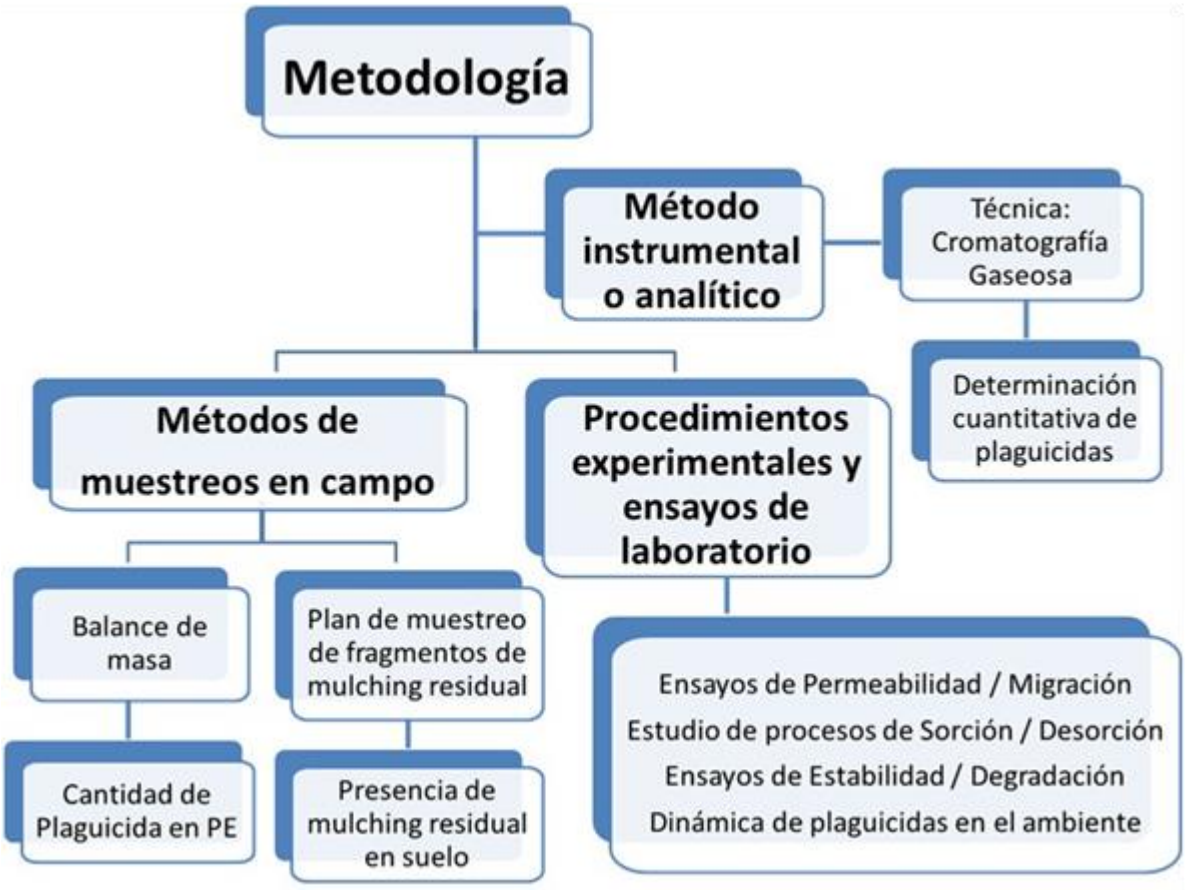



**Figura 3-1:** Esquema de la organización metodológica del trabajo

### 3.2.1. Método instrumental o analítico (CG-ECD)

A lo largo de este trabajo de investigación se han realizado extracciones y análisis de plaguicidas sobre diversas matrices como suelo hortícola, PEM, PEI, tela de algodón, vidrio, film de polietileno. Se realizaron calibraciones en las correspondientes matrices y en solvente de extracción, para evaluar los porcentajes de recuperación en las diferentes matrices. Se trabajó con seis plaguicidas diferentes: endosulfán, procimidone,

clorotalonil, deltametrina, clorpirifos y trifluralina, presentados en la sección Introducción. Para todos los casos en que fue necesario detectar plaguicidas y analizarlos cuantitativamente se aplicó como método instrumental a la cromatografía gaseosa (CG), lo que implicó que los extractos listos para ser analizados por CG se encontraron en solvente orgánico ciclohexano. Se utilizó un cromatógrafo gaseoso equipado con detector de captura electrónica (CG-ECD). A continuación se detallan las condiciones del método cromatográficos.

3.2.1.1. **Condiciones del método Cromatográfico**

| **Condiciones del método** | **Cromatográfico** |
|---|---|
| Temperatura del inyector | 280°C |
| Gas portador | $N_2$, 30 psi; flujo auxiliar al ECD 30 mL $min^{-1}$ |
| Volumen de inyección | 1µL, modo splitless |
| Temperatura del Horno | 190 °C por 1,5 min, 45°C.$min^{-1}$ hasta 300°C; 10°C.$min^{-1}$ hasta 320°C se mantuvo constante por 2min. |
| Temperatura del ECD | 375°C |
| Volumen de inyección | 1µL, splitless |
| Gas fase móvil | $N_2$, 30 psi |
| ECD flujo auxiliar | 30 mL.$min^{-1}$ |

**Tabla 3-2:** Detalle de las condiciones del método Cromatográfico

Las condiciones cromatográficas fueron ensayadas en reiteradas ocasiones, hasta optimizarlas y lograr cromatogramas en los que fue posible visualizar cada producto analizado en sus respectivos tiempos de retención. En el esquema que se presenta a continuación se observan algunos cromatogramas típicos correspondientes a los plaguicidas estudiados.

La identidad de la deltametrina, el procimidone, el clorpirifos, la trifluralina, el clorotalonil y el endosulfán, en cada ensayo se determinó por comparación con los tiempos de retención de los patrones puros de dichos principios activos. La configuración del CG cuenta con un inyector automático autosampler y un detector de captura de electrones (ECD). En el CG-ECD se utilizaron columnas capilares de sílice fundida marca Perkin Elmer Elite – 5 (95%dimetilpolisiloxano – 5% difenilpolisiloxano de fase estacionaria; 30m de largo; 0,25mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de película). El Software utilizado fue TotalChrom Navigator versión: 6.3.10504 Copyright © 2006, PerkinElmer, Inc.

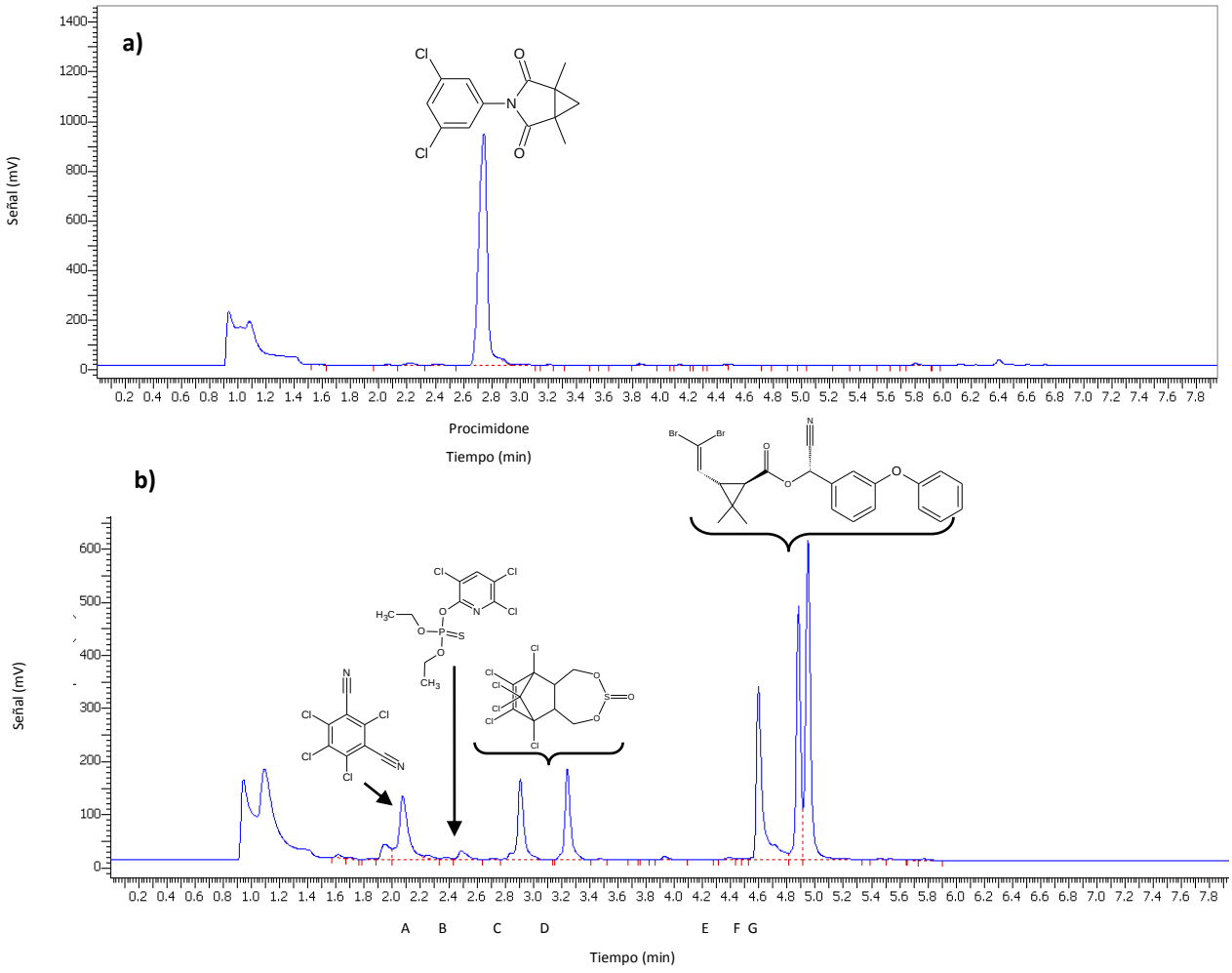



**Figura 3-2:** a) Cromatograma del procimidone. b) Cromatogramas de A: Clorotalonil; B: Clorpirifós; C y D: Isómeros de Endosulfán; E, F y G: Isómeros de Deltametrina.

### 3.2.1.2. **Parámetros de validación del método cromatográficos**

#### 3.2.1.2.1. Rango de respuesta lineal

Se realizaron curvas de calibrado por CG-ECD para cada uno de los seis principios activos utilizados, usando como solvente Ciclohexano en las diferentes matrices ensayadas. Las muestras de las diferentes matrices se enriquecieron con cantidades conocidas de los correspondientes principios activos, habiendo preparado soluciones individuales de concentración aproximada a los 100ppm (P/V) respectivamente. Para cada curva de calibrado realizada, se tomaron cinco concentraciones diferentes, y cada una por duplicado.

A continuación se presentan las curvas de calibración para cada principio activo y matrices con las que se trabajó. Así como también demuestran en las tablas correspondientes, los valores obtenidos para cada parámetro en la ecuación lineal y en para factor de regresión lineal.

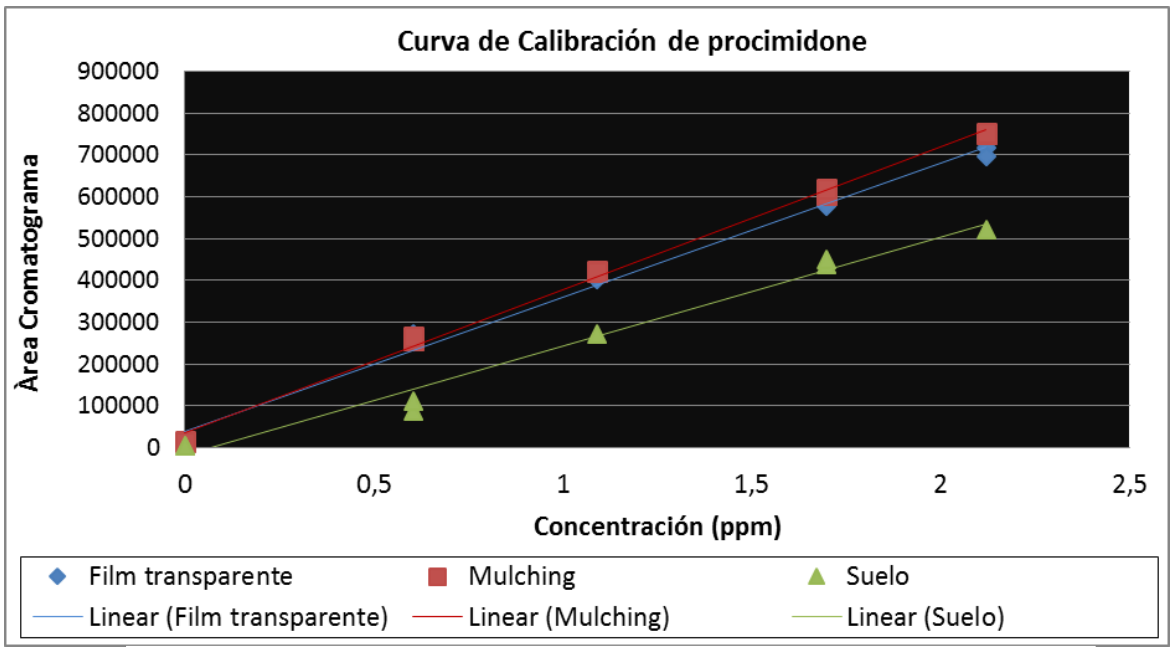



**Figura 3-3:** Curvas de calibrado de procimidone sobre film de PE, mulching y suelo

| Parámetros de las curvas de calibrado de procimidone para cada matriz | | |
|---|---|---|
| **Matriz** | **Parámetros** | |
| | **Ecuación lineal** | **$R^2$** |
| Film Transparente | X=(Área-37799)/321812 | 0,9924 |
| Mulching | X=(Área-34195)/343204 | 0,9966 |
| Suelo | X=(Área+18336)/260179 | 0,9927 |

**Tabla 3-3:** Curva de calibrado de procimidone sobre Film transparente, PE de mulching y suelo.

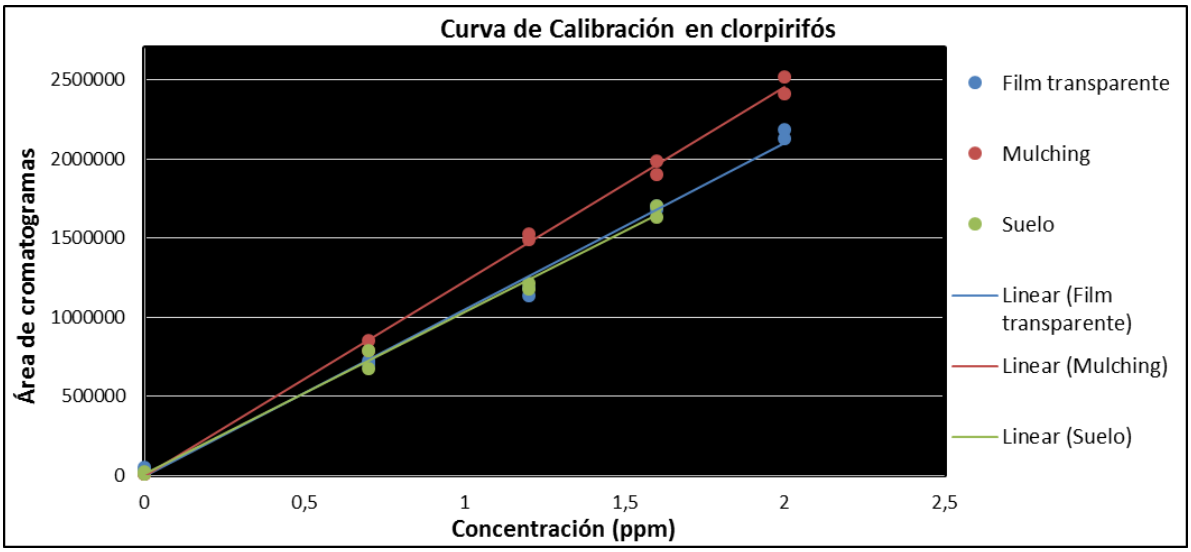



**Figura 3-4:** Curvas de calibración de Clorpirifós en film de PE, mulching y suelo

| Parámetros de las curvas de calibrado de clorpirifós para cada matriz | | |
|---|---|---|
| **Matriz** | **Parámetros** | |
| | **Ecuación lineal** | **$R^2$** |
| Film Transparente | X=(Área+4582)/1053058 | 0,9944 |
| Mulching | X=(Área-13282)/1244507 | 0,9978 |
| Suelo | X=(Área+10981)/1019 | 0,9945 |

**Tabla 3-4:** Curva de calibrado de Clorpirifós sobre Film transparente, PE de mulching y suelo.

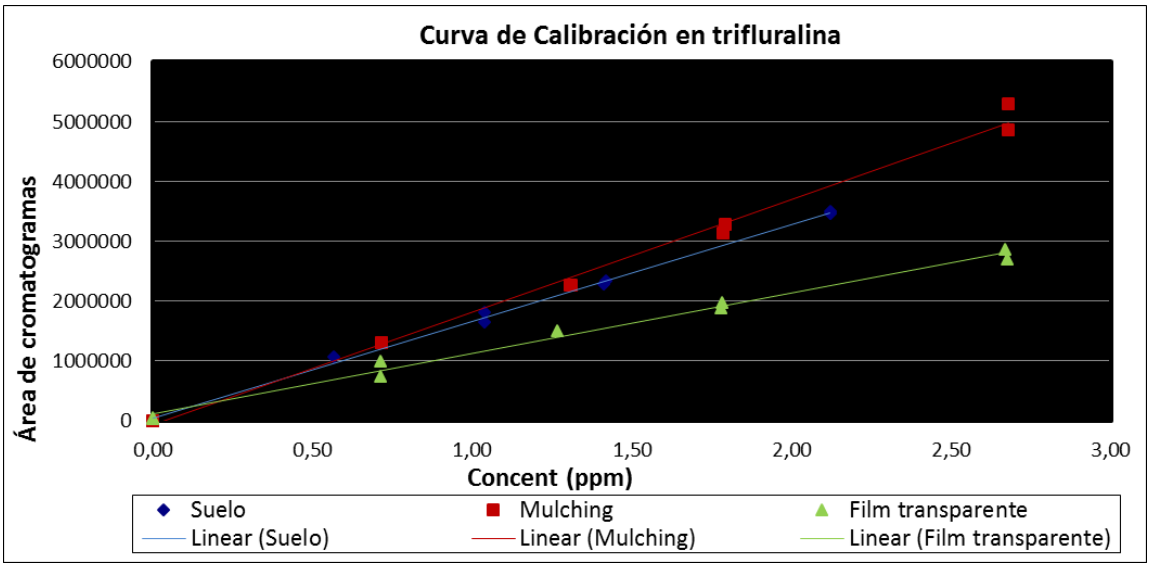



**Figura 3-5:** Curvas de calibración de trifluralina en film de PE, mulching y suelo

| Parámetros de las curvas de calibrado de trifluralina para cada matriz | | |
|---|---|---|
| **Matriz** | **Parámetros** | |
| | **Ecuación lineal** | **$R^2$** |
| Film Transparente | X=(Área+115183)/1013726 | 0,9909 |
| Mulching | X=(Área+69850)/1882228 | 0,9939 |
| Suelo | X=(Área-51114)/1617705 | 0,9977 |

**Tabla 3-5:** Parámetros de la ecuación lineal encontrada para cada curva de calibración en trifluralina

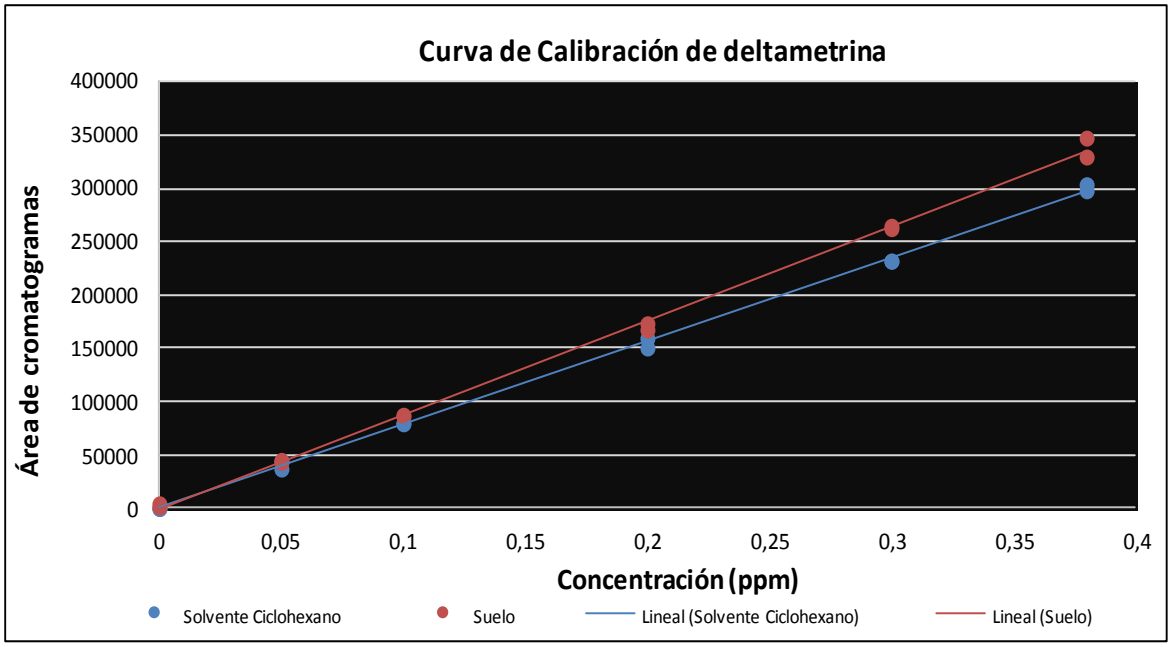



**Figura 3-6:** Curvas de calibración de deltametrina en suelo y solvente Ciclohexano

| Parámetros de las curvas de calibrado de deltametrina para cada matriz | | |
|---|---|---|
| **Matriz** | **Parámetros** | |
| | **Ecuación lineal** | **$R^2$** |
| Ciclohexano | X=(Área-276)/783233 | 0,9909 |
| Suelo | X=(Área+252)/882012 | 0,9939 |

**Tabla 3-6:** Parámetros de la ecuación lineal encontrada para cada curva de calibración en deltametrina

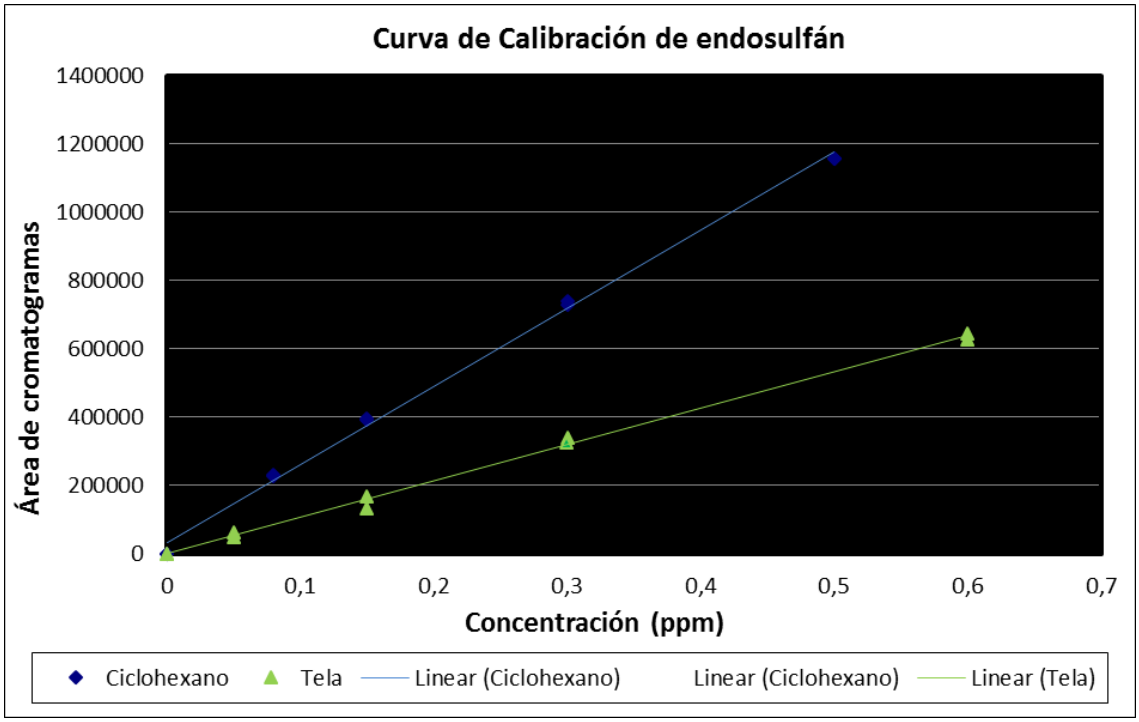



**Figura 3-7:** Curvas de calibración de endosulfán en solvente Ciclohexano y tela de algodón

| Parametros de las curvas de calibrado de endosulfán en tela y Ciclohexano | | |
|---|---|---|
| **Matriz** | **Parámetros** | |
| | **Ecuación lineal** | **$R^2$** |
| Ciclohexano | X=(Área-33444)/2287044 | 0,9973 |
| Tela | X=(Área-1381)/1065028 | 0,9973 |

**Tabla 3-7:** Parámetros de la ecuación lineal encontrada para cada curva de calibración de endosulfán

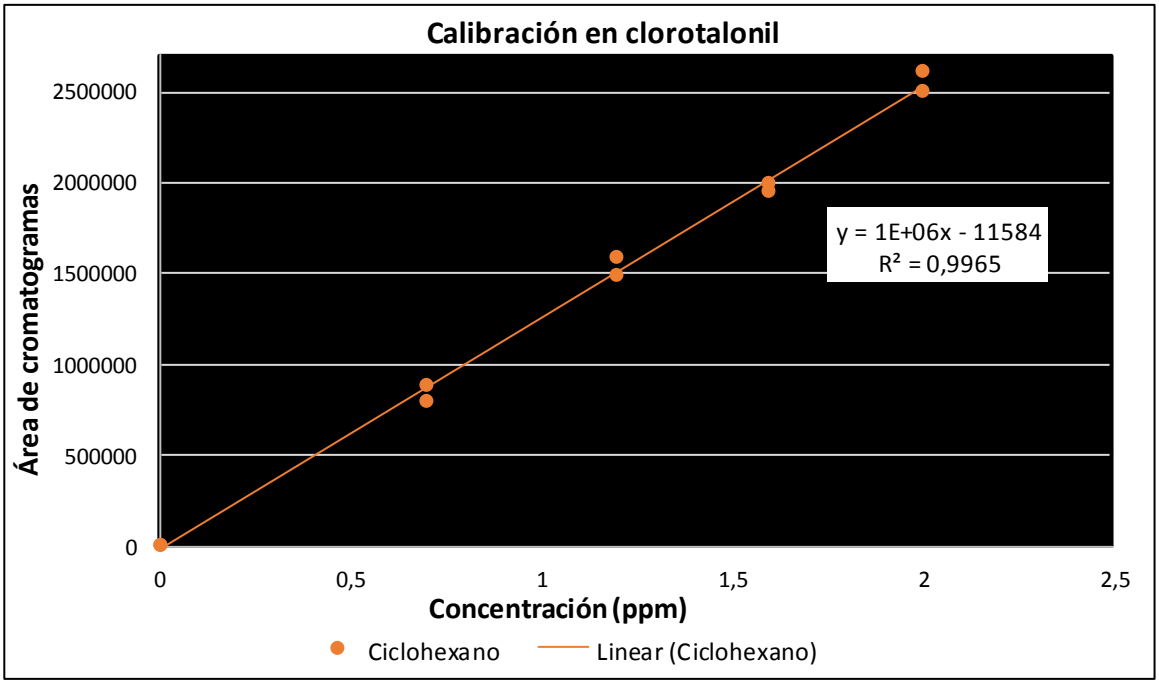



**Figura 3-8:** Curva de calibración de Clorotalonil en Ciclohexano

| Parámetros de las curva de calibrado de Clorotalonil en Ciclohexano | | |
|---|---|---|
| **Matriz** | **Parámetros** | |
| | **Ecuación lineal** | **$R^2$** |
| Ciclohexano | X=(Área+11584)/1271146 | 0,9965 |

**Tabla 3-8:** Parámetros de la ecuación lineal encontrada para la curva de calibración de Clorotalonil

#### 3.2.1.2.2. Estabilidad de los plaguicidas sobre la matriz colectora

Por otra parte, antes de iniciar los muestreos en los paños colectores de tela de algodón, se ensayó la estabilidad de los plaguicidas en esta matriz, a fin de garantizar que desde el momento en que se realizó el muestreo, hasta el momento de extraer los plaguicidas para su posterior análisis, no ocurriera una descomposición considerable de los mismos. Para ello se depositaron cantidades conocidas de diferentes plaguicidas sobre varios paños, y se evaluó su recuperación en función del tiempo. El resultado fue que durante al menos las primeras 24hs. de contacto entre los plaguicidas y la tela de algodón no se produjo una descomposición importante de estos productos.

#### 3.2.1.2.3. Recuperación de plaguicidas en matrices plásticas

Fue necesario evaluar previamente la eficiencia de extracción / recuperación de plaguicidas sobre materiales plásticos, dado que era la primera vez que se ensayaba sobre estas matrices. En este sentido fueron diversas las estrategias que se probaron con el objeto de encontrar un proceso sistemático que garantizara la extracción eficiente de plaguicidas sobre plásticos. Por ejemplo, las primeras experiencias consistieron en sembrar soluciones de plaguicidas sobre fragmentos de PE y una vez evaporados, los fragmentos fueron “termosellados” a modo de sobre, dejando la cara de la película con plaguicida hacia el interior del termosellado. Luego se ensayó extraer el plaguicida sumergiendo estas piezas plásticas en solvente sometiéndolo a agitación de ultrasonido. Esta serie de pruebas exploratorias no presentaron resultados óptimos, así que se continuó evaluando otras alternativas para la extracción.

También se sometió el PE de mulching, e invernadero a lavados con diferentes solventes orgánicos, cuyos extractos fueron analizados por CG; dado que fue necesario garantizar que ningún componente propio del material presentara interferencia con los

cromatogramas de los plaguicidas. En este sentido no se encontraron inconvenientes de superposición de señales en ninguno de los casos probados.

Por último se evaluó la posibilidad de que existiera lo que se denomina “efecto matriz” originado por las películas plásticas en el proceso de extracción y análisis. Para ello se realizó una curva de calibración de deltametrina en solvente puro ciclohexano y se la comparó con otra en la que se le solvente había sido previamente utilizado como solvente de “lavado” de fragmentos plásticos. Los resultados obtenidos reflejaron que no existía ningún tipo de efecto del material plástico en el proceso de extracción y cuantificación de la deltametrina.

### 3.2.2. Métodos de muestreos en campo

Todas las experiencias de muestreos en campo responden a los cuatro primeros objetivos específicos de esta tesis. Estudiar la distribución de plaguicidas en el ambiente hortícola, determinar la cantidad relativa de plaguicidas que llega al PE mulching e invernaderos, conocer la distribución interna del plaguicida que llega al PE de invernadero y estudiar el fenómeno de la incorporación de PEMR en el recurso suelo. Consecuentemente, se diseñaron y aplicaron diferentes métodos de muestreo en campo acordes a las necesidades correspondientes.

El número total de muestreos realizados en campo fue igual a dieciséis (16). Nueve de ellos destinados al estudio de distribución de plaguicidas, y los otros siete al fenómeno de incorporación de PEMR en suelo.

La distribución de plaguicidas en campo se estudió en dos tipos de ambientes diferentes: producción en invernaderos y producción de cultivos en campo abierto con cobertura de PE de mulching. Para el caso de los sistemas de invernaderos, el plástico agrícola estudiado fue precisamente el PEI y para los cultivos en campo abierto, el plástico estudiado fue PEM (Ver sección 3.1.1: plásticos agrícolas).

De los nueve muestreos en campo destinados al estudio de distribución de plaguicidas seis de ellos fueron en invernaderos y los tres restantes en cultivos abiertos. Dentro de los seis casos en invernaderos tres correspondieron a cultivos de tomate y los otros tres a cultivos de lechuga. Mientras que para los cultivos en campo abierto las tres experiencias se efectuaron sobre cultivos de frutilla.

Por otra parte, de los siete muestreos o lotes en los que se estudió la incorporación de PEMR en suelo, cuatro correspondieron a un productor A, y los tres restantes a otro productor B.

Con respecto a la escala temporal y la frecuencia de muestreo, es importante señalar que dado que no era necesario contar con un seguimiento secuencial o regular en el tiempo como en un ensayo de laboratorio, las fechas y cantidades de muestreos se fueron definiendo y concretando en función de variables como: la disponibilidad de los productores, la disponibilidad de los investigadores del INTA, las disponibilidad de equipos y reactivos para el tratamiento posterior de las muestras, y condiciones climáticas.

En la tabla 3-9 se resume la escala espacial (tipo y número de ambientes estudiados) y temporal (frecuencia o fechas) del diseño de muestreos.

| ESCALA ESPACIAL Y TEMPORAL DE MUESTREOS EN CAMPO | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Distribución de Plaguicidas | Ambiente estudiado | **Cultivo analizado** | **Plaguicida medido** | **Cantidad de muestreos** | **Fecha de muestreo** | **Total muestreos por cultivo** |
| | Invernaderos | Tomate | Endosulfán | 1 | 13/08/2011 | 3 |
| | | | Procimidone | 1 | 13/08/2011 | |
| | | | Clorotalonil | 1 | 13/08/2011 | |
| | | Lechuga | Endosulfán | 1 | 13/08/2011 | 3 |
| | | | Procimidone | 1 | 13/08/2011 | |
| | | | Clorotalonil | 1 | 13/08/2011 | |
| | Mulching | Frutilla | Deltametrina | 3 | 10/06/2008 | 3 |
| | | | | | 07/08/2008 | |
| | | | | | 20/12/2008 | |
| PEMR en suelo | **Productor** | **N° de Lote** | **Fecha de muestreo** | | | |
| | **A** | 1 | 01/03/2013 | | | |
| | | 2 | 30/07/2013 | | | |
| | | 3 | 11/10/2013 | | | |
| | | 4 | 26/11/2013 | | | |
| | **B** | 5 | 18/12/2013 | | | |
| | | 6 | 01/03/2014 | | | |
| | | 7 | 01/03/2014 | | | |

**Tabla 3-9:** Escala espacial y temporal de muestreos en campo

Para abordar el estudio de la distribución de los plaguicidas en el ambiente, fue necesario implementar un sistema de muestreo que permitió capturar las fracciones relativas de plaguicidas en cada subambito propuesto: suelo productivo, cultivo, plástico agrícola y deriva. Por ello, el sistema de muestreo consistió básicamente en colocar paños de tela de algodón (previamente testeada) en cada subambito, actuando así como colectores de los plaguicidas. Luego de cada fumigación fueron retirados, debidamente identificados y

conservados, y analizados en el laboratorio. Esta metodología de muestreo de plaguicidas fue desarrollada en trabajos previos del equipo de investigación dentro del cual se enmarca este trabajo[126]-[127]. El mismo se basa en el principio de aplicación del balance de masa, en donde la variable de medición es la cantidad de plaguicida que llega a cada subsistema, luego conociendo la cantidad total del producto aplicado y las cantidades parciales recuperadas en los paños colectores, se estima por extrapolación la distribución porcentual en todo el sistema.

Con respecto a la ubicación, todos los invernaderos estudiados se localizan en la Estación Experimental del INTA San Pedro. Mientras que los muestreos de plaguicidas sobre plástico de mulching y mulching residual se encuentran en la zona de huertas del Partido de Moreno, Cuartel V, y se trabajó sobre lotes de dos productores diferentes, A y B (Figura 3-9).

[126]Laura M. Ramos; Giselle A. Querejeta; Andrea P. Flores; Enrique A. Hughes; Anita Zalts; Javier M. Montserrat. (2010). Potencial Dermal Exposure in greenhouses for manual sprayers: analysis of the mix/load, application and re-entry stages. Science of the total environment, Vol. 408, Pág. 4062-4068.

[127] Enrique A. Hughes; Andrea P. Flores; Laura M. Ramos; Anita Zalts; Richard C. Glass; Javier M. Montserrat. (2008). Potencial dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: Influence of crop type. Science of the total environment, Vol. 391, Pág. 34-40.

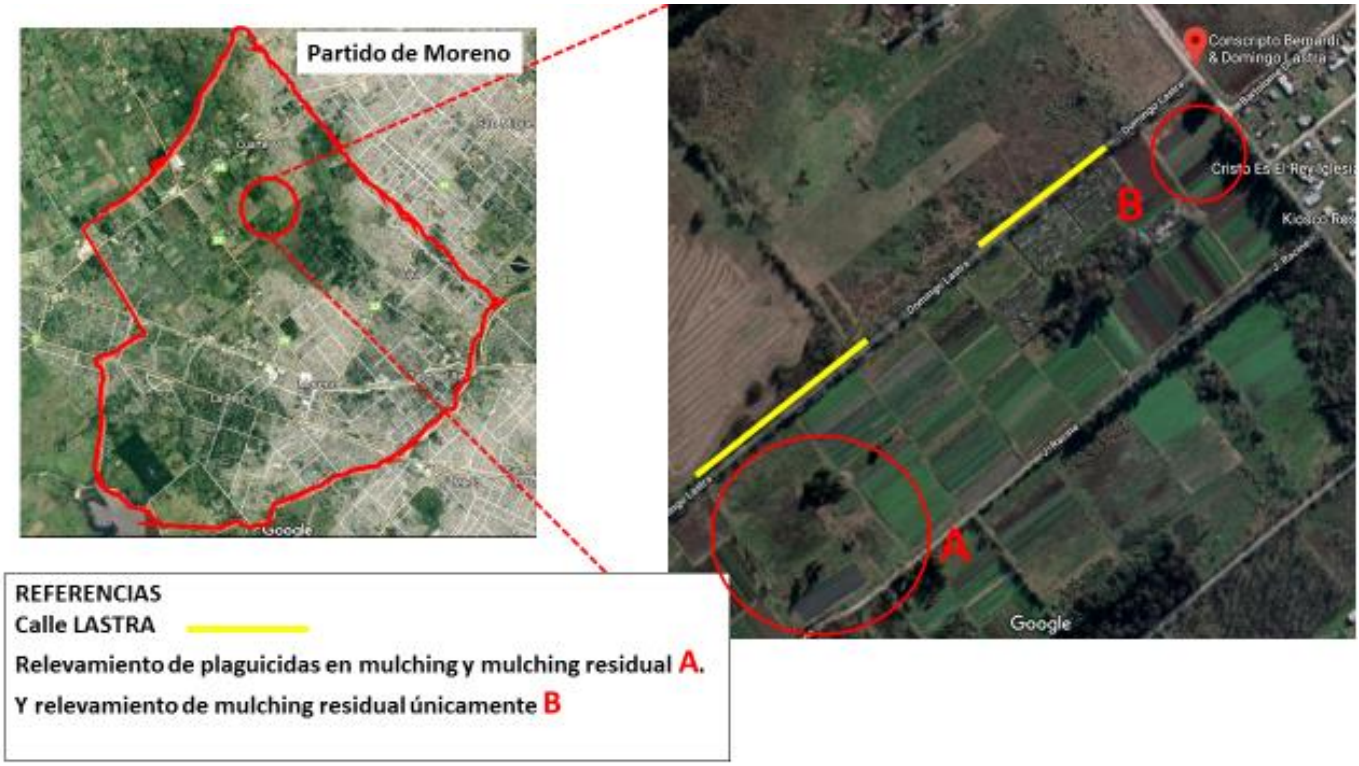



**Figura 3-9:** Ubicación de lotes muestreados

### 3.2.2.1. **Distribución de plaguicidas en el ambiente hortícola**

Para el estudio de distribución se consideraron dos ambientes: Invernaderos y plantaciones de cultivos abiertos con coberturas de mulching. Si bien en ambos se determinó la distribución de plaguicidas, se prestó especial atención a la cantidad relativa de producto que llegó a los materiales plásticos, porque conforman el objeto principal de estudio de esta tesis.

En ambos sistemas se implementó la técnica del balance de masa. Para capturar las moléculas de plaguicidas aplicadas se utilizaron secciones de tela de algodón denominadas paños colectores o muestreadores. Estos paños fueron colocados sobre cada subsistema de muestreo como envoltura, de modo tal que interceptara al plaguicida aplicado, quedando retenido en este paño colector. El tamaño y la cantidad de paños muestreadores se fue decidiendo en función de cada experiencia, considerando las dimensiones del campo o invernadero, y las características propias de cada cultivo tales como forma, estructura y tamaño. Los detalles de esta información se presentan más delante.

Todas las fumigaciones con plaguicidas en los ensayos de campo se realizaron en forma manual. Es por ello que resulta relevante aclarar que para obtener resultados sobre la distribución de plaguicidas de manera integral, se debería estrictamente medir no sólo la distribución de plaguicidas entre el cultivo y las diferentes matrices ambientales, sino además, se debería medir la cantidad de producto que queda en el cuerpo del propio aplicador. En tal sentido, existen estudios previos destinados a conocer y medir en profundidad la exposición dérmica potencial de los trabajadores rurales, en los que se cuantificó la masa de plaguicida que llega al aplicador respecto del total del producto que lleva en su mochila y aplica**.** A partir de estos trabajos se sabe que la fracción que se desvía hacia la persona que está aplicando el producto no es un porcentaje que impacte de manera importante sobre la distribución global del agroquímico. Con lo cual, en el estudio del balance de masa no se incluyó al aplicador como subsistema. Esta decisión de no incluir dicho parámetro en el estudio se basó en dos consideraciones fundamentales. Una de ellas, que no presenta un gran impacto sólo en términos de las cantidades globales de producto aplicado, y la segunda, porque de haberla incluido implicaría una complejidad e imposibilidad en la capacidad operativa de analizar las muestras. De todas maneras, es fundamental aclarar que la cantidad de plaguicida que queda en el cuerpo del aplicador no modifica de manera relevante la tendencia de distribución global de los plaguicidas en campo, pero esto NO significa que no exista exposición de los trabajadores rurales, así como tampoco significa que esta cantidad no sea importante en términos relativos a los niveles de exposición permitidos o aceptados.

Los tres muestreos en mulching se desarrollaron con el insecticida deltametrina y sobre cultivos de frutilla. Todos en pequeñas unidades de producción hortícola pertenecientes al Partido de Moreno, dentro del Conurbano Bonaerense, durante el año 2008 y con previo acuerdo del productor.

Los seis muestreos invernaderos se realizaron en la Estación Experimental del INTA San Pedro, provincia de Buenos Aires, Argentina, durante el invierno de 2010. Dentro de estos seis muestreos en invernadero, se seleccionaron dos cultivos diferentes. Tres de ellos sobre plantas de tomate, y los otros tres sobre plantas de lechuga. El objeto de esta selección fue conocer si la tendencia de distribución de plaguicidas dentro del invernadero se ve influida por las características del cultivo

en cuanto a su estructura, tamaño de hojas, cobertura y altura. Tanto para las mediciones en tomates como en lechuga, se incluyó el estudio de tres plaguicidas: endosulfán, procimidone y clorotalonil (Tabla: 3-10).

| | Cultivo | Plaguicida | Muestreos realizados |
|---|---|---|---|
| Plantas en Invernaderos | Lechuga | Endosulfán | 1 |
| | | Procimidone | 1 |
| | | Clorotalonil | 1 |
| | Tomate | Endosulfán | 1 |
| | | Procimidone | 1 |
| | | Clorotalonil | 1 |
| Cultivos con mulching | Frutilla | Deltametrina | 3 |
| TOTAL MUESTREOS | | | 9 |

**Tabla 3-10:** Resumen de cultivos, plaguicidas y tipos de plásticos muestreados

#### 3.2.2.1.1. Plaguicida en PEI

**Breve descripción de los invernaderos estudiados**

El invernadero de tomate tenía 52m de largo y 8m de ancho, con plantas entre 1,0m y 1,5m de altura y con 0,6m de separación entre ellas; la distancia entre las plantas y las paredes del invernadero era de 1,7m en la parte posterior, y anterior, y de 1,3m a cada lado. El invernadero con plantaciones de lechuga tenía 12,2m de largo y 7,9m de ancho, donde se encontraban plantaciones en forma de parcelas de 10m x 1,5m con 1m de separación. Además, la distancia entre los bordes de las parcelas y las paredes del invernadero fue de 1,5m hacia atrás y de 1,1m a los lados. En ambos casos, las condiciones climáticas dentro de los invernaderos fueron: 10 a 15 ° C, humedad relativa 20-43%, 1012hPa.

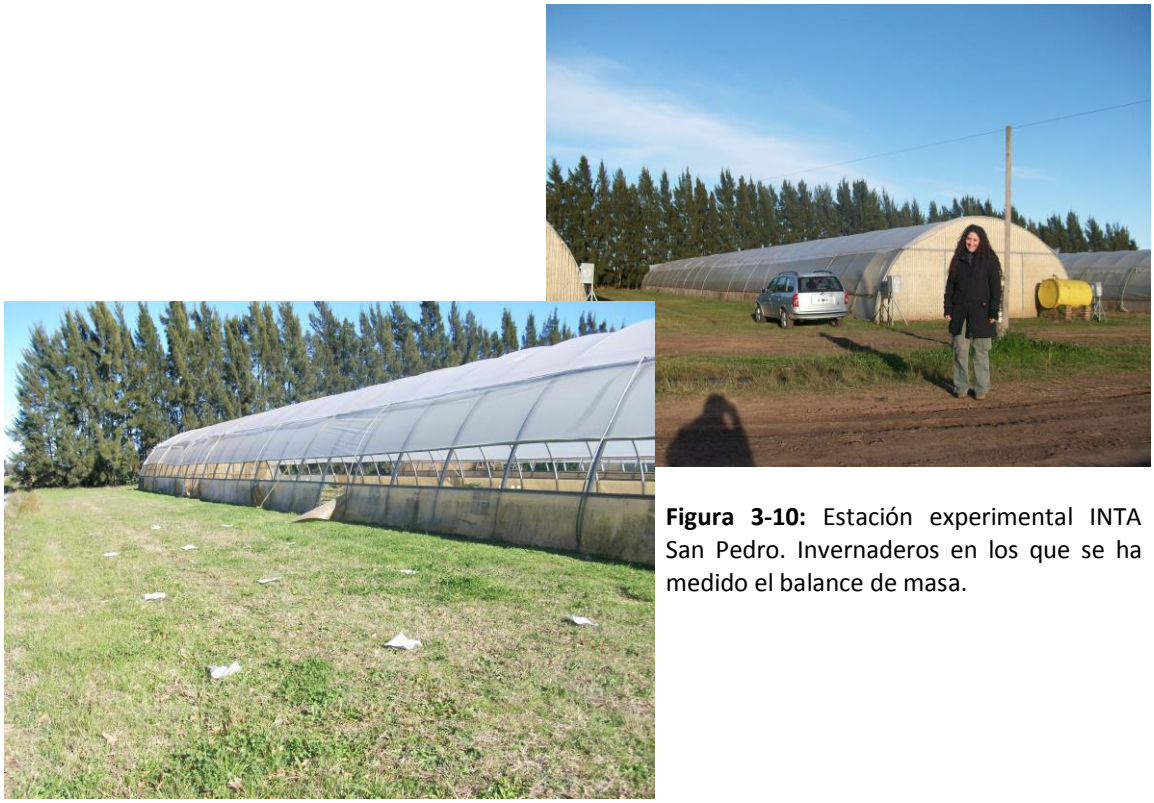


**Figura 3-10:** Estación experimental INTA San Pedro. Invernaderos en los que se ha medido el balance de masa.

Para saber qué cantidad relativa de plaguicida llega al PE de invernadero se utilizaron paños cuadrados de tela de algodón de 20cm de lado, que se colocaron alineados a lo largo de las diferentes paredes y techo de los invernaderos antes de cada aplicación (Figura: 3-11).

La figura 3-11 es una representación esquemática del sistema de muestreo en invernáculos. Allí se muestran las secciones de un invernadero, y las sub-secciones muestreadas. Cabe destacar que se ha muestreado sólo una mitad de los invernaderos en cada muestreo, en donde la pared lateral por obvias razones es la que se encuentra al lado del cultivo muestreado. Una vez finalizada cada fumigación de plaguicida, los paños fueron retirados y debidamente conservados hasta ser analizados en el laboratorio. Se colocó un film de PE del mismo tamaño de cada tela, entre ésta y la pared o techo del polietileno de invernadero, para evitar el contacto/contaminación del paño colector por presencia previa de plaguicida en el PE.

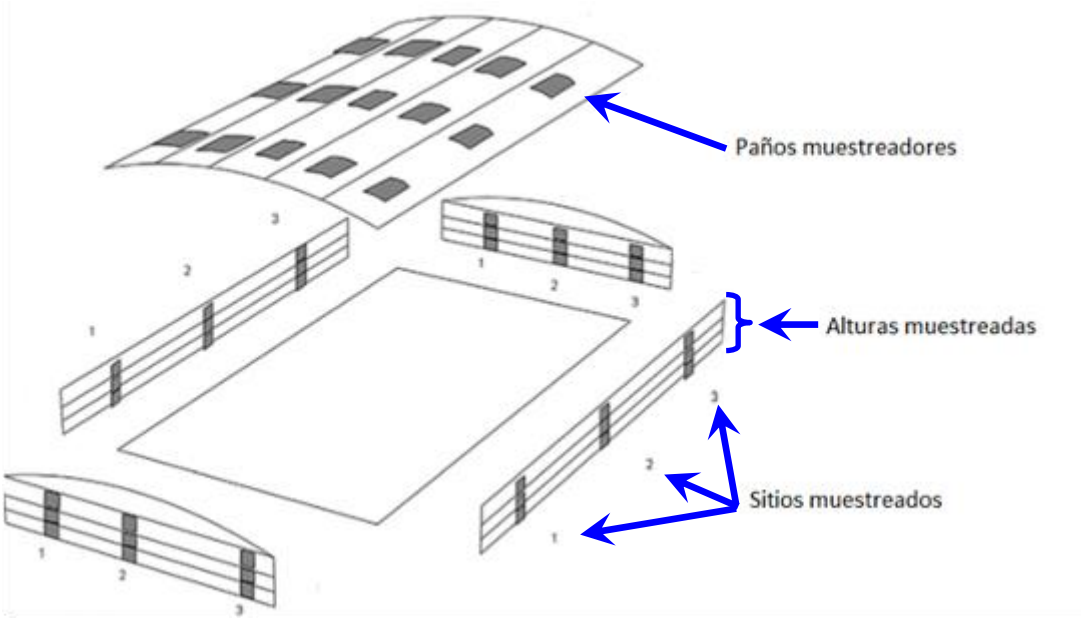



**Figura 3-11:** Representación esquemática de la localización y cantidad de paños colectores utilizados en los invernaderos para la captura de los plaguicidas durante las fumigaciones.

Los paños se ubicaron en las paredes del invernadero más cercanas al cultivo muestreado. En cada una, se consideraron tres alturas: baja (B), media (M), alta (A) y el techo, discriminando entre el techo del cultivo (TC) y el techo del pasillo (TP) (Figura: 3-12). Para el caso del cultivo de tomate, debido a su gran tamaño y geometría diversa, se dificultaba envolver el cultivo con paños colectores de manera representativa. Fue por eso que se decidió realizar la extracción de plaguicida directamente sobre el cultivo, teniendo que arrancar la planta entera y llevarla al laboratorio. Luego fueron fraccionadas en secciones pequeñas e incorporadas a frascos grandes de plástico con Chx, y esta vez por agitación manual durante 15 minutos se logró extraer el plaguicida por su afinidad con el solvente. En cambio, las plantas de lechuga fueron envueltas individualmente con un trozo de tela, al igual que el suelo de los pasillos internos del invernadero, entre cultivos.

Por último para medir aquel porcentaje de producto que se desvía por aire (deriva), se tomaron muestras sólo en uno de los cuatro lados del invernadero teniendo cuenta la dirección del viento (Ramos et al., 2010). Una vez finalizada la etapa de muestreo en el campo, los paños colectores fueron retirados y guardados en bolsas individuales

debidamente rotuladas. Una vez en el laboratorio, se extrajo el plaguicida de cada paño colector.

**Figura 3-12:** Imágenes de los paños colectores colocados en las paredes de los invernaderos. Fotos tomadas al momento previo de la fumigación de plaguicidas.

#### 3.2.2.1.2. Plaguicida en PEM

El método consistió en envolver seis plantas de frutilla (réplicas) con paños muestreadores de tela de tamaño igual a 25cm X 30cm. Además se cubrieron Otros seis paños se colocaron sobre los surcos o pasillos (suelo expuesto) del campo (Figura: 3-13) en este caso las medidas de los paños fue de 130cm X 20cm. Sobre la cobertura de PE de mulching, se colocaron nuevamente seis paños de tela de 70cm X 50cm. Y por último, se

dispusieron 7 tiras de tela (réplicas) de 122cm X 20cm para medir la deriva. Las mismas se ubicaron verticalmente en los bordes del campo, según la dirección del viento.

**Figura 3-13:** Foto tomada en los campos abiertos con mulching, En la que se aprecia la colocación de los paños colectores.

#### 3.2.2.1.3. Parámetros de validación del método

Las condiciones del método instrumental Cromatográfico y los parámetros de validación del mismo fueron detallados en las secciones 3.2.1.1 y 3.2.1.2 respectivamente. En cuanto a la estabilidad de los plaguicidas en el paño colector, en trabajos de investigación previos[128] se determinó que los plaguicidas no se degradan en las telas de algodón luego de 24 h de guardados en freezer.

#### 3.2.2.1.4. Extracción de plaguicidas en paños colectores

En todos los casos, finalizados los muestreos los paños fueron llevados al laboratorio donde se procedió con la extracción de plaguicidas. Estos fueron colocados en frascos plásticos (de diferentes tamaños según los requerimientos) con tapa a rosca, y se agregó un volumen de ciclohexano también variable en función del tamaño de cada paño. El volumen del solvente se midió con probeta, y a su vez fue pesado con balanza analítica para incrementar la precisión en los resultados. Cada frasco fue colocado en el agitador rotatorio mecánico que se mantuvo en funcionamiento durante 20 minutos. El volumen de solvente se definió en función del tamaño de cada paño de tela, bajo la precaución de

[128]Hughes, E., Zalts, A., Ojeda, J., Flores, A. P., Glass, R. C. y Montserrat, J. M. (2006). Analytical method for assessing potential dermal exposure to captan, using whole body dosimetry, in small vegetable production units in Argentina. Pest Management Science, Vol. *62*, Pág. 811 – 818.

que en todos los casos quedara un volumen mínimo de solvente libre para garantizar el intercambio de plaguicida entre la matriz de tela y el solvente líquido, durante la agitación. Y posteriormente, para poder tomar una alícuota del solvente libre con plaguicida y analizarlo. Por ejemplo, para un cuadrado de tela de 20cm de lado la extracción se realizó con 100mL de solvente. Seguidamente, a partir de la correspondiente curva de calibración sobre tela se determinó cuantitativamente el porcentaje relativo de producto en cada paño. Para finalizar, conociendo las dimensiones de los campos e invernaderos se estimó, por extrapolación, la cantidad total de plaguicida que llega a cada subsistema: PE, cultivo, suelo y aire. En la tabla 3.11, se detallan los códigos de identificación de cada paño, el número de paños colectores, sus dimensiones, la capacidad del frasco donde se colocaron para la extracción de plaguicidas y el volumen de solvente ciclohexano medido en cada caso.

| **Identificación / Código del paño** | | **Datos de extracción de plaguicidas sobre paños colectores** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | N° de paños | Tamaño del paño | Capacidad del frasco | Volumen de Ciclohexano |
| **Invernadero** | Techo Cultivo (TC) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Techo Pasillo (TP) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared lateral Alta (PLA) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared Lateral Media (PLM) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared lateral Baja (PLB) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared delantera alta (PDA) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared delantera media (PDM) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared delantera baja (PDB) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared trasera alta (PDA) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared trasera media (PDM) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| | Pared trasera baja (PDB) | 12 | 0,2 x 0,2 m | 1/4 L | 100 mL |
| **Mulching** | Planta Frutilla | 6 | 0,6 x 0,6 m | 1 L | 400 mL |
| | Suelo pasillo | 6 | 0,2 x 0,6 m | 1/2 L | 150 mL |
| | Deriva | 6 | 0,20 x 1,2 m | 1/2 L | 300mL |
| | PE mulching | 6 | 0,2 x 1 m | 1/2 L | 300 mL |

**Tabla 3-11:** Detalles sobre el proceso de extracción de plaguicidas sobre paños colectores. Tamaños, cantidades y volúmenes de extracción.

#### 3.2.2.1.5. Presencia de PEMR en suelo

Una vez que se generaron nociones básicas respecto de la distribución de plaguicidas en invernaderos y campos de cultivos abiertos con coberturas de mulching, la otra gran parte de los muestreos en campo tuvo como objetivo conocer el fenómeno de incorporación de residuos de mulching al suelo productivo, en términos de su posible influencia sobre los procesos de transporte de plaguicidas hacia otras esferas como suelo, aire o agua.

El área de estudio cuenta con la presencia de varios tipos de plásticos de uso agrícola, algunos de ellos de uso vigente y otros en forma de residuos. Pero en ambos casos estos materiales se encuentran en contacto directo con el entorno productivo (suelo, aire, agua de lluvia y riego, por ej.) y también, por supuesto, con los plaguicidas fumigados. Entre los más usados se pueden mencionar: películas de polietileno en invernaderos, cubiertas de polietileno de mulching, envases de agroquímicos, guías de cultivos, mangueras de riego y films de polietileno utilizadas en túneles.

**Figura 3-14:** Fotos de diferentes tipos de plásticos agrícolas residuales acopiados en la zona de estudio, linderas a las huertas muestreadas.

Si bien en las huertas estudiadas existen residuos plásticos correspondientes a todos los tipos y usos mencionados anteriormente, los que más abundan son los provenientes del mulching (Figura 3-14). Debido a que se venía observando la presencia de fragmentos de mulching en los campos productivos, se decidió relevarlos. La finalidad de estos muestreos fue determinar la cantidad, el tamaño y distribución de este polietileno de mulching residual (PEMR) ya está estuviera incorporado al suelo, bajo la hipótesis de que podría presentar un rol relevante en la dinámica ambiental de los plaguicidas, u otros procesos que ocurren en el suelo. Cuando se habla de PEMR incorporado al suelo, se hace referencia a aquellos que se encuentran parcialmente enterrados o mezclados con la tierra. En este caso el procedimiento de muestreo consistió en recolectar cada uno de los fragmentos de plásticos encontrados en diferentes puntos del campo, previamente fijados en un plan de muestreo.

**Plan de muestreo**

En total se muestrearon siete lotes, de los cuales cuatro pertenecen al campo de un productor A, y los tres restantes al campo de un productor B. El muestreo en cada lote consistió en recolectar todos los fragmentos de PEMR visibles al ojo humano ubicados en 12 puntos diferentes dentro del lote, en donde la ubicación de cada punto se estableció previamente en un esquema de muestreo (Figura 3-15). A su vez, en cada uno de los 12 puntos se trabajó sobre $1m^2$ de suelo y a una profundidad aproximada entre 10 y 15cm**.** Las mismas fueron recolectadas manualmente, con ayuda de pala y rastrillo de mano para remover el suelo e identificar la presencia de los plásticos dentro del metro cuadrado. Luego fueron conservados en bolsas individuales para cada punto de muestreo, rotuladas con la identificación correspondiente al número del sitio muestreado y lote.

En aquellos casos en los que se distinguieron fragmentos muy pequeños, se procedió a recolectar directamente con una pala de mano la tierra circundante de las pequeñas piezas, que fueron luego separadas en el laboratorio.

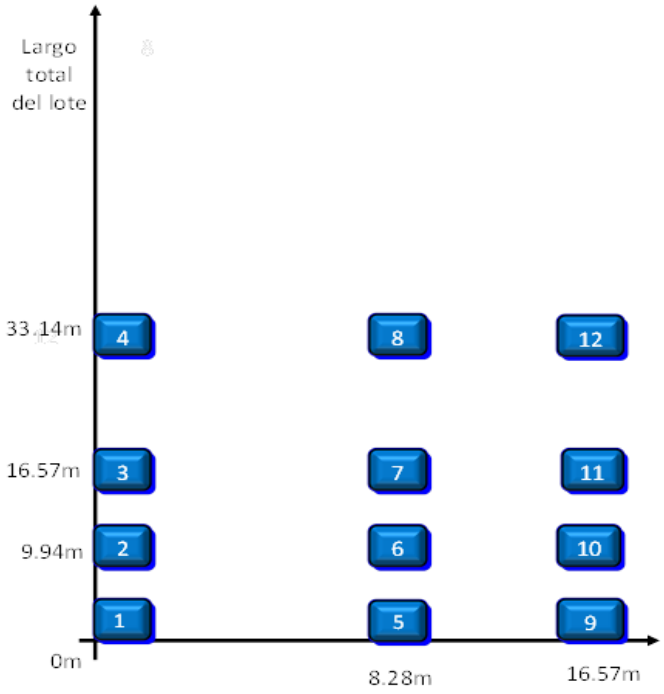



**Figura 3-15:** Esquema básico de muestreo aplicado en cada lote estudiado.

Para aplicar este esquema, en cada lote se definió el cero de referencia, ubicado siempre sobre una de las esquinas del lote. Y a partir de esta referencia establecida, y utilizando la forma rectangular de cada lote, se tomó como base o eje a los cuatro lados del mismo y se definieron "filas y columnas imaginarias" de muestreo dentro del lote, mediante el conteo de una cierta cantidad de pasos, que luego se expresaron en metros. Así, el cruce entre los pasos contabilizados sobre el ancho y el largo de cada lote, definía uno de los doce puntos de muestreo.

Una vez en el laboratorio se procedió a la separación/lavado entre los fragmentos de PEMR y tierra que pudieran tener asociada, su conteo y pesaje a fin de conocer la cantidad y el tamaño total de PE relevado en cada punto muestreado. Esta se realizó empleando dos metodologías diferentes. Para el caso de los fragmentos fácilmente distinguibles o visibles al ojo humano, estos fueron directamente tomados manualmente con guantes, se lavaron con agua y se dejaron secar a temperatura ambiente. Para el caso

de los trozos más pequeños, se recurrió al método de flotación. Se colocaron las piezas en cubetas con agua y se retiraron los fragmentos de PE flotantes en agua; se lavaron y dejaron secar a temperatura ambiente. Debido a las formas irregulares de las piezas de PEMR no era posible medir sus áreas. Por lo tanto, la forma más precisa de estudiarlas fue a partir de su masa. Se procedió entonces a estudiar la relación existente entre la masa y el área del PE virgen, cuya ecuación de relación lineal obtenida fue aplicada para calcular el área de PE a partir de su masa.

Para dicho estudio se cortaron tres cuadrados de PEM virgen de 3X3, 6X6 y 10X10 cm de lado respectivamente, y se registraron sus masas correspondientes. Se representó y obtuvo la ecuación lineal existente entre estos dos parámetros (Figura: 3-16) y se la utilizó para calcular el área de cada fragmento de PEMR relevado.

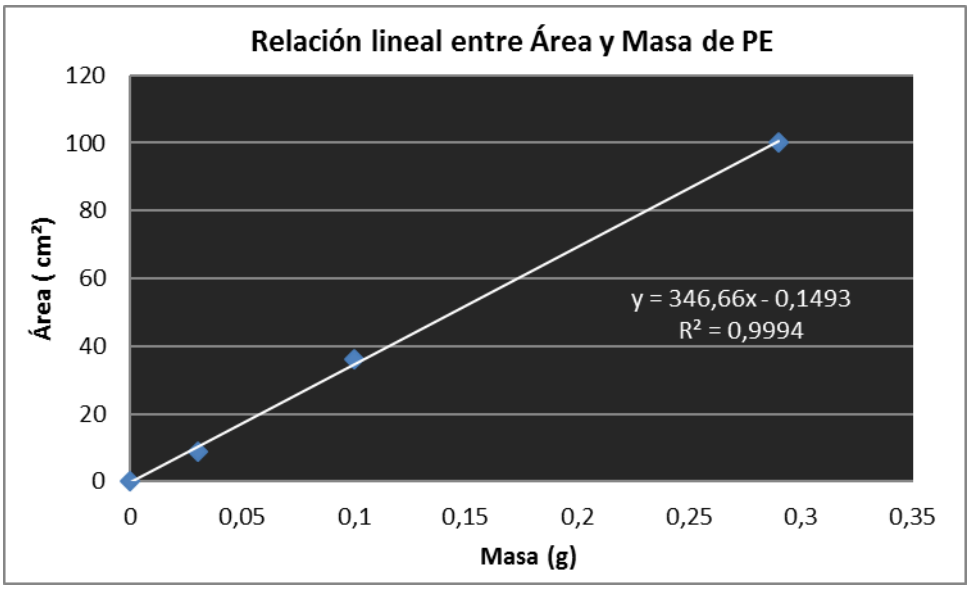



**Figura 3-16:** Ecuación lineal obtenida para el área y masa de PEM

Para los casos en los que el tamaño de los fragmentos eran ínfimos, se decidió pesarlos en grupos por punto muestreado, para garantizar precisión en los valores de masa registrados, en función del mínimo valor de masa requerido por la balanza analítica utilizada.

### 3.2.3. Ensayos de laboratorio

Uno de los objetivos de los muestreos en campo fue estudiar la **distribución** de plaguicidas en el ambiente hortícola. Paralelamente, los ensayos de laboratorio (descriptos en esta sección) fueron diseñados para investigar el **comportamiento** de los materiales plásticos agrícolas en contacto con plaguicidas y suelo productivo. Retomando algunas ideas centrales de esta tesis, se puede decir que una vez que se había estudiado cuánto plaguicida llega al PE y qué cantidad de PEMR se incorpora al recurso suelo, las siguientes interrogantes fueron: ¿Cómo pueden estos fragmentos de PE intervenir en la dinámica de los plaguicidas? ¿Cómo pueden interactuar los plásticos con plaguicidas en una matriz compleja como lo es el suelo? ¿Qué capacidad de retener, permear, sorber o rechazar plaguicidas presentan estos materiales poliméricos cuando se encuentran en contacto directo con el suelo? En primer lugar entonces, se realizó una serie de ensayos para caracterizar las interacciones existentes entre las películas de PE y las moléculas de determinados plaguicidas. En segunda instancia, se diseñaron nuevos ensayos donde se sumó la variable suelo.

En términos generales, se podría decir que en esta investigación se abordaron cinco propiedades de los materiales plásticos en contacto con plaguicidas y suelo: la **permeabilidad** de las películas plásticas frente a las moléculas de plaguicidas, su capacidad de **sorción** frente a estas moléculas, la posible Influencia de las matrices plásticas sobre la **estabilidad** y **degradación** de las moléculas de plaguicidas, y por último, la capacidad de **migración** de los plaguicidas desde las matrices plásticas hacia otros ámbitos, como el suelo o el aire.

Como primera cuestión, fue necesario realizar algunas pruebas exploratorias sobre los dos tipos de PE estudiados. Inicialmente se los sometió a un lavado de ultrasonido con solvente CHX, que luego fue analizado por CG, para descartar la posibilidad de que por la composición del propio material existieran interferencias en la respuesta del cromatógrafo gaseoso. Los cromatogramas mostraron que no existían tales interferencias, por lo cual se decidió seguir utilizando este método de análisis, incorporando los cambios necesarios en cada tipo de ensayo.

### 3.2.3.1. **Permeabilidad del PE a moléculas de plaguicidas**

Los materiales poliméricos presentan una fase porosa. La capacidad de un material para permear un determinado compuesto químico, estará modulada por diferentes variables: por un lado las interacciones entre el material polimérico y en este caso los plaguicidas, lo que a su vez depende de la estructura química o molécula de plaguicida, y del tipo de polímero y las condiciones de procesamiento del mismo[35]. Por lo tanto, esta tercera variable estará modulada por la composición química y el tipo de estructura del material polimérico, y la estructura química del plaguicida. Para el caso del PE, no se sabía si las membranas de mulching e invernaderos serían o no permeables a las moléculas de plaguicidas, o si por el contrario, actuarían como barrera de estos productos. Es por ello, que se diseñó un dispositivo de vidrio que permitiera medir si existía migración de plaguicidas a través de estas membranas poliméricas. Vale aclarar que se entiende por migración al proceso de transporte o transferencia de las moléculas de plaguicida desde una de las caras del plástico, hacia la otra. Lo que en definitiva implica que para que exista migración debe ocurrir un proceso por el cual las moléculas de plaguicidas atraviesan estos polímeros.

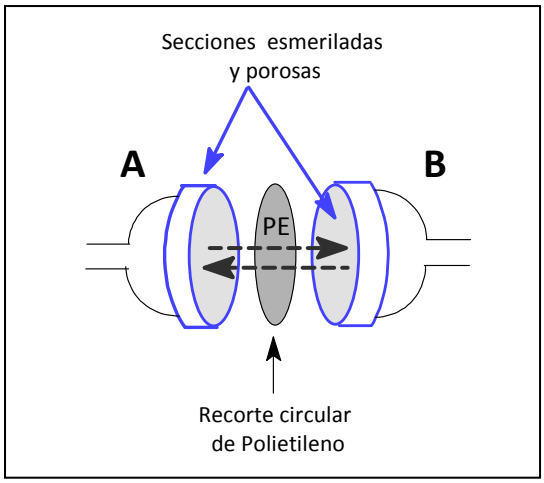



**Figura 3-17:** Representación esquemática del dispositivo para estudiar la permeabilidad de las películas plásticas.

**Descripción del dispositivo**

Dicho dispositivo está compuesto por dos compartimientos de vidrio exactamente iguales (A y B), que se pueden solapar perfectamente entre sí sobre una superficie de contacto circular (Figura 3-17), mediante una pinza de metal. Esta superficie circular es porosa y esmerilada con el objeto de permitir la transferencia de moléculas. A su vez, se coloca entre A y B, a modo de "sándwich", un recorte circular de membrana de PE del mismo diámetro que la superficie de contacto vidriada, y se hace trasvasar por allí una solución de plaguicida desde A (solución con plaguicida) hacia B (solvente puro). A partir de ello, se exploró si efectivamente existía transferencia de moléculas de plaguicida a través de la película plástica.

A su vez, cada compartimiento A y B, se encuentra conectado con una especie de tubo abierto en la parte superior, donde se puede cargar una solución, y tapar con tapón esmerilado. De esta manera, se pueden cargar los compartimientos A y B, donde inicialmente el analito de interés sólo se encuentra presente en uno de los dos compartimientos, y evaluar la permeabilidad de estos materiales midiendo el cambio de concentración del analito en el segundo compartimiento, donde la concentración inicial es cero.

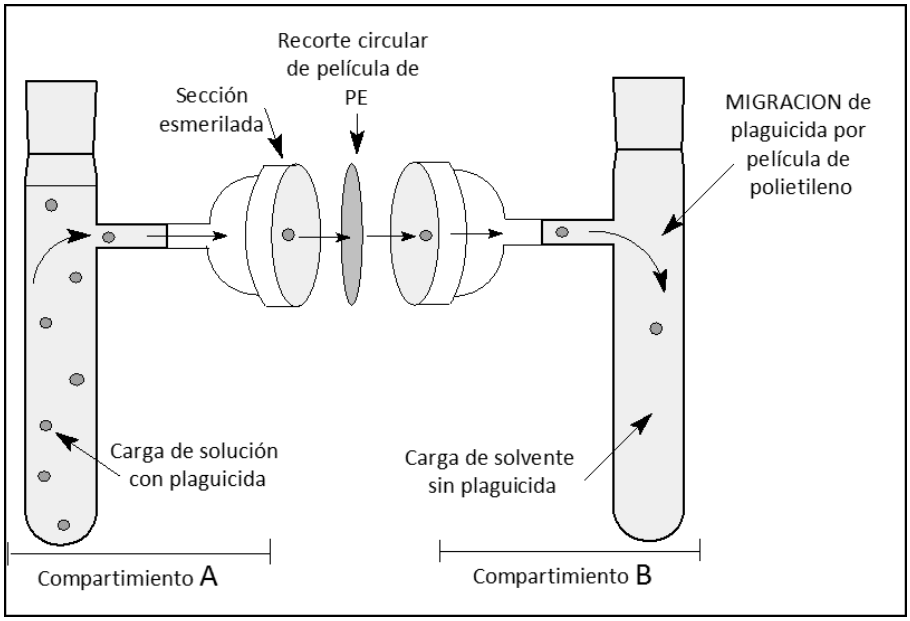



**Figura 3-18:** Representación esquemática del dispositivo completo para medir migración de plaguicidas.

#### 3.2.3.1.1. Ensayo de permeabilidad

- Se cortó y colocó el recorte circular de membrana de PE de cinco cm de diámetro, entre A y B. Y se selló el sistema a modo de "sándwich" con pinza de metal.
- En el compartimiento A se colocaron 75mL de una solución de trifluralina en ciclohexano, de concentración igual a 200 ppm (m/v). Se incorporó allí un buzo de metal para agitación, y se tapó con tapón esmerilado.
- Luego se colocaron 75mL de solvente puro ciclohexano en B, nuevamente se agregó un buzo de agitación metálico, y se tapó con tapón esmerilado el compartimiento B.
- El dispositivo se sostuvo con dos soportes de metal y pinzas, en la sección de tubo de A y B. Además, se apoyó sobre dos agitadores magnéticos respectivamente.
- Se encendieron los agitadores y se comenzó con el proceso de toma de muestras en función del tiempo.

Para el compartimiento A, se tomó muestra únicamente en dos momentos. Una a tiempo igual cero, al inicio de la experiencia, y la segunda al terminar el ensayo, para saber cuál era la cantidad final de trifluralina que había quedado allí, y por lo tanto, poder completar el cálculo del balance de masa. Para los experimentos de permeabilidad se seleccionó a la trifluralina, considerando tres razones fundamentales. En primer lugar, se sabe que es un herbicida ampliamente utilizado en las huertas estudiadas. En segundo término, porque se encuentra dentro del grupo de plaguicidas con los cuales se viene trabajando, y consecuentemente, ya se había puesto a punto la metodología de tratamiento y análisis en CG. Y la última razón tuvo que ver con la coloración del producto. Una ventaja que presentó la trifluralina frente a otros plaguicidas fue que en solución presenta un intenso color amarillo, como se puede apreciar en la figura 3-19. Esta característica fue decisiva, dado que se buscó saber rápidamente si las películas de PE tenían o no la capacidad de permitir el pasaje de moléculas, y por simple observación del avance o cambio de la coloración en el compartimiento B, previa a la determinación por CG, se podría inferir si estaba o no ocurriendo este proceso. Los agitadores magnéticos se mantuvieron funcionando durante el tiempo de duración de las experiencias. Luego, se comenzó con el muestreo de extractos de solución de B. Esta experiencia se realizó tanto para PE de mulching como para PE de invernadero, repitiendo las mismas condiciones de trabajo, bajo la idea de que la información obtenida acerca del comportamiento de la trifluralina

en contacto con cada una de estas membranas fuese comparable. Para el caso del ensayo con PE de mulching se muestreó durante 7 días, mientras que para el ensayo con PE de invernadero se muestreó durante 9 días. La frecuencia en la toma de muestras fue de dos veces diarias, una por las mañanas y la segunda durante las tardes. El volumen muestreado cada vez, en el compartimiento B fue de 0.1mL, tomado con jeringa de 0.25mL. Este volumen de solución fue depositado en viales de CG de capacidad igual a 1.8mL y se completó con un volumen igual a 1.5mL de ciclohexano, medido con pipeta graduada, pero además habiendo registrado en balanza analítica las respectivas masas finales resultantes de la suma entre los volúmenes de cada extracto y los 1.5mL adicionales en cada vial. Se decidió trabajar por pesada a fin de obtener mayor precisión en los resultados. Además, esta etapa adicional de tener que agregar un volumen de 1.5mL de solvente adicional en cada extracto fue necesario para garantizar dos cuestiones: por un lado, que se cumpliera con el requisito de que cada vial contara con un mínimo volumen necesario para poder ser analizado por CG. Y, en segunda instancia, se necesitaba que el volumen del extracto no fuese importante en términos relativos a los 75mL de solución presentes en el compartimiento B, a modo de poder garantizar la continuidad del ensayo sin interferir de manera significativa sobre el volumen total en B, y por ende sobre la concentración de plaguicida. Interesa recordar en este punto, que para poder calcular el balance de masa es necesario conocer la masa y concentración inicial y final en ambos compartimientos. Para finalizar, al concluir con la toma de los extractos planificados en cada caso, y bajo la finalidad de verificar la coherencia en las cantidades de trifluralina recuperadas, se calculó el balance de masa. Esto es, se consideró que la concentración inicial de trifluralina colocada en A, a tiempo “0”, debía ser coherente con las cantidades finales totales obtenidas de la suma entre lo que quedaba en A y lo que se había transferido a B, al finalizar el ensayo.

**Figura 3-19:** Foto del dispositivo diseñado para medir permeabilidad/migración, al momento inicial de la experiencia.

Mediante el cálculo del balance de masa, se obtuvo que estos valores fueron elevados en ambos casos, lo que muestra que la metodología de trabajo proporciona niveles aceptables de recuperación del producto en cuestión (Tabla 3-12). Los mismos se consideran razonables, teniendo en cuenta además, que la trifluralina presenta un valor elevado de presión de vapor respecto de otros plaguicidas, y que durante la toma de muestras para cada tiempo, el sistema pudo haber experimentado evaporación. Aún así, los porcentajes totales recuperados de trifluralina al final de cada experiencia fueron importantes.

| tipo de PE | Concentración (ppm) | | | | Total recuperado |
|---|---|---|---|---|---|
| | inicial en A | final en A | final en B | final total | |
| Mulching | 86,5 | 68,9 | 10,6 | 79,5 | 92% |
| Invernadero | 100 | 92,1 | 1,5 | 93,6 | 94% |

**Tabla 3-12**: Datos medidos por CG, correspondientes al estudio de migración de trifluralina por PEM y PEI.

### 3.2.3.2. **Sorción de endosulfán en PE**

Otra pregunta relevante que guió esta investigación, fue si los materiales poliméricos eran capaces de retener en su fase porosa a partículas del tamaño y propiedades como

los plaguicidas; considerando que estos materiales no se encuentran aislados, sino que forman parte de un ambiente complejo, de continuo contacto e intercambio con el medio externo. Se propuso entonces, estudiar si existen procesos de sorción-desorción de plaguicidas en los polímeros sintéticos PEM y PEI. El término "sorción" describe la asociación de compuestos químicos en forma disuelta o gaseosa con un sólido, sin referirse al mecanismo específico por el cual ocurre. Se define sorción como la interacción de un átomo, molécula o partícula con la superficie sólida de una interfaz sólido-líquido ó sólido-gas. Este término general incluye a la absorción y a la adsorción[129]

A continuación se describe una serie de ensayos realizados para generar evidencia que apoye la hipótesis de que estos materiales plásticos tienen la capacidad de retener moléculas de plaguicidas en los poros de su fase amorfa.

Para estudiar el fenómeno de sorción se diseñaron dos series de experiencias, los ensayos de inmersión y los ensayos de hisopado. En todos los casos el plaguicida seleccionado fue el insecticida endosulfán. Los experimentos se realizaron sobre secciones de film de PE de 3 x 6cm de lado.

#### 3.2.3.2.1. Ensayo de inmersión

La serie de los ensayos "de inmersión" consistió básicamente de dos etapas. Durante la primera, varias secciones de PE de mulching e invernaderos fueron saturadas con plaguicidas, sumergiéndolas en soluciones concentradas de endosulfán en tres mezclas de solventes. Durante la segunda etapa, se procedió con la extracción de endosulfán en los plásticos y se lo determinó cuantitativamente.

Para la saturación del material polimérico se prepararon tres soluciones A, B y C. En la solución A la mezcla de solventes fue Metanol-Agua en proporción 80:20. En la solución B, los solventes utilizados fueron nHexano- Tolueno en proporción 50:50. Y en la C se usó

[129] Richelle, M.Allen-King; Hester Groenevelt C.; James Warren; Douglas M.Mackay. (1996). Non-linear chlorinated-solvent sorption in four aquitards. Journal of Contaminant Hydrology. Vol: 22. Pág. 203.221.

Etanol puro. En todos los casos, la concentración final de endosulfán en solución fue de 200 ppm (m/v), preparada a partir de su formulado comercial.

Luego, se colocó un volumen de 10mL de cada solución de endosulfán en quince tubos (seis tubos con solución A, otros seis tubos con solución B y otros tres con solución C) de 10mL de capacidad con tapa a rosca. Seguidamente, se cortaron quince secciones de 3x6cm de películas de PE, (9 de PE de mulching y 6 de PE de invernadero), que fueron sumergidos en los tubos anteriormente descriptos. De esta manera, se contó con un sistema de estudio de quince tubos en total con dos variables: Los solventes de cada solución y el tipo de PE (Tabla 3.10).

| | | Soluciones de endosulfán en diferentes solventes | | |
|---|---|---|---|---|
| | | **A:** metanol-agua (80:20) | **B:** nHexano-Tolueno (50:50) | **C:** Etanol |
| Tipo de PE | Mulching | 3 réplicas | 3 réplicas | 3 réplicas |
| | Invernadero | 3 réplicas | 3 réplicas | NM |

**Tabla 3-13:** Datos correspondientes al ensayo de inmersión

El material polimérico se dejó saturar durante 24 hs. Luego se retiraron los plásticos de las soluciones correspondientes, se enjuagaron con agua destilada y se dejaron secar a temperatura ambiente.

En la segunda etapa, se aplicó una serie de cuatro procesos sucesivos de extracción del endosulfán sobre cada sección de plástico saturada. Sobre los recortes de PE se aplicó una serie de tres enjuagues rápidos consecutivos en ciclohexano. Cada recorte se sumergió en 6mL de dicho solvente con pinza de metal, durante dos segundos, en tubos de 10mL. Por último, se sometió cada fragmento de PE ya enjuagado a una última extracción de plaguicida remanente en 20mL de ciclohexano por agitación de ultrasonido, durante quince minutos. Al conjunto de estas cuatro etapas extractivas de plaguicida se las llamó a, b, c y d (Figura 3-20).

A partir de esta metodología secuencial de extracción de plaguicida en PE, se estudió la cantidad de plaguicida liberada en cada etapa, asumiendo como hipótesis que el endosulfán recuperado durante la última etapa (sonicado), se encontraba sorbido en el material polimérico.

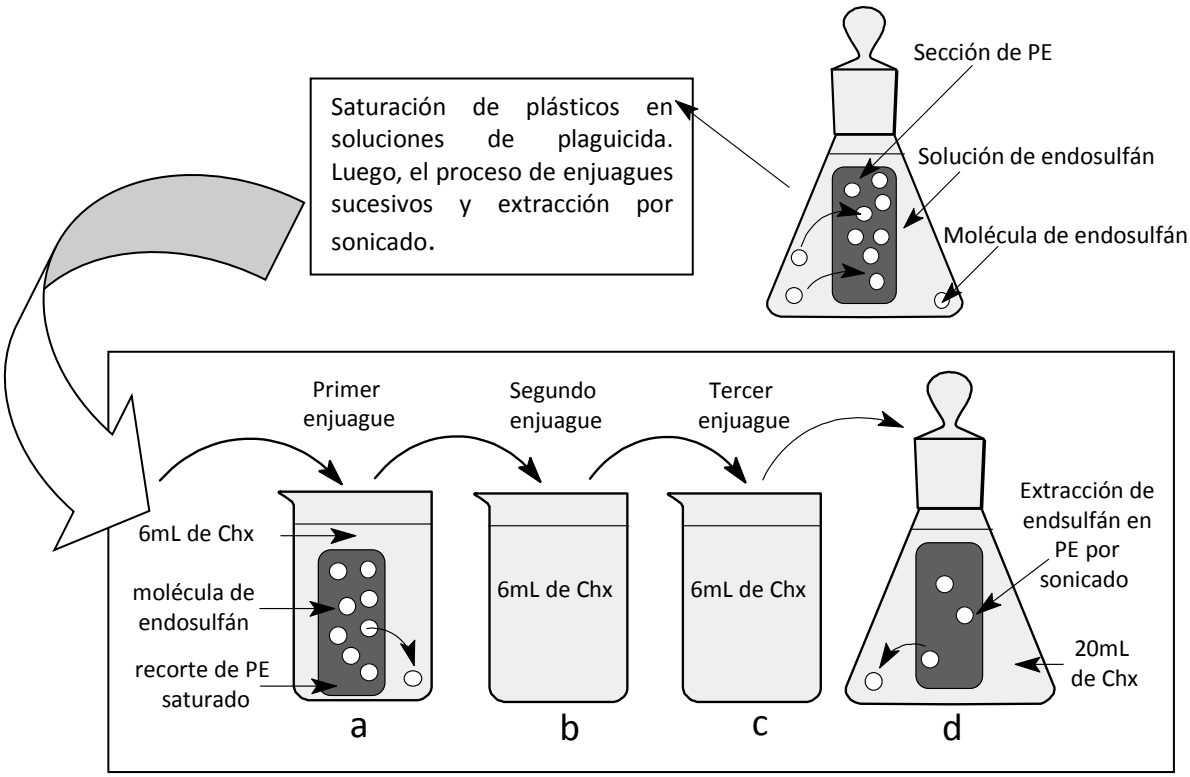



**Figura 3-20:** Etapas de saturación de plásticos, y enjuagues sucesivos por inmersión y sonicado, para la remoción de moléculas de endosulfán.

#### 3.2.3.2.2. Ensayo de Hisopado

En esta serie de ensayos se fueron incorporando diferentes ajustes hasta alcanzar porcentajes de recuperación de endosulfán aceptables. Dado que para el PE de mulching no se alcanzaron resultados reproducibles; se decidió continuar ensayando únicamente con PE de invernadero. El procedimiento final se sistematizó de la siguiente manera: se preparó una emulsión acuosa a partir del formulado comercial de endosulfán, de concentración igual a 175ppm (m/v). Se cortaron piezas de 3x6 cm de PE de invernadero por quintuplicado (cinco réplicas). Luego, se depositó sobre cada una de ellas un volumen

de 20microlitros de esta solución medidos con jeringa de 50 microlitros. Se dejó secar durante 24hs a temperatura ambiente y se trabajó sobre un método de recuperación del producto desde la superficie. Para ello, se extrajo el endosulfán hisopando sobre la superficie de la película de PE con trozos de tela de algodón del mismo tamaño embebidos en solvente ciclohexano. El tratamiento de hisopado sobre cada fragmento de PE con endosulfán se realizó cuatro veces consecutivas, cambiando de paño cada vez, a fin de detectar las cantidades parciales de plaguicida hisopada en cada repetición. Además, se colocó respectivamente, un trozo de tela de algodón de aproximadamente 5x8 cm a modo de "base" de la sección de PE antes de hisopar, para garantizar la menor pérdida de producto posible durante los hisopados y recuperar en esta sección de tela de base cualquier posible pérdida por arrastre durante el hisopado de PE. Finalmente, se sometió de manera individual cada fragmento de PE y de tela (utilizado para hisopar) a una extracción exhaustiva de deltametrina en solvente Chx por agitación de ultrasonido. Para el caso de la extracción en los paños de tela, se colocaron por separado en erlenmeyers de 125mL de capacidad, con tapón esmerilado y se sumergieron en un volumen de ciclohexano igual a 10mL.Mientras que los fragmentos de PE fueron colocados en tubos de capacidad igual a 10mL y se sumergieron, también por separado, en un volumen de ciclohexano igual a 5mL. Luego, todos estos extractos fueron sometidos a un proceso de agitación por ultrasonido. El proceso de sonicado duró 40 minutos y se analizó un extracto de cada muestra por CG, que fueron luego cuantificados mediante curva de calibración. A partir de esto, se calculó el balance de masa de endosulfán para cada sección de PE, considerando la suma de las cantidades parciales de plaguicida recuperadas en cada hisopado y contrastando con la cantidad total inicialmente depositada. Esto último resultó relevante en términos de poder evaluar la posibilidad de distinguir alguna tendencia en el comportamiento del producto sobre y dentro de la película plástica y también para evaluar la recuperación total de producto con este método. En el siguiente esquema se representan las diferentes etapas del procedimiento.

Como sistema "blanco" se consideraron fragmentos de PE sin aplicación de endosulfán, que fueron sometidos al mismo tratamiento que las muestras. Mientras que, como sistema de "control" se trabajó con portaobjetos de microscopios de vidrio, que

presentan tamaño similar a los fragmentos de PE, a los que se le aplicó exactamente el mismo procedimiento. Además de funcionar como sistema de control, el hisopado en vidrio se realizó a fin de verificar que la deposición de plaguicida fuese sólo superficial en esta matriz no porosa, a diferencia del ingreso de producto en el material polimérico poroso. Por último se realizó el exactamente el mismo procedimiento para PE de mulching, pero en esta oportunidad se trabajó con tres réplicas en lugar de cinco, como lo fue para el caso de PE de invernadero.

#### 3.2.3.3. **Estabilidad de deltametrina en PE, vidrio y tela**

Bajo la hipótesis de que los polímeros estudiados son capaces de albergar moléculas de plaguicidas en su fase porosa, se decidió indagar acerca de otro aspecto relevante del comportamiento de estos materiales en contacto directo con plaguicidas. Se evaluó entonces la capacidad de de los materiales plásticos para intervenir sobre la estabilidad de los plaguicidas, como resultado de las interacciones PE-plaguicida. Para abordar este aspecto, se ha realizado una experiencia denominada ensayo de estabilidad; en el que se estudió comparativamente la duración temporal de las moléculas de deltametrina en contacto con tres matrices diferentes: PEI, tela de algodón y vidrio. El objeto de esta comparación fue evaluar si la diferente distribución sobre estas tres matrices, superficial en el caso del vidrio e interna en el caso de la tela y el plástico, se traducía en alguna diferencia en la vida media de la deltametrina. El solvente de disolución fue Etanol dado que la deltametrina purificada no es soluble en agua, y a su vez, porque se buscó un solvente de alta presión de vapor para que se evaporara rápidamente una vez sembrada la solución sobre las tres matrices.

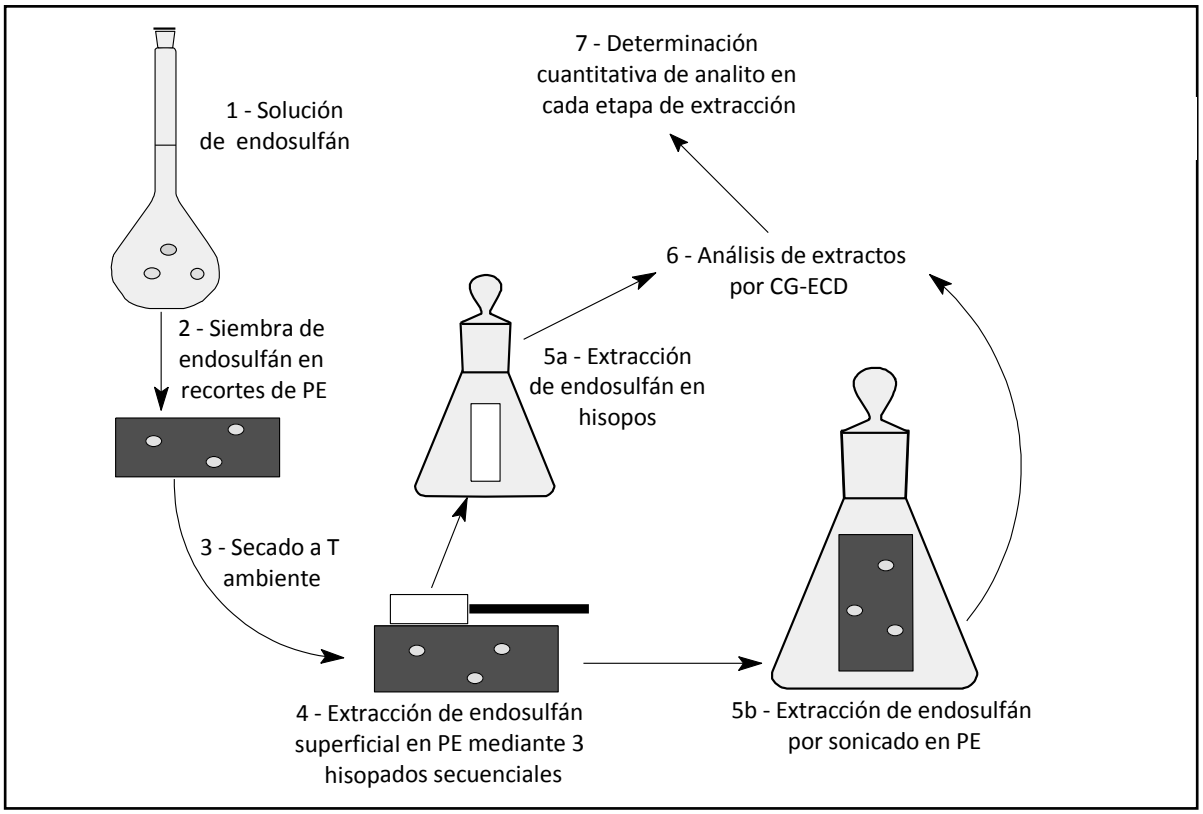



**Figura 3-21:** Representación esquemática de las etapas experimentales en el ensayo de hisopado

Metodológicamente el ensayo consistió en trabajar sobre pequeñas áreas de las tres matrices mencionadas, sembrar inicialmente una cantidad conocida de plaguicida, dejar secar, e ir tomando muestras a lo largo del tiempo y determinar en cada momento temporal fijado, la concentración de producto recuperada en cada muestra. Luego, se comparó la estabilidad de este producto en las tres matrices, a partir del análisis en el decrecimiento de la concentración del plaguicida en los sucesivos muestreos.

**Descripción del ensayo**

En primer lugar se preparó la solución de deltametrina recristalizada a partir de formulado comercial, DECIS FORTE (10%) para sembrar un determinado volumen sobre

cada una de las tres matrices. La concentración de esta solución fue de 622 ppm (m/v) en solvente Etanol.

En segundo lugar se trabajó sobre cada matriz. Con respecto al PE, se utilizó el de 100 micrones de espesor, es decir, el de invernadero. Se cortaron trozos de 3x6 cm de lado, y se trabajó con 21 réplicas, más 2 número de blancos. Sobre cada una de las 21 réplicas, se depositó un volumen de la solución de deltametrina (622ppm) igual a 25 microlitros, medidos con jeringa de 50 microlitros. Se dejó secar y se comenzó con el muestreo temporal. La duración del muestreo fue de 77 días. En total se realizaron 7 muestreos, con una frecuencia aproximada de 10 días. A su vez, cada muestreo consistió en tomar 3 réplicas de PE, y extraer de ellas la deltametrina. La extracción se hizo sumergiendo las secciones de PE en 10mL de Chx, colocadas en tubos con tapa, que fueron luego sonicados durante 20 minutos. El tratamiento de las 2 muestras blanco, se realizó una única vez, al comenzar el experimento, es decir a tiempo 0. La determinación cuantitativa, nuevamente se realizó por CG-ECG, mediante las correspondientes curvas de calibración.

Para el caso de la matriz de tela, se procedió con exactamente el mismo tratamiento que para los fragmentos de PE, con la única diferencia en que la matriz era de tela de algodón. Y, las curvas de calibración, en este caso se llevaron adelante sobre la misma tela estudiada.

Para el caso de la matriz de vidrio, también se trabajó con 21 muestras, que en este caso fueron portaobjetos de microscopio. Sobre cada una de las 21 réplicas, se depositó un volumen de solución de deltametrina de 622ppm igual a 200microlitros, medidos con jeringa de 250 microlitros. Nuevamente, se dejó secar y se comenzó con el muestreo temporal. La extracción de plaguicidas, se realizó en los mismos días, con la misma frecuencia, y utilizando la misma cantidad de réplicas por muestreo que para PE y Tela, con la única diferencia que, en este caso, el volumen de ciclohexano para la extracción fue de 40mL en lugar de 10mL. Esto se debió meramente a que los portaobjetos al ser rígidos, se debieron colocar en tubos centrífuga de capacidad igual a 50mL, en lugar de utilizar tubos de 10mL, donde el ancho de los tubos es menor que el ancho de los

portaobjetos. Nuevamente el tratamiento de los blancos fue únicamente por duplicado y al comenzar la experiencia, y la determinación cuantitativa por CG-ECD.

Matriz de PEI Matriz de Tela Matriz de Vidrio

**Figura 3-21:** foto de los fragmentos correspondientes a las tres matrices estudiadas en el ensayo de estabilidad de la deltametrina

Como se puede apreciar en las imágenes, para apoyar los recortes o secciones de las tres matrices, se utilizó un soporte de poliestireno expandido. Los portaobjetos de vidrio simplemente fueron apoyados sobre el soporte, mientras que para los casos de PE y tela se sujetaron a esta base mediante chinches y alfileres respectivamente.

### 3.2.3.4. **Degradación de deltametrina en contacto con PE y vidrio**

Se continuó la investigación pretendiendo estudiar cómo responde un plaguicida en una matriz de PE frente a su exposición a diferentes factores agresivos. Para conocer si existe influencia de la matriz de PE sobre la estabilidad o vida media de la deltametrina, se recurrió a estudios comparativos de este mismo producto, expuesto a las mismas condiciones de estrés, esta vez interactuando con PEM, PEI y vidrio como materiales de soporte. Sobre cada una se depositó una determinada cantidad de solución de plaguicida, se dejó secar el sistema “matriz-plaguicida”, y se lo expuso frente a dos situaciones de estrés: una de ellas química y la otra fotoquímica. Luego se comparó la degradación de este producto en contacto con los diferentes soportes implementados. Para ambos

ensayos se trabajó con deltametrina. Vale aclarar que la degradación implica un proceso de deterioro o cambios en la estructura química y propiedades.

La hipótesis es nuevamente, que si la deltametrina se encuentra en los poros de la fase amorfa del material polimérico, debería presentar una menor degradación frente a otra matriz como vidrio, donde no existen poros que "protejan" a las moléculas de deltametrina de los factores de estrés a los que fueron expuestas.

#### 3.2.3.4.1. Degradación química

En esta sección se estudió comparativamente la respuesta química de la deltametrina en contacto con PEI y vidrio, esta vez habiendo sido expuesta a una solución acuosa de NaOH concentrada, como agente de degradación química. Como ya se mencionó, se quería indagar si la interacción entre las moléculas de plaguicida y el material "soporte" influía en la vida media del producto.

**Descripción del ensayo**

Se prepararon 18 fragmentos de 3x6cm de PEI y 18 portaobjetos de vidrio, en los que se depositó una cantidad conocida e igual de solución de deltametrina en ciclohexano. Para las 18 muestras de ambas matrices se trabajó exactamente de la misma manera a fin de que el ensayo sea comparativo donde la única diferencia fuese el material soporte. La concentración de la solución fue de 1500ppm de deltametrina en ciclohexano. El volumen sembrado en cada soporte del ensayo fue igual a 10microlitros, medidos con jeringa de 50 microlitros. Se dejó secar esta siembra y se realizó el siguiente tratamiento, respectivamente. Para las primeras tres réplicas se extrajo la deltametrina a tiempo cero, sin haber sido expuestas a solución de NaOH. Luego, se trabajó con seis muestras CONTROL, tres de ellas se midieron a las 22hs. de la siembra, y las otras tres a las 72hs. Estas seis muestras de control no fueron expuestas a una solución de NaOH sino que simplemente fueron sumergidas en agua destilada. Por último, las nueve muestras restantes fueron sumergidas en 10mL de solución acuosa de NaOH de concentración 1M

durante diferentes tiempos de exposición. Las primeras tres de la serie de nueve muestras expuestas al NaOH fueron extraídas y analizadas a las 20hs. transcurridas desde el comienzo de su exposición al NaOH. Luego, otras tres se extrajeron a las 36hs, y las últimas tres muestras se estudiaron a las 63 hs. de exposición. En la siguiente tabla se resume esta experiencia.

| | | Tipo de exposición | Tiempo (hs.) | Réplicas | Nombre | Total Soportes |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Matriz | PEI | Ninguna | 0 | 3 | T0 | 18 |
| | | Agua | 22 | 3 | CONTROL | |
| | | Agua | 72 | 3 | CONTROL | |
| | | Sol. NaOH 1M | 20 | 3 | Muestra | |
| | | Sol. NaOH 1M | 36 | 3 | Muestra | |
| | | Sol. NaOH 1M | 63 | 3 | Muestra | |
| | Vidrio | Ninguna | 0 | 3 | T0 | 18 |
| | | Agua | 22 | 3 | CONTROL | |
| | | Agua | 72 | 3 | CONTROL | |
| | | Sol. NaOH 1M | 20 | 3 | Muestra | |
| | | Sol. NaOH 1M | 36 | 3 | Muestra | |
| | | Sol. NaOH 1M | 63 | 3 | Muestra | |

**Tabla 3-14:** resumen de matrices, tiempos de muestreos y número de muestras correspondientes al ensayo de degradación química

Respetando este esquema experimental, se analizó respectivamente cada extracto por CG y se comparó la cantidad de deltametrina encontrada en cada caso, para ambas matrices o tipo de soporte.

#### 3.2.3.4.2. Degradación fotoquímica

Para este ensayo se investigó la estabilidad fotoquímica de la deltametrina en tres soportes diferentes, PEM, PEI y cubreobjetos de vidrio. Nuevamente, se buscó estudiar si la relación entre las moléculas de plaguicida y el material "soporte" influía en la estabilidad de dichas moléculas.

**Descripción del ensayo**

Metodológicamente, y al igual que para la experiencia de degradación química, ésta consistió en depositar un volumen determinado de solución de deltametrina sobre las tres matrices a comparar, y una vez estabilizado el sistema, se expuso a cada soporte con plaguicida y sus respectivas réplicas a radiación UV, y se fueron extrayendo y analizando a diferentes tiempos de exposición.

Para cada matriz soporte estudiado, se preparó un total de 18 muestras. Estas se dividieron en seis sub-grupos de tres réplicas cada uno, y para cada grupo se midió la cantidad de deltametrina recuperada en el material a un tiempo diferente de exposición a radiación UV. En total el rango de tiempo de exposición para todos los casos fue entre 0 y 270 minutos. Además, se trabajó con seis controles para PEM y vidrio y cinco controles para PEI, a lo largo de este mismo rango de tiempo de exposición. Los controles consistieron en los mismos soportes y plaguicida, pero sin ser expuestos a radiación UV; simplemente se dejaron los soportes con el plaguicida al aire libre, y se los analizó a diferentes tiempos. Los soportes de PE fueron recortes de 3x3cm, y para los de vidrio, se trabajó con cubreobjetos de microscopio. Para llevar adelante la exposición de las muestras a la radiación UV se utilizó un dispositivo cerrado mediante una cámara con lámpara UV en su interior y espacio para colocar dichas muestras. El tiempo de exposición de las muestras puede ser controlado mediante el interruptor de encendido/apagado de la lámpara. En la Tabla 3-15 que se especifican los detalles de esta experiencia. Tiempos de muestreo, análisis para cada caso y matriz, y número de réplicas respectivamente.

| | | Tiempo de exposición (min.) | Nombre | Réplicas | Total Soportes |
|---|---|---|---|---|---|
| Matriz | PEI | 0 | Control | 1 | 5 |
| | | 30 | | 1 | |
| | | 60 | | 1 | |
| | | 120 | | 1 | |
| | | 240 | | 1 | |
| | | 15 | Muestra | 3 | 18 |
| | | 30 | | 3 | |
| | | 60 | | 3 | |
| | | 120 | | 3 | |
| | | 170 | | 3 | |
| | | 210 | | 3 | |
| | PEM | 0 | Control | 2 | 6 |
| | | 120 | | 2 | |
| | | 240 | | 2 | |
| | | 15 | Muestra | 3 | 24 |
| | | 30 | | 3 | |
| | | 60 | | 3 | |
| | | 90 | | 3 | |
| | | 180 | | 3 | |
| | | 240 | | 3 | |
| | Vidrio | 0 | Control | 2 | 6 |
| | | 120 | | 2 | |
| | | 240 | | 2 | |
| | | 20 | Muestra | 3 | 24 |
| | | 40 | | 3 | |
| | | 55 | | 3 | |
| | | 85 | | 3 | |
| | | 145 | | 3 | |
| | | 205 | | 3 | |

**Tabla 3-15:** Resumen de matrices, tiempos de muestreos y número de muestras correspondientes al ensayo de degradación fotoquímica.

### 3.2.3.5. **Comportamiento del sistema: PE+Suelo+Plaguicida**

Habiendo estudiado algunas propiedades de los materiales poliméricos de mulching e invernaderos, quedaba pendiente investigar cómo podría ser el comportamiento de estos polímeros en condiciones reales. Esto es, en contacto con nuevas variables a considerar como por ejemplo el suelo y el aire. La necesidad de obtener respuestas a estas preguntas, cristalizó en el diseño de dos nuevas series de experiencias. La idea fue diseñar un ensayo a escala de laboratorio, que simulara y representara con la mayor precisión posible una situación real del sistema de estudio. Consecuentemente, en primer lugar se estudió la migración y distribución de tres plaguicidas diferentes en el sistema suelo-PEM, en columnas clásicas de vidrio. Este dispositivo se construyó disponiendo una determinada cantidad de suelo hortícola con fragmentos de mulching virgen, sobre los cuales se aplicó una solución de plaguicida. Luego se determinó la cantidad relativa del agroquímico presente en el suelo y en el PEM. En segundo lugar, se estudió la migración de tres plaguicidas desde el PEM hacia el suelo productivo y la atmósfera, simulando una situación real de aplicación. Para ello se diseñaron las llamadas celdas micro-ambientales o microambientes construidos. En estas celdas en escala de laboratorio se representó la estructura de lo que sería un lomo de cultivo en campo con suelo, mulching y cobertura de túnel o PE cristal. En este dispositivo construido se aplicó una fumigación inicial con solución de plaguicida sobre el PEM, y se determinó la cantidad relativa de plaguicida sobre las variables mulching, suelo y túnel, a diferentes tiempos.

#### 3.2.3.5.1. Distribución de plaguicidas en columnas

A fin de evaluar el posible efecto colector de moléculas de plaguicidas, por parte del PE de mulching, se desarrolló un ensayo de columna clásica. Esta serie de experiencias consistió en colocar en la columna una cantidad de tierra, con pequeñas secciones de PE introducidas a una cierta profundidad en esta tierra. Y luego se expuso este sistema al vertido de una solución con plaguicida. A partir de ello, se determinó la cantidad de plaguicida por un lado en la tierra, y por otro en las secciones de PE (ver figura 3-23).

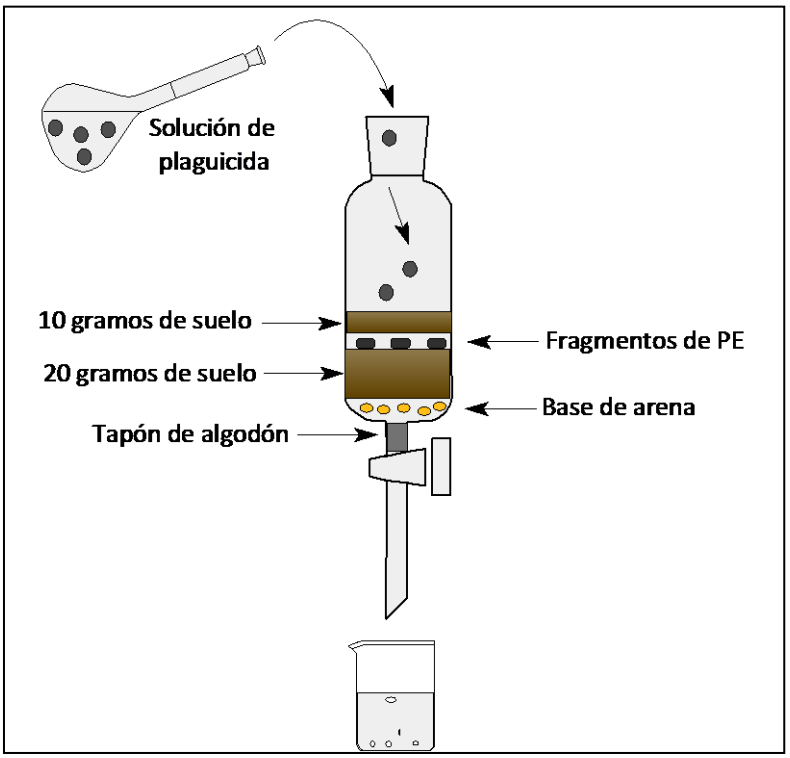



**Figura 3-23:** Representación esquemática del ensayo en columnas

Esta serie de ensayos se realizó de manera independiente para tres plaguicidas diferentes; trifluralina, procimidone y clorpirifos. Con este propósito, se trabajó con columnas de vidrio de 50cm de largo y 4cm de ancho. En primer lugar se rellenó la salida de la columna con algodón, formando una especie de tapón que permitiera el pasaje de líquidos pero no de sólidos, y se depositó sobre la base de la columna, una delgada capa de arena, para evitar la pérdida de suelo por la columna, y favorecer la distribución uniforme del mismo. Luego se rellenó la columna con 20g de suelo hortícola (2cm de alto). A estos 2cm de suelo se le incorporó un área total de 1.8cm$^2$ de PE de mulching virgen, fraccionado en 8 pequeñas secciones. Y por último, se agregó cuidadosamente 10g adicionales de suelo hortícola para cubrir los fragmentos de mulching. Este sistema intentó representar lo más precisamente posible la situación real de campo, donde ocurre

la incorporación de secciones de PE de mulching residual en el suelo productivo. Es por eso que, la cantidad de mulching virgen (1.8cm$^2$) incorporado a los 30g totales de suelo en la columna, se calculó y decidió, en función de la proporción encontrada en los muestreos de campo, para estas dos variables. Una vez armado el dispositivo de base conformado por el sistema **suelo-PE** en columna, se procedió con la adición de 10mL de solución de plaguicida vertida cuidadosamente a partir de la parte superior. La concentración de la solución de plaguicida fue igual a 960mg de trifluralina, procimidone y clorpirifos respectivamente, y en todos los casos se preparó a partir del formulado comercial en agua. A continuación se esperó unos minutos para dejar estabilizar el sistema y se vertieron, de manera adicional, 100ml de una solución acuosa de $CaCl_2$ (0,01 M) para eluir el líquido en la columna[130]. Se dejó escurrir el sistema través del robinete. Finalmente, las piezas de plástico y el suelo fueron separadas manualmente. Los fragmentos de PE fueron lavados con agua destilada y secados al aire a temperatura ambiente. Y se realizó el proceso de extracción de plaguicidas en cada matriz para determinar por cromatografía gaseosa el contenido de plaguicida en los extractos. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Esta serie de experiencias se realizó exactamente bajo la misma metodología, para tres plaguicidas diferentes para indagar si estos tres productos, con principios activos diferentes, se comportaban de manera similar en el sistema de estudio. Los plaguicidas seleccionados fueron trifluralina, procimidone y clorpirifos. Cada experiencia consistió en trabajar con tres columnas iguales, llamadas A, B y C. Donde A fue el blanco y B y C fueron duplicados. Es decir se les aplicó el mismo tratamiento. En cada columna se colocó una suerte de tapón con algodón y una base de arena. Se pesaron y colocaron respectivamente 20 gramos de suelo seco originario de las huertas de estudio. Se cortaron pequeños fragmentos de PE de mulching, (cuya área total fue igual a 1.8 cm$^2$ respetando las proporciones encontradas en campo). Se incorporaron los fragmentos de PE a cada columna, y se agregaron 10 gramos adicionales de suelo, que fueron colocados cubriendo el PE. En total, cada columna contó con 30gramos de suelo y 1.8cm$^2$ de película de PE. A continuación se preparó una solución de trifluralina de la siguiente manera: se

[130] Barriuso, E., Koskinen, W.C., Sadowsky, M.J., (2004). Solvent extraction characterization of bioavailability of atrazine residues in soils. J. Agric. Food Chem. 52, 6552–6556.

midieron 10 microlitros del formulado comercial Trigermin (48% m/v) y se diluyeron en 50mL de agua. Se midieron 10mL de esta solución y se volcaron cuidadosamente al sistema utilizando como medio para arrastrar la solución una varilla de vidrio para que la columna quedara lo más estructurada posible y evitar que los fragmentos de mulching salieran a la superficie por flotación. Esto fue importante porque en las huertas el mulching residual recuperado se encontró a unos pocos centímetros de profundidad del suelo, y se quería ver si aún estando cubierto por suelo, el plaguicida llegaba a la matriz plástica. Luego se aplicó y dejó escurrir un volumen igual a 100mL de solución de ClCa 0,01M. Por último, se dejó estabilizar el sistema durante 24 o 48 hs. Y se procedió a desarmar el sistema en la columna y separar los fragmentos de mulching del suelo, para extraer la trifluralina en cada matriz. Se realizó además un balance final de la masa recuperada de plaguicida, y se la comparó con la cantidad inicial aplicada, para validar el método y comprobar la obtención de un porcentaje de recuperación de producto aceptable. En el siguiente esquema se representa esta separación entre la matriz suelo y el PEM, para su posterior extracción, análisis y determinación cuantitativa.

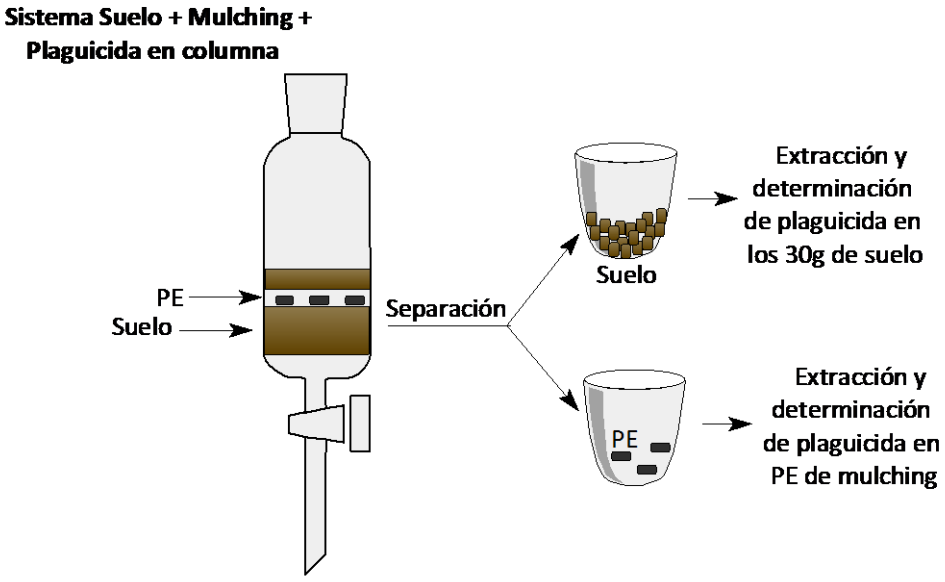



**Figura 3-24:** Representación esquemática del momento de separación del mulching y suelo para su posterior extracción y análisis, correspondiente al ensayo en columnas.

Cabe aclarar que sobre la columna denominada “blanco” no se aplicó plaguicida. Esto fue relevante considerando que el suelo utilizado provenía de las huertas de estudio y no se le realizó tratamiento de lavado previo. Esta misma metodología se desarrolló para procimidone y clorpirifos. A continuación se presenta un esquema representativo del modo de preparación de cada columna.

#### 3.2.3.5.2. Dinámica de plaguicidas en celdas o microambientes construidos

Para estudiar la capacidad de migración de plaguicidas desde el PE hacia suelo y la atmósfera, se diseñó un dispositivo que simula una situación real en huerta, para el caso de un cultivo en lomo con mulching. Para eso, se colocó sobre portaobjetos de vidrio una cantidad conocida de suelo, y esto fue envuelto con pequeñas secciones de PE de mulching virgen. A su vez, para intentar capturar la evaporación de plaguicida hacia el aire, se colocaron pinches de pared en los cuatro vértices del soporte del suelo, más dos intermedios y sobre estos se montó una lámina de film de PE, posibilitando la presencia de una pequeña distancia entre el PE de mulching y el film, ocupado por aire para simular una atmósfera propia.

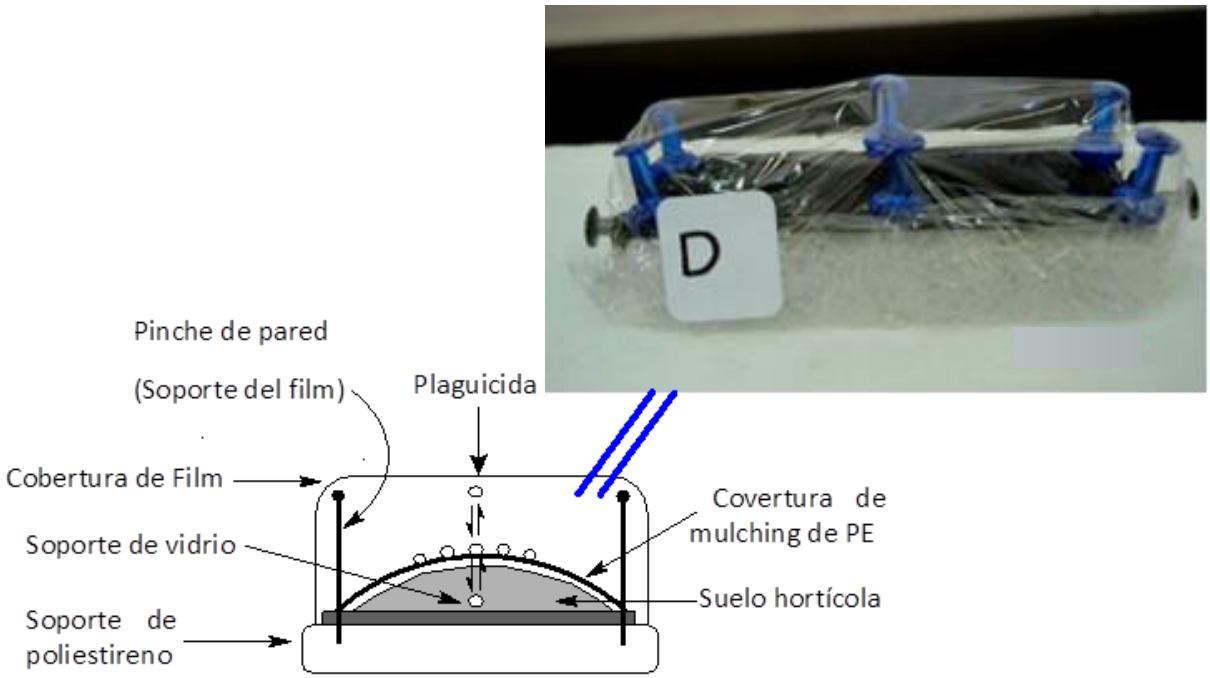



**Figura 3-25:** Representación esquemática y foto del dispositivo llamado microambientes construidos.

Dentro de este dispositivo llamado micro ambiente, o celdas micro ambientales, se aplicó una solución de plaguicida sobre el PE de mulching que envuelve al suelo, simulando una fumigación real pero sin cultivo. Luego, se cerró el sistema con el film utilizando como soporte los pinches de pared, y se estudió la distribución del plaguicida dentro de este dispositivo, a diferentes tiempos. Este último agregado de film de PE a modo de túnel se realizó pensándolo como material de barrera de contención y captura de aquellas moléculas de plaguicidas que pudieran evaporar y migrar entonces hacia la fase gaseosa. A partir de esto se esperaba poder estudiar no sólo la distribución del plaguicida entre el suelo y el PE de mulching, sino además en el aire, mediante la extracción y determinación cuantitativa de plaguicida presente en el film de PE transparente, en el PE de mulching y en el suelo. En resumen, sabiendo qué cantidad de plaguicida se encuentra en cada sección de la celda micro ambiental en función del tiempo, se puede obtener información respecto de la evolución de los procesos o la dinámica que experimenta el plaguicida entre el suelo, el mulching, y el aire. Mediante el desarrollo de este sistema, y con esta serie de ensayos se esperaba conocer si el proceso predominante era la evaporación del plaguicida hacia el aire, su retención en el mulching de PE donde fue aplicado o su migración hacia en suelo. A continuación se describe detalladamente la metodología utilizada.

**Descripción del ensayo**

En primer lugar se cortaron soportes rectangulares de poliestireno de tamaño 4 x 8.5cm aproximadamente, para el armado de los microambientes construidos. Se colocó en cada caso, un portaobjeto de vidrio de 3cm x 7 cm sobre un soporte de poliestireno levemente mayor, como para garantizar la existencia de un pequeño borde donde pinchar los pinches que soportan luego el film. Luego, por encima del portaobjeto se pesó y depositó una cantidad igual a 3g de suelo hortícola. A este suelo se lo cubrió con una sección de película de mulching virgen de 5cm x 10cm, que a su vez se apoya sobre el soporte de poliestireno. A continuación, se aplicó con un rociador manual, una cantidad conocida de solución de plaguicidas diferentes cada vez, y se procedió a cerrar el sistema o la celda

con la cobertura de film transparente de tamaño igual a 7cm x 12cm, que se fija al soporte de poliestireno con los pinches (Figura: 3-24 y 3-25).

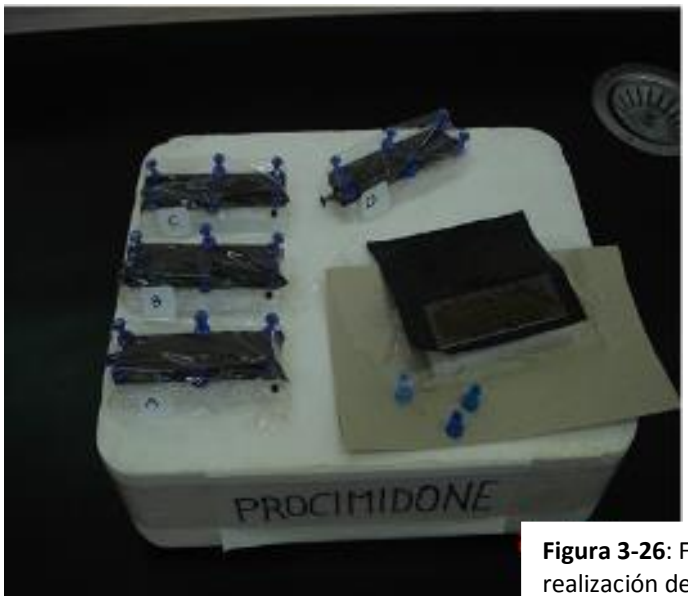



**Figura 3-26**: Foto tomada durante la realización del ensayo de microambientes construidos.

Este procedimiento se realizó con tres plaguicidas diferentes, en cada serie de grupo de ensayo. Los plaguicidas utilizados en este caso fueron clorpirifos, procimidone y trifluralina. Cuya concentración de las soluciones sembradas o rociadas sobre el mulching fue 2880ppm, 3000 ppm y 2.880 ppm respectivamente. Estas emulsiones fueron preparadas a partir del formulado comercial, como ocurre en la huerta al momento de preparar una fumigación real. El siguiente paso consiste en dejar secar a temperatura ambiente la película de PE. Y cerrar el sistema con el film. Habiendo colocado seis pinches en cada celda, como se puede apreciar en la Figura 3-26. En cada grupo de ensayos se trabajó con tres réplicas para cada tiempo de muestreo, extracción y tratamiento. El intervalo de tiempo de muestreo fue de 0 h a 144 h. Una vez llegado el tiempo de muestreo para cada réplica, se procedió a desmontar la celda manualmente, y colectar por separado el film, el mulching y el suelo. Cada matriz se colocó en diferentes tubos y se determinó en cada una la cantidad de plaguicida presente mediante la técnica de cromatografía gaseosa, con los respectivos procedimientos de extracción en cada matriz.

# ~~RESULTADOS Y DISCUSIÓN~~

# Distribución ambiental de plaguicidas

# 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1. Distribución de plaguicidas en el ambiente hortícola

En esta sección el objetivo fue determinar las cantidades parciales de plaguicidas sobre cada subsistema considerado en el ambiente hortícola. Para ello, se llevó adelante una serie de experiencias en campo. Por un lado se realizaron 3 muestreos diferentes, midiendo un único plaguicida, la deltametrina, sobre cultivos de campos abiertos con coberturas de PEM sobre plantas de frutilla. Por otro lado, se evaluó la distribución ambiental de tres plaguicidas en invernaderos, sobre cultivos de tomate y lechuga. En total, se realizaron seis experiencias de medición en invernaderos, tres de ellas correspondientes a cultivos de tomate, y las tres restantes sobre cultivos de lechuga, considerando en cada cultivo los plaguicidas endosulfán, procimidone y clorotalonil.

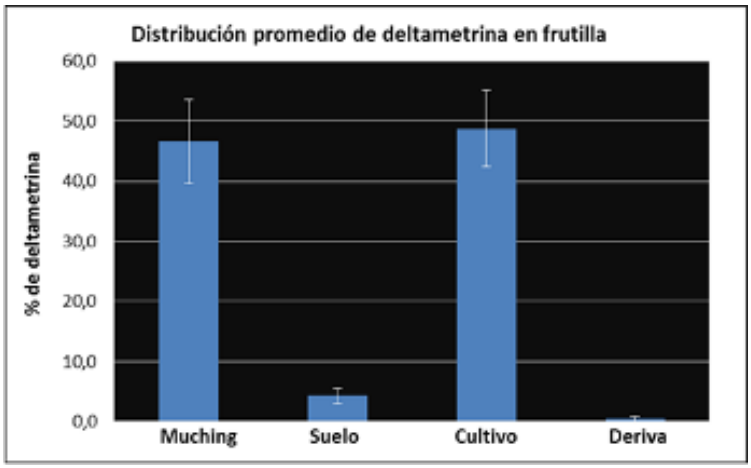
En todos los casos, tanto para cultivos en campo abierto como en invernáculos, los subsistemas considerados fueron 4: cultivo, suelo productivo, plástico agrícola y deriva. Todos ensayos se realizaron durante fumigaciones reales en huertas (Tabla 4-1).

| | Cultivo | Plaguicida | Muestreos realizados |
|---|---|---|---|
| Plantas en Invernaderos | Lechuga | Endossulfan | 1 |
| | | Procimidone | 1 |
| | | Clorotalonil | 1 |
| | Tomate | Endossulfan | 1 |
| | | Procimidone | 1 |
| | | Clorotalonil | 1 |
| Cultivo en campo abierto | Frutilla | Deltametrina | 3 |
| TOTAL MUESTREOS | | | 9 |

**Tabla 4-1:** Muestreos por cultivo y tipo de ambiente.

### 4.1.1. Deltametrina en cultivos de frutilla con PEM

En la figura 4-1 se representaron los valores promedio de porcentaje de deltametrina encontrados por subsistema de estudio. En términos generales, y promediando las tres experiencias de medición sobre frutillares con mulching, se puede observar que la mayor parte del plaguicida se distribuye entre el cultivo y el PEM.




| Distribución de deltametrina en campos de frutillas con mulching | | | | |
|---|---|---|---|---|
| N° de muestreo | Sub-sistemas estudiados | | | |
| | Mulching | Suelo | Cultivo | Deriva |
| Muestreo 1 | 38,8 | 4,5 | 56 | 0,73 |
| Muestreo 2 | 48,9 | 5,4 | 45,6 | 0,04 |
| Muestreo 3 | 52,2 | 2,9 | 44,7 | NM |

**Figura 4-1:** Porcentajes relativos promedio de deltametrina sobre cultivos de frutilla, considerando los subámbitos mulching, suelo, cultivo y deriva. **Tabla 4-2:** Porcentajes relativos recuperados por muestreo, por sub-sistema.

.

Luego del objetivo de fumigación (cultivos) el sub-sistema que mayor cantidad de plaguicida recibe es el PEM. Esto puede explicarse en parte dada la forma y el tamaño de las plantas de frutilla, son relativamente pequeñas, su cobertura de hojas no es de gran porte, dejando intersticios del PE expuestos a recibir plaguicida durante la fumigación. Este hecho fue estudiado en trabajos de investigación previos, donde se determinó que la

distribución de plaguicidas en los distintos sub-ámbitos depende del tamaño y tipo de cultivo[131]. La cantidad de plaguicida que es interceptada por los cultivos presenta una dependencia respecto de su altura, tamaño y cobertura de hojas. No es la misma la cantidad de plaguicida que llega a un cultivo de tomate de gran tamaño, o a un maizal, que la que llega a cultivos pequeños como los frutillares. Para explicar por qué el mulching recibe casi la mitad del plaguicida durante la fumigación, también se debe tener presente que estas coberturas plásticas cubren la totalidad del lomo del cultivo en campo, y que sólo se realizan pequeñas perforaciones circulares sobre el PE para dejar salir los tallos de los cultivos a la superficie (Figura 4-2). Este hecho, además sirve para explicar por qué el suelo es, en este caso particular, un subsistema de baja exposición directa al producto fumigado en estas experiencias. La cobertura de mulching, en estos casos actúa como interceptora del plaguicida, disminuyendo notablemente la llegada directa de deltametrina al suelo. Lo que no significa que indirectamente, luego, el suelo no reciba plaguicida como resultado de procesos migratorios dada la permeabilidad de estas membranas plásticas, como se demostrará más adelante.

**Figura 4-2: P**años colectores en el sistema de muestreo de cultivos en campo abierto con PEM

- [131] Hughes, E. A., Flores, A. P., Ramos, L. M., Zalts, A., Richard Glass, C. y Montserrat, J. M. (2008). Potential dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: Influence of crop type. Science of the Total Environment, 391(1), 34–40. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.034.

Además, se obtuvo que los valores de deltametrina en deriva fueron bajos. En las dos experiencias en las que se midió deriva, se encontraron valores porcentuales relativos inferiores al 1%. Este hecho se puede explicar en función de diferentes variables. Una de ellas la altura de los cultivos de frutilla. Al ser pequeña y la aplicación de los plaguicidas manual, la lanza fumigadora se encuentra próxima a las plantas, y por lo tanto también al suelo, evitando que se produzca una nube de dispersión grande, como puede ocurrir por ejemplo en un maizal.

Otra variable es el tipo de equipamiento. Este no presenta una presión importante comparada con otros tipos de equipos, generando más dispersión de la solución por aire, consecuente con la presión con la que sale disparada, pudiendo recorrer distancias mayores.

Por otra parte, los cultivos de frutilla en algunos casos, presentan una segunda cobertura plástica en forma de túneles con polietileno cristal o transparente (Figura 4-3: imagen inferior), que es abierto sólo parcialmente a la hora de fumigar. Este hecho reduce la deriva del plaguicida.

Por último, la velocidad y dirección del viento. Y es sumamente compleja la discusión que se puede dar al respecto. Pero brevemente se debe mencionar que según bibliografía, el rango óptimo para la mayor eficiencia en la fumigación, y por ende la menor dispersión del producto, ocurre para una velocidad del viento entre los 5 y 20Km/h[132]. Superado este umbral, se debería manejar muy bien el tamaño de la gota para poder evitar exoderivas, o derivas hacia los campos vecinos. En todas las experiencias de muestreo de este trabajo se registraron valores de velocidad del viento con promedios entre los 3 y 7 Km/h, o inferiores. Sólo en uno de ellos se detectaron ráfagas importantes de hasta 11Km/h. Nuevamente, estos valores registrados de velocidad del viento, apoyan los bajos porcentajes relativos de deriva encontrados.

- [132]Hernán Ferrari; María Cecilia Ferrari. (2016). Puntos de control para una pulverización de fitosanitarios exitosa; Manual de Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) INTA. Centro Regional Entre Ríos.

**Figura 4-3:** Fumigación durante el muestreo de deltametrina para la determinación de su distribución ambiental.

Estos primeros resultados de distribución de plaguicidas en campo abierto con PEM, dejan en evidencia la importancia de estudiar este material polimérico. A pesar de que durante los últimos años se han publicado numerosos trabajos sobre MPs en ecosistemas terrestres, existen aún muchas preguntas sin responder. Wang Jiao, en su reciente publicación Microplastics as contaminants in the soil Environmental: A mini-review[133] tiene como uno de sus objetivos determinar la abundancia y principales fuentes de ingreso de MPs al suelo, y analizar sus efectos combinados con otros contaminantes. Allí se encontró que una de las fuentes más relevantes de MCs en suelo es el mulching agrícola. La conclusión más relevante del trabajo es que la presencia y acumulación de MPs en suelo (dado su uso irracional, mala gestión residual y persistencia) estos pueden cumplir un rol importante como vectores de otros contaminantes como plaguicidas hacia el suelo y su biodiversidad, generando daños en los ecosistemas terrestres y en las propiedades del suelo.

En este trabajo se demostró que alrededor de la mitad del plaguicida pulverizado encuentra su destino en el PEM. Además, si bien los valores de deltametrina registrados corresponden a una única aplicación por muestreo, la situación habitual en los sistemas

- [133] Wang, J., Liu, X., Li, Y., Powell, T., Wang, X., Wang, G., Zhang, P. (2019). Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. Science of the Total Environment. 691. 848-857.

productivos es que las fumigaciones son reiteradas en el tiempo y con diferentes plaguicidas. Lo que agravaría aún más el escenario actual, dependiendo del tiempo de vida de estos contaminantes en los materiales poliméricos. Si esta tendencia de que alrededor de la mitad de los plaguicidas encuentra su destino en el PEM repitiera los mismos patrones a nivel general como práctica productiva, es posible que estos materiales deban ser considerados residuos peligrosos. Según la Ley Nacional N° 24.051 es considerado residuo peligroso todo aquel que pueda causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general[134]. En el Anexo de esta misma Ley se establecen las categorías sometidas a control, entre las cuales la categoría Y4 son los desechos resultantes de la producción, preparación y utilización de biocidas y productos fitosanitarios. Así, se pone de manifiesto la necesidad de avanzar sobre estudios destinados a conocer la capacidad del PEM para sorber, retener, acumular o permear las moléculas de plaguicidas y conocer qué procesos tienen lugar en estos sistemas.

En la tabla 4-3 se muestran los valores de masa de deltametrina encontrada en estas experiencias, expresada en miligramos y los porcentajes de recuperación de producto respecto del total aplicado. La masa encontrada, tanto las cantidades parciales como totales, se calcularon por extrapolación, como se detalla en la metodología sección 3.2.2.1.2.

| Muestreo o lote | Masa de deltametrina (mg) | | | | | | % total Recuperado |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Aplicada | Recuperada | | | | | |
| | | Cultivos | Plástico | Suelo | Deriva | TOTAL | |
| 1 | 9989,4 | 3785,3 | 2622,3 | 306,5 | 49,7 | 6764 | 67,7 |
| 2 | 717,3 | 444,7 | 476,6 | 52,6 | 0,4 | 973,9 | 135,8 |
| 3 | 623,9 | 272,3 | 318,3 | 17,5 | NM | 610,0 | 97,5 |

**Tabla 4-3 –** Masa de plaguicida encontrada en cada sub-sistema estudiado, sobre cultivos de frutilla en campos abiertos cubiertos con mulching**.**

Si bien los porcentajes de masa de deltametrina recuperada son mejorables en cuanto a la técnica del balance de masa, la extrapolación final de estos porcentajes pareciera

[134] https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/ley-24051-450/actualizacion

aceptable. Esto se sostiene en dos argumentos. Por un lado se debe tener en cuenta que se trabajó con seis réplicas o paños muestreadores para cada sub-sistema estudiado, (en cada muestreo) y que las dimensiones de los lotes estudiados son relativamente grandes respecto de la superficie total muestreada. Tomando como ejemplo el muestreo 1, si se comparan la superficie total de mulching muestreada contra la superficie total de PEM en el lote, esta proporción se encuentra alrededor del 0.33%. Un segundo lugar, se encontró que los porcentajes relativos de deltametrina encontrados para cada subsistema son similares entre experiencias, independientemente del porcentaje total de deltametrina recuperado, y de su masa total fumigada. Si bien es necesario incrementar el número de muestreos para sacra conclusiones, estos primeros resultados permiten vislumbrar una incipiente tendencia de distribución del plaguicida en el sistema de estudio.

### 4.1.2. Plaguicidas en cultivos de tomate y lechuga en invernadero

En colaboración con el INTA (Estación Experimental INTA-San Pedro) se llevaron adelante seis ensayos, donde se estudió la distribución de tres plaguicidas: endosulfán, procimidone y clorotalonil durante su aplicación, para dos tipos de cultivos en invernaderos: tomate y lechuga. Las seis experiencias fueron realizadas bajo condiciones reales de trabajo, de manera independiente y con mochilas manuales para la fumigación de los productos. Tres experiencias de las seis corresponden a cultivos de tomate. Mientras que las tres restantes se realizaron sobre plantas de lechuga. En la figura 4-4 se muestran los porcentajes promedio de los tres plaguicidas encontrados en cada subsistema (cultivo, suelo, plástico de invernadero y deriva), para tomate y lechuga respectivamente; expresados como el promedio de los porcentajes parciales del producto total aplicado. Tomando este parámetro, se pudo comparar la distribución de diferentes plaguicidas, en diferentes concentraciones y volúmenes, para el caso de los dos tipos de cultivos.

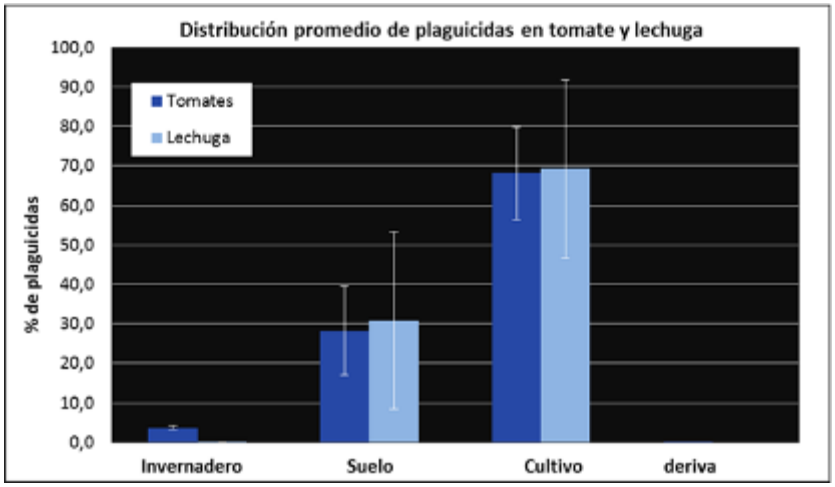



**Figura 4-4:** Distribución ambiental promedio de los tres plaguicidas estudiados en tomates y lechugas dentro de invernáculos.

De acuerdo a los resultados encontrados, el subsistema que recibió menor cantidad de plaguicida fue el suelo adyacente al invernadero (deriva). Considerando las experiencias sobre tomate, es importante señalar que la deriva resultó ser no detectable en dos de las tres experiencias, y que encuentra sólo el 0,05% del total del clorotalonil aplicado en el tercer caso. Estas cantidades de deriva son menores que las encontradas para cultivos en huertas a campo abierto. De todas maneras, notar que en ambos casos la deriva es de corto alcance.

Si no se considera la deriva, el subsistema menos expuesto resultó ser el PEI, con cantidades promedio iguales a 3,66 ± 0,49% y 0,07 ± 0,08% para el cultivo de tomate y lechuga respectivamente. Estas diferencias en los porcentajes de plaguicidas halladas entre cultivos distintos en las secciones de PEI, podrían estar relacionadas con las diferencias geométricas de los cultivos. Mientras que en el primer caso se trataba de plantas de aproximadamente 2m de altura, en el segundo caso tenían aproximadamente 30cm. Estas diferencias modifican los movimientos del operador durante la etapa de pulverización. Dado que este debe levantar considerablemente la lanza fumigadora al rociar el extremo superior del cultivo se genera una nube de dispersión del plaguicida importante, que puede producir una mayor exposición de las cubiertas plásticas sobre todo en las secciones de paredes superiores y techo del cultivo para el caso de las plantas

más altas. Sobre todo si se considera adicionalmente que para las filas de cultivos ubicadas en los bordes del invernadero, el techo del mismo presenta menor altura debido a la geometría semicircular del techo del invernadero. Este mismo efecto fue demostrado para la propia exposición del aplicador[135]. Si bien el porcentaje relativo de plaguicida que llega al plástico de invernadero no es muy alto, (en ningún caso llega al 4% del total aplicado) se debe considerar que al igual que para el caso del PE de mulching, las fumigaciones con plaguicidas son sucesivas y reiteradas a lo largo del tiempo. Además, la estabilidad de los plaguicidas en la matriz de PE podría posibilitar su acumulación. Para mayor comprensión de las diferencias en la geometría y tamaños de los cultivos de tomate y lechuga, se pueden consultar nuevamente las imágenes presentadas en la sección número 3.2.2.1.1 correspondientes a la metodología de estas experiencias.

Por último, con respecto a los dos subsistemas mayormente expuestos a la recepción de plaguicidas en los invernaderos, los valores promedio de porcentajes de plaguicidas encontrados para el cultivo de tomate se pueden apreciar en la Tabla: 4-4.

| Promedios de plaguicidas relevados | | |
|---|---|---|
| | Cultivo | |
| Subsistema | Tomate | Lechuga |
| Planta | 68,1 ± 11 | 69,3 ± 22 |
| Suelo | 28,2 ± 11 | 30,9 ± 22 |

**Tabla 4-4:** Porcentajes promedios de plaguicidas encontrados para los dos subsistemas mayormente expuestos.

Notar que, en términos de tendencia general, no existen diferencias importantes entre las cantidades promedio halladas en los cultivos y en el suelo, para tomate y lechuga.

Hasta aquí se ha discutido sobre la distribución ambiental de los plaguicidas, pero también es interesante analizar cómo se distribuyen estos productos considerando

- [135] Hughes, E. A., Flores, A. P., Ramos, L. M., Zalts, A., Richard Glass, C. y Montserrat, J. M. (2008). Potential dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: Influence of crop type. Science of the Total Environment, 391(1), 34–40. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.034

únicamente el subsistema invernadero. Es decir, estudiar particularmente la distribución de los plaguicidas hacia el interior de los invernáculos. La pregunta a responder aquí sería, de este valor aproximado al 4% de plaguicida relevado en el PE de invernadero, ¿Cómo se caracteriza la distribución interna? Ó ¿Qué secciones del invernadero son las que reciben mayor cantidad de plaguicida? En la Tabla 4-5 se presentan las masas parciales de plaguicida encontradas por sección del invernadero, así como también las masas totales encontradas en cada invernadero, para cada experiencia. Principalmente se consideraron cuatro secciones dentro del invernadero, paredes delantera/trasera, paredes laterales, techo de cultivo y techo de pasillo. Para cada pared se midió a tres alturas diferentes, alta media y baja (Ver esquema de muestreo en metodología, sección: 3.2.2.1.1).

| **Sección del invernadero** | **Porcentaje de distribución de plaguicidas en plástico de invernadero** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **TOMATE** | | | **LECHUGA** | | |
| | **M4** | **M5** | **M6** | **M7** | **M8** | **M9** |
| Pared lateral baja | 3,4 | 2 | 10,7 | 9,7 | ND | ND |
| Pared lateral media | 5,1 | 3,9 | 9,4 | ND | ND | ND |
| Pared lateral alta | 42,9 | 8,5 | 6 | ND | ND | ND |
| Pared delantera baja | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Pared delantera media | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Pared delantera alta | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Pared trasera baja | 8,4 | 12,2 | 4,9 | NM | ND | ND |
| Pared trasera media | 9,1 | 34,8 | 19,8 | NM | ND | ND |
| Pared trasera alta | 1,5 | 8,8 | 28 | NM | ND | ND |
| Techo de pasillo | 2,4 | 20,4 | 5,8 | 30,9 | 35 | ND |
| Techo de cultivo | 18,7 | 9,7 | 52,2 | 59,4 | 64,4 | ND |
| **TOTAL ENCONTRADO (mg)** | 91,5 | 100,3 | 136,8 | 100 | 99,4 | 0 |

**Tabla 4-5:** Masas de deltametrina recuperadas en cada sección del invernadero para cultivos de tomate y lechuga, en donde el 100% representa la fracción total de plaguicida en PE.

Como se ha mencionado ya, para el caso del tomate se encontró una distribución más homogénea del plaguicida entre las cuatro secciones del invernadero consideradas, y

dentro de las secciones que reciben mayores cantidades de plaguicidas se encontraron las paredes en la zona alta y el techo del cultivo. Lo que resulta consistente con la geometría del cultivo (altura y densidad).

Mientras que para la lechuga, la mayor parte del producto que toma contacto con el PE de invernadero se encuentra mayormente en el techo. Este resultado llama poderosamente la atención, dado que la altura de las plantas de lechuga no supera los 30cm, por lo tanto la distancia entre éstas y el techo del invernáculo es importante. Sin embargo, una explicación para este resultado podría estar asociada a la presencia de temperaturas elevadas dentro del invernadero, y a la relación existente entre la mayor temperatura y la menor densidad del aire, que podría explicar que la fracción volatilizada de la emulsión asperjada dentro del invernadero se desplace hacia la zona superior del mismo, dada su menor densidad hasta chocar con la membrana de PE del mismo, donde se ubicaron los paños colectores de plaguicidas. Si bien no se han encontrado bibliografía específica que demuestre un efecto de la temperatura sobre la dispersión de plaguicidas, si se han detectado algunos trabajos en los que se menciona la influencia de las variables meteorológicas (viento, temperatura, y humedad relativa del aire) sobre la dispersión y volatilización tanto de los plaguicidas como del agua que es utilizada en las aplicaciones terrestres[136]. Sumado a ello, se debe recordar un factor relevante en vistas de comprender este resultado, y es que las cantidades de plaguicidas determinadas en la matriz plástica de todos los invernaderos con lechuga son pequeñas, muy cercanas de hecho al límite de detección. Con lo cual si bien la mayor cantidad de plaguicida en plástico se encontró en el techo del invernadero, no se debe olvidar que se trata de cantidades relativas menores al 1% de lo aplicado.

### 4.1.3. Análisis comparativo entre cultivos en campo abierto y cultivos en invernadero

Realizando un análisis comparativo entre los cultivos en campo abierto y los cultivos en invernaderos, los resultados muestran que el perfil relativo de distribución de plaguicidas es similar dentro de los invernaderos, independientemente del cultivo. Notar que tanto

[136]González, F., B. 2017. Los plaguicidas altamente peligrosos en México. Editado por Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A. C. (RAPAM) Cap. 5. Pág. 191.

para tomate como para lechuga, prácticamente el 65% del producto llegó al cultivo, alrededor del 30% llegó al suelo, y menos del 5% se depositó entre el plástico de invernadero y la deriva. Entonces, los patrones de distribución de plaguicidas para ambos cultivos fueron similares, sugiriendo que el tamaño del cultivo no presenta influencia importante sobre la distribución global. Mientras que para el caso de los cultivos a campo abierto se encontró una situación diferente. Las cantidades de plaguicida que llegan al cultivo son menores (entre el 50 y el 55% aproximadamente). Esta diferencia podría deberse a la densidad del cultivo. Si bien la altura del cultivo no parecería ser un factor determinante en la distribución global de plaguicidas, sí podría serlo su densidad. Tanto las plantas de tomate como las de lechuga dentro del invernadero presentaban una alta densidad, una gran cobertura espacial de hojas, mientras que los cultivos de frutillas a campo abierto presentan una baja densidad foliar, incrementando el porcentaje de plaguicida que toma contacto con el suelo. Si bien no se ha registrado el dato de cantidad de plantas por metros cuadrados, esta notable diferencia en la densidad de los cultivos se puede apreciar en la Figura 4-5.

**Figura 4-5:** Cultivos de tomate y lechuga dentro de invernaderos, con alta densidad foliar (A) relativa a los cultivos de frutillas en campos abiertos con menor densidad y mayores espacios intersticiales (B).

# *Incorporación de PEMR en el suelo productivo*

## 4.2. Estimación de la incorporación de PEMR en suelo hortícola

En esta sección se presentan los resultados relacionados con la incorporación de fragmentos de PEMR al suelo. En total se trabajó con siete lotes diferentes, pertenecientes a dos productores de la zona de huertas de Cuartel V, Partido de Moreno, Prov. de Buenos Aires. (Lotes 1, 2, 3 y 4 pertenecen al productor A; y Lotes 5, 6, y 7 pertenecen al productor B). En estas experiencias se muestreó cada fragmento de mulching, visible al ojo humano, presente en doce sitios por lote. La dimensión relevada de cada sitio fue de 1 $m^2$ de suelo, con una profundidad aproximada de 10cm. No solamente se relevó la cantidad de piezas residuales de mulching, sino que además se estudió la distribución de tamaños y espacial de los mismos.

### 4.2.1. Cantidad de PEMR relevada en suelo

La masa de PEMR relevada por lote toma valores que van desde los 7.01g hasta los 73.61g, con un valor medio de 35,96 ± 22,7 (Tabla 4-6). Si se considera esta cantidad en términos de área en lugar de masa, según los cálculos se obtuvo un valor promedio de 0, 11 $m^2$ ± 0,07$m^2$ de PEMR por metro cuadrado de suelo. Eso equivale a decir que la superficie de mulching residual estimada en cada lote hortícola ronda el 10% de su superficie. Estos datos probablemente representen uno de los más relevantes de este trabajo por varias razones. Como puede observarse, efectivamente el uso de coberturas de PEM es una fuente importante de materiales poliméricos que se incorporan a los sistemas productivos, y en el suelo en general, como así lo plantean diferentes autores[57-91_92_93]. Esto El PEMR en suelo se puede acumular a lo largo del tiempo debido a su lenta degradación en condiciones ambientales[35_36_37] y al tiempo de vida útil de estas coberturas, que una vez finalizada son retiradas y reemplazadas cíclicamente por nuevas coberturas. El PEMR podría comportarse como vector de otros contaminantes, pudiendo jugar un rol importante en los procesos de migración, sorción y desorción[8_9_10_11] de plaguicidas hacia otros subámbitos como el suelo, el aire, el agua y la biota del suelo [1_111-112_113]. Además, dada su fragmentación y los pequeños tamaños que alcanzan estos residuos, pueden ingresar o bioacumularse en la cadena detrital del suelo mediante su pasaje desde mesoplástico a microplástico[43_44_47].

Es clara la necesidad de continuar con investigaciones sobre los procesos que intervienen en los ecosistemas productivos con la incorporación de PEM. Si bien los estudios vinculados con MPs en ecosistemas terrestres y agrícolas han cobrado gran importancia durante los últimos cinco años, lo cierto es que siguen existiendo numerosas interrogantes sin responder, y como se viene concluyendo en numerosas publicaciones, son diversos los impactos que los MPs pueden generar[59-60].

| Lote | Tamaño de lote (m) | Masa de PEMR por lote (g) | Masa de PEMR (g)/ $m^2$ suelo | N° fragmentos de PEMR por lote | Área de PEMR por lote ($m^2$) | Área promedio de PEMR $m^2/m^2$ suelo |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 74,5 X 31,5 | 31,7 | 2,64 | 207 | 1,11 | 0,09 |
| 2 | 84,6 x 28,2 | 73,61 | 6,13 | 393 | 2,74 | 0,23 |
| 3 | 78,9 x 29,0 | 46,9 | 3,91 | 181 | 1,65 | 0,14 |
| 4 | 70,06 x 43,5 | 44 | 3,67 | 148 | 1,54 | 0,13 |
| 5 | 99,9 x 24,2 | 10,73 | 0,89 | 74 | 0,38 | 0,03 |
| 6 | 102,3 x 16,9 | 7,01 | 0,58 | 41 | 0,24 | 0,02 |
| 7 | 102,3 x 44,3 | 37,75 | 3,15 | 27 | 1,32 | 0,11 |
| **Promedio** | 87,5 x 31,1 | 35,96 | 3,15 | 153 | 1,28 | 0,11 |

**Tabla 4-6:** datos de estudio de incorporación de mulching residual en suelo productivo. Dimensiones de los lotes, masa, tamaños y cantidad de las piezas residuales recolectadas.

Otro problema grave asociado a la presencia de PEMR en suelo, que se describe en el artículo: Microplásticos in Terrestrial Ecosystems and the soil, de Rillig[1] es lo que ocurre con los MPs y la biota del suelo. En este artículo se expone que estos materiales pueden ingresar al ambiente directamente como MPs primarios (fabricados con ese tamaño para diferentes fines), o bien, como MPs secundarios. Siendo estos últimos producidos a través de la degradación ambiental de piezas de mayor tamaño. Podrían resultar, entre otros procesos, de la fragmentación de los desechos plásticos presentes en el suelo. Un claro ejemplo de ello es el PEM como material de partida en los sistemas agrícolas, cuyo porcentaje de residuo una vez finalizada la vida útil del polímero se incorpora al suelo; luego, vía la fauna del suelo, especialmente lombrices, es posible que ocurra una fragmentación de plásticos devolviendo piezas de menor tamaño de las que ingieren. Por

medio de este mecanismo los organismos vivos del suelo estarían contribuyendo a la producción de MPs, incluso promoviendo la incorporación de estos materiales hacia otros estratos del suelo más profundos, habilitando la posibilidad de ingresar en la red alimentaria detrital del suelo. Esto ocurre dado el desplazamiento vertical de las lombrices y otros organismos en el suelo, pudiendo ingerir materiales plásticos en áreas superficiales, pero excretando fragmentos más pequeños en estratos inferiores. También la mesofuana del suelo como por ejemplo los ácaros, pueden contribuir a este desglose de piezas de plástico mediante la masticación incidental del PEMR[47].

### 4.2.2. Distribución de PEMR en suelo

La distribución es otro aspecto relevante de la presencia de PEMR en el suelo. En la tabla 4-7 B se presenta el número de fragmentos relevados por sitio y lote. Una primera observación es que esta cantidad varía notablemente dentro de un mismo lote. Por ejemplo, para el caso del muestreo 1, el número de muestras por sitio varió desde 2 hasta 84. Para el segundo muestreo, este valor toma un rango que va desde 1 hasta 188.

Con respecto a la masa (Tabla 4-7 A), también se han encontrado cantidades variables dentro de un mismo lote. Si se cruzan ambas variables cantidad versus masa de fragmentos por sitio, se refleja la variabilidad en el tamaño de las muestras. Para tomar un ejemplo, notar que en el caso del lote 7, sitio 5 se encontraron 4 fragmentos con una masa aproximada de 13g de PE, en contraposición, para el caso del lote 1, sitio 1, se encontraron 62 fragmentos y sólo suman una masa aproximada de 3,5 gramos de PE.

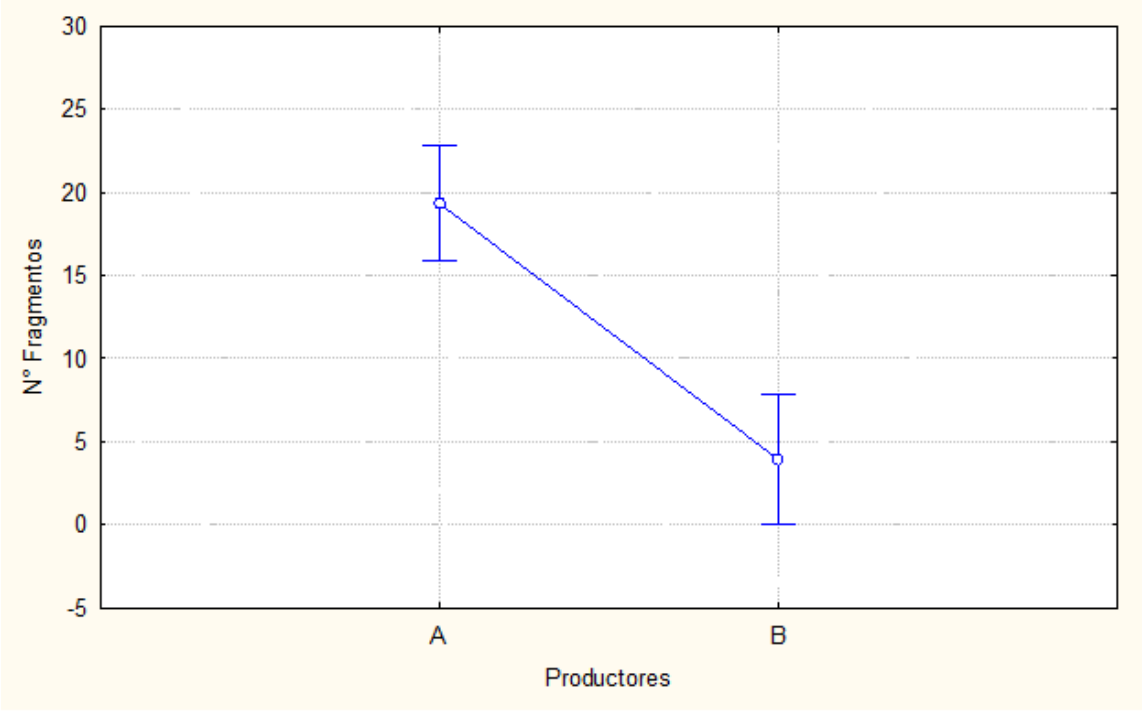
| A | Masa (g) de PE residual por sitio y lote muestreado | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sitio / Lote | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 3,52 | 0,59 | 1,8 | 1,13 | 8,55 | 0,61 | 1,88 | 0,05 | 12,58 | 0,14 | 0,12 | 0,72 |
| 2 | 8,29 | 0,66 | 0,4 | 0,01 | 9,69 | 0,27 | 0,28 | 0,17 | 51,75 | 0,41 | 1,6 | 0,08 |
| 3 | 16,91 | 4,14 | 2,91 | 1,47 | 8,1 | 0,09 | 0,47 | 3,5 | 2,17 | 4,64 | 0,93 | 1,58 |
| 4 | 0,58 | 8,73 | 7,71 | 9,97 | 3,53 | 0,41 | 1 | 1,79 | 7,53 | 0,25 | 1,54 | 0,96 |
| 5 | 0,8 | 0,22 | 0,27 | 0,39 | 1,5 | 0,53 | 1,25 | 3,39 | 1,03 | 0,15 | 0,83 | 0,37 |
| 6 | 0,07 | 0,17 | 0 | 0,66 | 0,16 | 0 | 0,26 | 0,09 | 0,07 | 5,36 | 0,01 | 0,16 |
| 7 | 6,12 | 0,66 | 0 | 2,76 | 13,21 | 0 | 0 | 3,65 | 11,35 | 0 | 0 | 0 |

| B | Cantidad de fragmentos de PE residual por sitio y lote muestreado | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sitio / Lote | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 62 | 9 | 5 | 9 | 14 | 6 | 2 | 2 | 84 | 3 | 5 | 6 |
| 2 | 52 | 8 | 4 | 6 | 85 | 12 | 8 | 4 | 188 | 13 | 12 | 1 |
| 3 | 42 | 14 | 6 | 10 | 34 | 5 | 8 | 10 | 17 | 13 | 9 | 13 |
| 4 | 7 | 27 | 17 | 17 | 19 | 14 | 9 | 13 | 12 | 5 | 5 | 3 |
| 5 | 11 | 2 | 3 | 5 | 7 | 6 | 5 | 14 | 7 | 5 | 5 | 4 |
| 6 | 2 | 3 | 0 | 6 | 3 | 0 | 3 | 5 | 3 | 10 | 1 | 5 |
| 7 | 2 | 4 | 0 | 3 | 4 | 0 | 0 | 4 | 10 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 4-7: (A)** Masas en gramos de PEMR pos sitio y lote muestreado; y **(B)** Número de fragmentos por sitio y lote muestreado**.**

Para estudiar si existen diferencias significativas en la cantidad y tamaño de fragmentos de PEMR entre los productores se realizó una prueba de Kruskal-Wallis ANOVA. La variable independiente fue el tipo de productor (A y B). Las variables dependientes fueron el número de fragmentos y el peso de cada uno (Figura 4-6 A y B). El análisis estadístico demostró que existe una diferencia significativa entre los productores A y B, con un valor de $p<0,05$, tanto para el número de fragmentos como para sus masas. Este resultado estaría indicando que el PEMR que se incorpora al suelo depende entre otras variables, de las prácticas de manejo que cada productor hace sobre sus campos. A pesar de que ambos utilizan PEM, la cantidad de residuos poliméricos incorporados al suelo son

significativamente diferentes en tres los dos productores. En los ANEXOS se pueden consultar las especificaciones de este análisis.



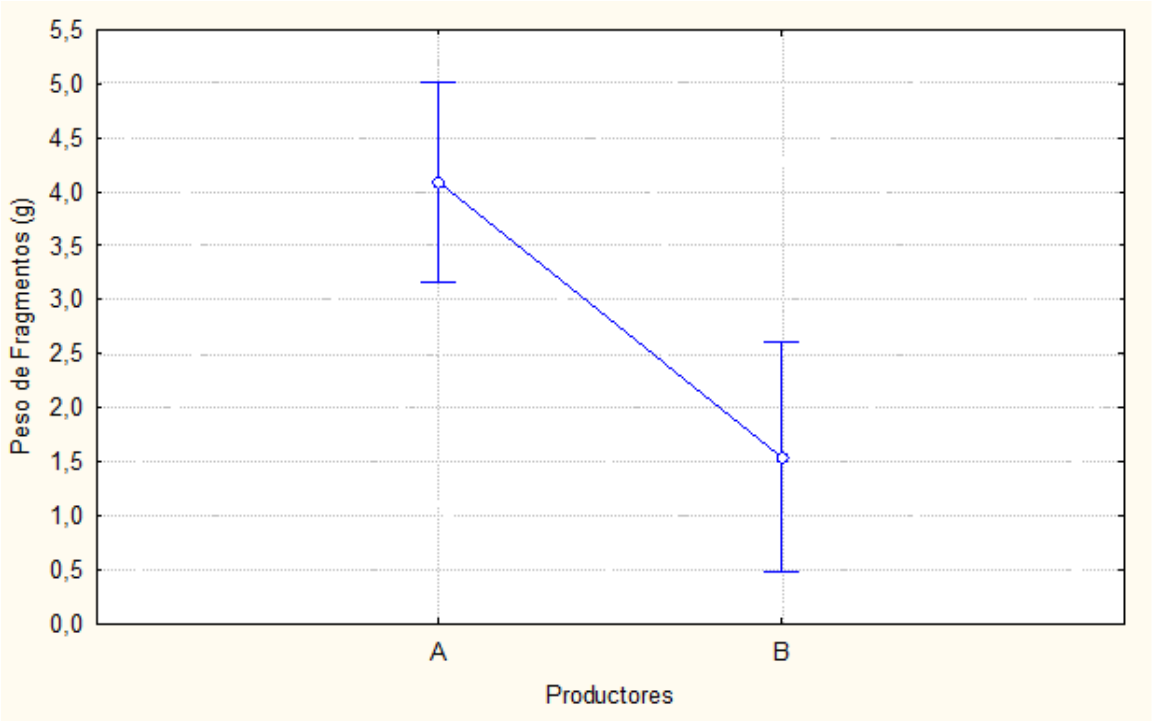




**Figura 4-6: (A)** Media de cantidad de fragmentos de PEMR por productor y **(B)** Media de Peso de PEMR por productor**.**

Otro dato importante que podría estar relacionado con la distribución numérica y de tamaños/peso de los fragmentos, fue que en los lotes 1, 2 y 5 había focos de PEMR formando importantes pilas o acopio en las márgenes inmediatas de los lotes. Y en uno de estos tres, además se registró que esta pila había sido incinerada previamente. En este sentido, una hipótesis inicial fue que la cantidad y distribución del mulching residual podría presentar algún patrón de dependencia con la presencia / ausencia o distancia a estos acopios de residuos plásticos. La idea era que la incorporación del PEMR podría deberse a la presencia prolongada de estos focos de acumulación, y su posterior deterioro / rotura, por acción mecánica del sol, del viento, de la lluvia, de la temperatura, etc.

Se realizó entonces un análisis estadístico Kruskal-Wallis (No paramétrico) comparando las variables independientes "presencia" o "ausencia" de focos de residuos en los bordes de las huertas, siendo las variables dependientes el número de fragmentos PEMR y su peso. El análisis estadístico mostró que no existen diferencias significativas en presencia o ausencia de focos de acumulación; con valores de p=0,6357 y p=0,9428 respectivamente para número de fragmentos y peso (Figura 4-7 A y B). Los detalles de este análisis se presentan como ANEXO.

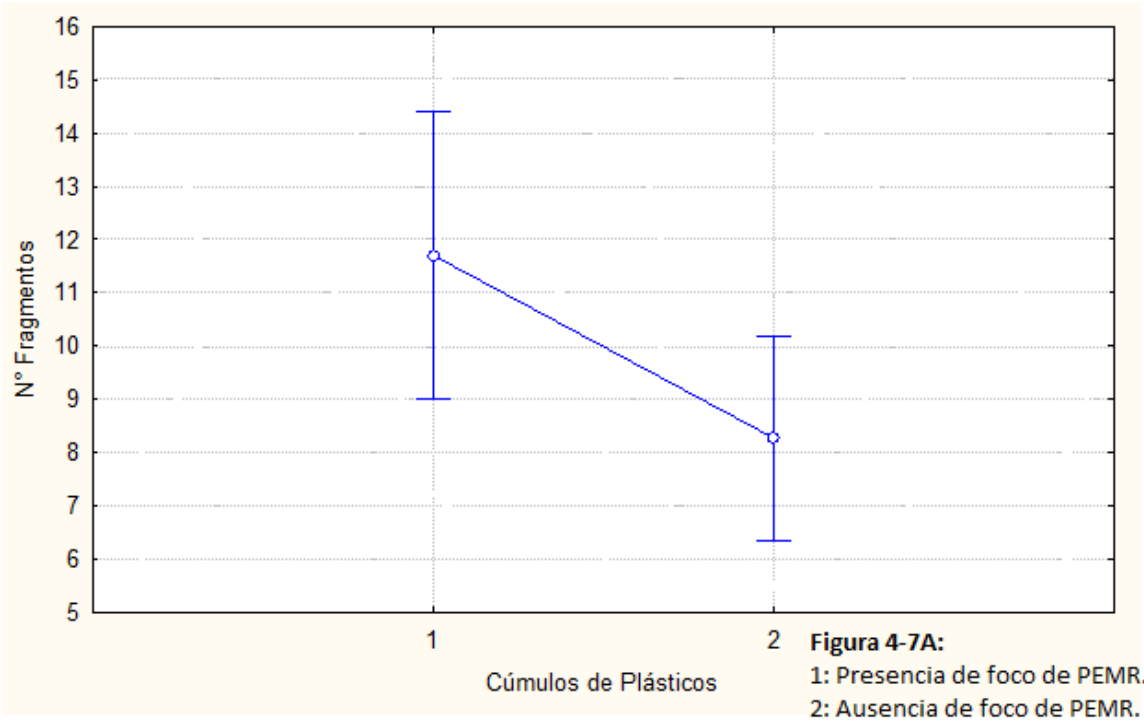



**Figura 4-7A:**
1: Presencia de foco de PEMR.
2: Ausencia de foco de PEMR.

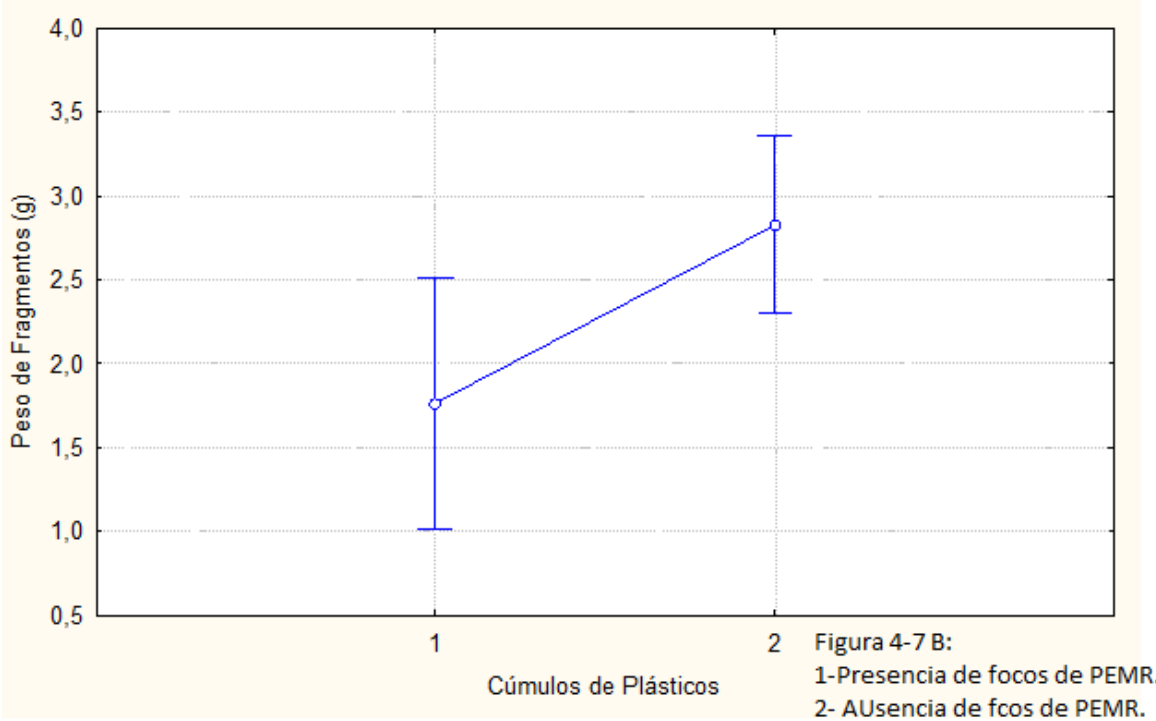



Figura 4-7 B:
1-Presencia de focos de PEMR.
2- AUsencia de fcos de PEMR.

Dado que la presencia o ausencia de cúmulos de mulching residual en las márgenes de los lotes no sería un factor determinante en la distribución e incorporación de fragmentos PEMR en el suelo, se continuó con la búsqueda de evidencias para intentar responder ¿En qué momento o mediante qué proceso se incorpora el PEMR? Un momento que podría ser clave es cuando los productores desprenden la cobertura plástica del suelo. Durante uno de los muestreos se pudo observar que la cobertura de mulching fue literalmente arrancada desde un extremo del lomo hasta el final del mismo, generando importantes roturas del material polimérico que quedó mezclado con la tierra y no fue removido posteriormente. En donde además, el tamaño de estas piezas desprendidas era importante. No se sabe si esta práctica se realiza de manera general por ambos u otros productores, lo que sí se puede afirmar considerando esta experiencia, es que se deberían realizar más relevamientos sobre esta etapa específica en la producción para evaluar si efectivamente es un momento clave que contribuye a la incorporación de PEMR en el suelo.

Para caracterizar la distribución de tamaños del PEMR se realizaron gráficas de histogramas. Allí se representó el número de fragmentos encontrados clasificados en un intervalo de diez rangos de áreas posibles. Para construir los histogramas, se tomó el área mínimo y máximo de las piezas encontradas en los 7 lotes. Se dividió ese intervalo en 10

partes iguales (Máximo – mínimo /10), obteniendo así diez rangos de áreas posibles. Luego se realizó un histograma para cada muestreo o lote, en el que se representó la cantidad de fragmentos relevada perteneciente a cada rango de área definido. A continuación se presentan los histogramas obtenidos.

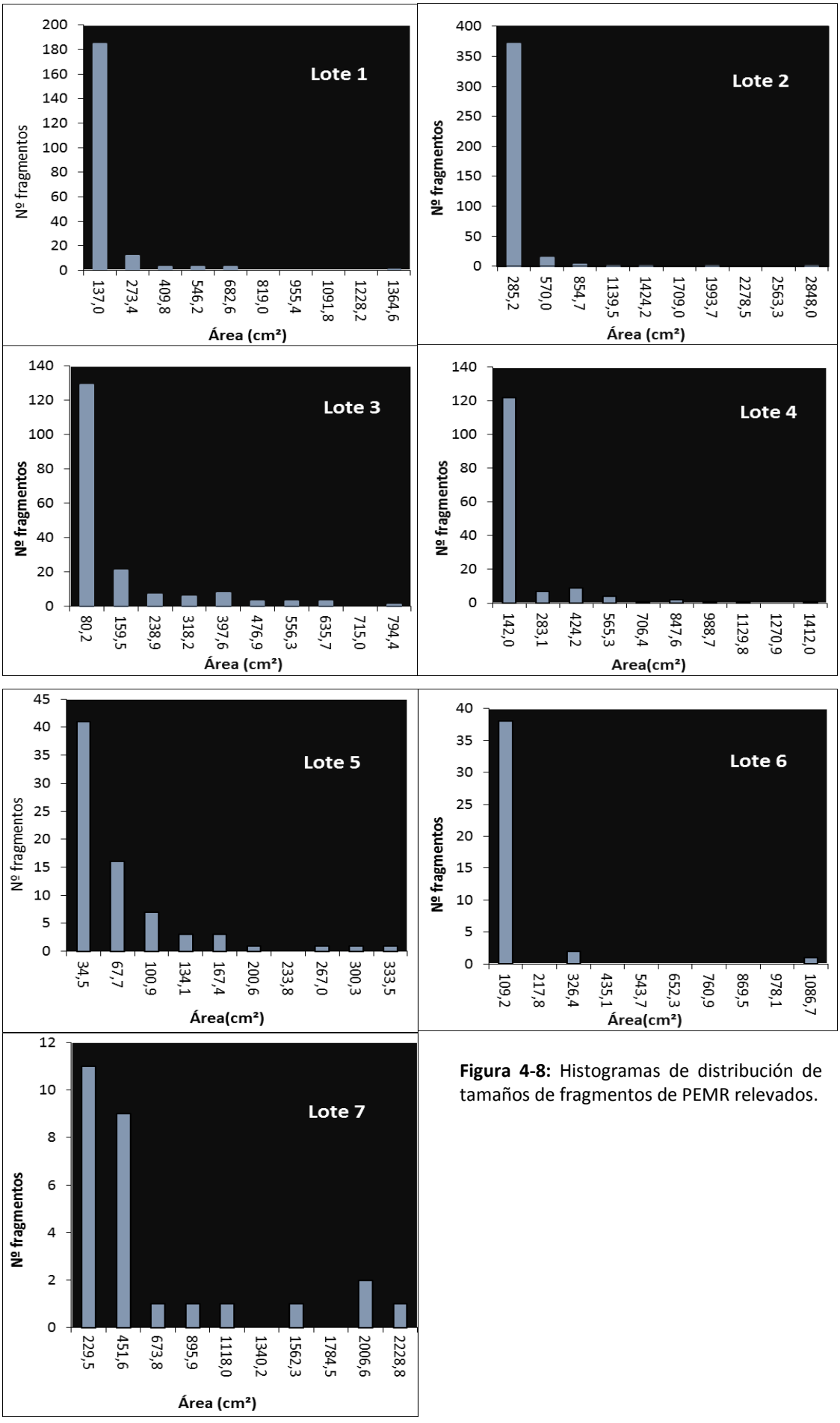



**Figura 4-8:** Histogramas de distribución de tamaños de fragmentos de PEMR relevados.

Lo que se observó a partir de este análisis fue que el 25% del área total muestreada de PE residual pertenece al primer rango de tamaños, que es el más pequeño. Es decir, que la mayor parte de los fragmentos relevados en el suelo hortícola pertenecen al rango de áreas más pequeñas.

Resulta importante en este escenario revisar los resultados de estudios de cantidad y distribución de MPs en ecosistemas terrestres y particularmente en suelos productivos. Se debe mencionar que si bien el número de estos estudios ha crecido numerosamente durante los últimos años, son pocos los que informaron sobre la abundancia y distribución de MPs en suelo. Otro problema importante que se ha encontrado durante la revisión bibliográfica, fue que falta una metodología universal, eficiente, rápida, estandarizada y de bajo costo para la detección y análisis cuantitativo de microplásticos en suelo, dada su complejidad como sistema[137]-[138]. Consecuentemente, el modo en el que se informan los resultados tampoco está estandarizado universalmente. Las concentraciones de MPs encontradas no están claras, y tampoco sus impactos. Lo que se encontró al comparar los estudios con las mismas unidades de medición, fue que las abundancias de microplásticos en suelos difieren notablemente en cada estudio.

En Chile, Corradini y otros, han reportado en el 2019 las concentraciones de MPs en campos agrícolas. Estas concentraciones variaron de 0.57 a 12.9mg/Kg[139]. Zhang y Liu (2018) investigaron la concentración de plásticos en cuatro tierras de cultivo y un bosque ribereño en una zona de amortiguamiento en la provincia de Yunnan, China. Hallaron que la concentración de partículas de plástico (0.05 -10mm) osciló entre 7100 y 42,960N/kg. Entre ellos, el 95% de estos plásticos muestreados estaban en el rango de tamaño de microplásticos (0,05-1mm). Liu y col. (2018) estudiaron MPs en tierras de cultivo de veinte campos alrededor de los suburbios de Shanghái, China. Informaron que la

[137] Zhang, B., (2019). Microplastics in soils: a review of possible sources, analythical methods and ecological impacts. Journal of Chemical Technology & Biotechnology.
[138] Jia, L.; (2020). Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks. Environmental Pollution.
[139] Corradini, F.; Meza, P.; Eguilus, R.; Casado, F.; Huerta, L.; Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils fromsewage sludge disposal. Science of the Total Environment. Vol. 671. Pág. 411-420.

abundancia de microplásticos era 78.00 ± 12.91 y 62.50 ± 12.97 N/kg en poca profundidad (0-3cm) y suelos profundos (3-6cm), respectivamente[140]. Se ha encontrado que la capa superior del suelo o poco profunda contenía concentraciones más altas y tamaños más grandes de micro y mesoplásticos, comparado con el suelo profundo. En este trabajo se consideró a los microplásticos con tamaños de 20µm - 5mm y a los mesoplásticos con tamaño entre 5mm - 2cm. Otra investigación realizada en Shanghái mostró el mismo orden de magnitud para los microplásticos en suelos de arroz (16.1 ± 3.5 N/Kg), pero una baja concentración en suelos de acuicultura (4.5 ± 1.2 N/Kg) (Lv et al., 2019). Zhang y col. (2018) informaron que las concentraciones medias de MPs en campos agrícolas, frutales y en invernadero fueron 140, 440 y 180 N/kg respectivamente. En el estudio de Zhou et al. (2018), publicó concentraciones de MPs entre 1.3 y 14,712.5 N/Kg (peso seco) de encontradas en 120 muestras de suelo recolectadas de la costa en Shandong provincia de China.

Una pregunta interesante que se puede plantear en este escenario es, ¿Cómo ocurre el pasaje de fragmentos relativamente grandes de PE a fragmentos de mucho menor tamaño, incluso tan pequeñas como para ser incorporadas al metabolismo (por masticación) de algunos organismos del suelo? Nuevamente se debería abordar esta pregunta con más estudios, pero hipotéticamente se podrían plantear en principio dos situaciones potenciales a considerar. Por un lado, que durante los procesos de remoción del suelo para la preparación al siguiente cultivo, se podría producir una fragmentación más gruesa de los residuos de mulching por acción mecánica, por ejemplo mediante el uso de palas, rastrillos u otros elementos, incluso maquinaria. Por otro lado, un segundo factor relevante de fragmentación podría ser la incineración parcial de los residuos de mulching que van quedando en las áreas productivas, dado que no se realiza en general una gestión de estos residuos, al menos para el caso de Argentina. En este estudio, coincidentemente, en el lote donde se encontraron los menores tamaños y mayor número de fragmentos fue en aquel donde se habían incinerado los focos de PEMR. Esto podría explicarse a partir del hecho de que el proceso de incineración no siempre es

[140] Liu, M.; Lu S., Song Y., Lei L., Hu J., Lv W., Zhou W., Cao C., Shi H., Yang X., He D. (2018). Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. Environmental Pollution. Vol: 242. Pág. 855-862.

completo, y los fragmentos que no fueron completamente incinerados podrían ser incorporados al suelo por acción del viento, lluvias, arrastre mecánico, etc.

En resumen, la cantidad de residuos poliméricos que quedan en el suelo no es despreciable. Si bien los procesos por los cuales estos polímeros van sufriendo procesos de fragmentación no están claros o comprobados, la evidencia indica que experimentan procesos de fraccionamiento hasta tomar tamaños lo suficientemente pequeños como para ingresar en la biota del suelo o formar parte de los agregados del mismo.

# Interacciones entre plaguicidas y plásticos agrícolas

## 4.3. Interacciones entre plaguicidas y plásticos agrícolas

### 4.3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de un conjunto de ensayos vinculados al comportamiento químico de los plaguicidas sorbidos en los materiales poliméricos y sus fenómenos de migración hacia otras matrices como el suelo. También se estudiaron los fenómenos de estabilidad química y fotoquímica de los plaguicidas sorbidos en las cubiertas y el comportamiento de permeabilidad en un medio orgánico. A título de introducir los resultados que se presentan en este apartado, resulta interesante recordar algunas preguntas que se intentaron responder con los ensayos realizados. Entre las más relevantes se encuentran: ¿Las cubiertas plásticas funcionan como barrera de los plaguicidas disminuyendo la exposición del recuso suelo a estos productos? Cuando los plaguicidas alcanzan las cubiertas plásticas ¿Quedan sobre su superficie o son sorbidos por la matriz plástica? Si los plaguicidas se encuentran sorbidos en el plástico, ¿Pueden desorberse? Los plaguicidas sorbidos sobre la cubierta plástica ¿Pueden experimentar reacciones de degradación química y fotoquímica? De esta manera, cada serie de experimentos fue diseñada con el objetivo de reunir evidencia que pudiera responder cada una de estas preguntas. A continuación se presentan los resultados encontrados.

### 4.3.2. Permeabilidad de cubiertas agrícolas de PE frente a plaguicidas

Con el objetivo de estudiar si las cubiertas plásticas constituyen o no una barrera para los plaguicidas, se realizó en primer lugar una serie de ensayos de migración, utilizando el herbicida trifluralina disuelto en ciclohexano y usando PEM y PEI virgen como membranas. En la sección 3.2.3.1 de la metodología muestra el dispositivo diseñado y utilizado para medir este parámetro. Lo que se quería evaluar era si las moléculas de plaguicidas tenían la capacidad de atravesar los polímeros. Y si los polímeros son permeables a este tipo y tamaño de moléculas. Cuando se habla de migración en este trabajo, se hace referencia al proceso de transporte o traslado de las moléculas a través de los polímeros, desde una de sus caras hacia la otra.

La experiencia consistió en medir el incremento de concentración de trifluralina en el compartimiento B de dicho dispositivo. Aquí se debe recordar que en estos experimentos, las moléculas de trifluralina debieron necesariamente atravesar la membrana de PE que separa los dos compartimientos para llegar hasta B, debido a que la situación inicial en esta sección del dispositivo sólo contenía solvente puro. Los resultados encontrados se muestran en los siguientes gráficos, en donde se representó el cambio de concentración de trifluralina en función del tiempo en el compartimiento B, donde la cantidad inicial de este producto fue cero.

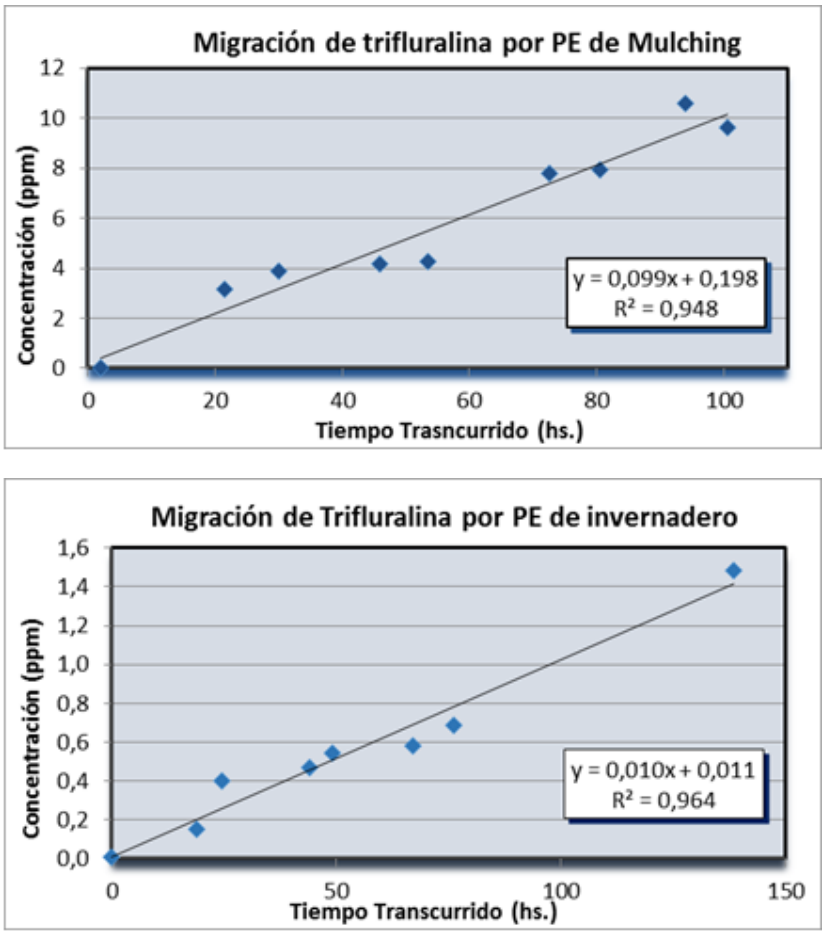



**Figura 4-9:** Velocidad de migración de trifluralina por membranas de PE de mulching (PEM) e invernaderos (PEI).

Analizando estos resultados se puede observar que tanto el PEM como el PEI, son permeables a las moléculas de trifluralina. La permeabilidad de estas películas poliméricas, o la migración de las moléculas de plaguicidas a través de ellas, depende en parte de la estructura química de ambos, y por lo tanto de las propiedades de cada una.

Un dato interesante es que la velocidad de migración de la trifluralina resultó ser prácticamente diez veces mayor en PEM que en PEI. Este hecho se encuentra demostrado en las pendientes de cada curva obtenida. Notar que al transcurrir 50hs. desde el inicio de la experiencia, la trifluralina alcanza una concentración aproximada de 4ppm para el PEM (25µm), mientras que la concentración que alcanza en el PEI a ese mismo tiempo, es aproximadamente 0,4ppm (100µm). Esta evidencia permite inferir que el espesor de cada polímero presenta una influencia sobre la velocidad de migración, aunque esta no sea la única variable que afecta al proceso porque la diferencia encontrada entre "velocidad de migración-espesor" en ambos polímeros no es directamente proporcional.

Este resultado coincide con los datos reportados por dos autores. Papiernik Sharon en el año 2001, demuestra que dos tipos de polímeros agrícolas son permeables a bromuro de metilo, y que cuando se incrementa el grosor de dichos polímeros, disminuye la tasa de transferencia de masa del fumigante, aunque no proporcionalmente[11]. Los dos tipos de polímeros que se evalúan es este trabajo fueron polietileno negro de cobertura de suelo de espesor igual a 10 micrones, y otro polímero negro y plateado, con una de sus caras modificada con aluminio cuyo espeso final es igual a 60 micrones.

Por otro lado, Nerín y otros publicaron en 1997 un trabajo en donde se evaluó la eficiencia de extracción de 11 compuestos químicos (entre ellos los plaguicidas Clorpirifós, Procimidone y endosulfán) sorbidos en plásticos agrícolas postconsumo, por tres metodologías diferentes. Y entre sus resultados encontraron que la eficiencia en la recuperación de los compuestos químicos sorbidos en los polímeros es menor para aquellos de mayor grosor para las tres metodologías de extracción comparadas. Cabe aclarar que los polímeros reciclados utilizados en este trabajo fueron una mezcla de 90% polietileno negro de baja densidad usado como mulching en España, y 10% de copolimero

etileno/acetato de vinilo (EVA) utilizado como túneles en frutillas en el mismo lugar, con tres espesores diferentes: 30, 60 y 90 micrones[8].

En resumen, se encontró que el PEM y el PEI son claramente permeables a la trifluralina. Sin embargo, la capacidad relativa de permear a las moléculas de este producto es diferente para ambos polímeros. En el caso del PEM, que es cuatro veces más delgado que el PEI, la velocidad de transferencia de partículas es diez veces superior que para el caso del PEI; indicando que además del espesor de los polímeros, sus respectivas condiciones de procesamiento, estructuras químicas y por ende propiedades, interfieran en la permeabilidad del material.

### 4.3.3. Sorción de plaguicidas en membranas de PE

Sabiendo ya que el PEM y el PEI son permeables a la trifluralina, se quiso responder otra pregunta asociada al comportamiento del sistema de estudio: cuando los plaguicidas alcanzan las cubiertas plásticas, ¿Qué fenómenos de sorción ocurren? ¿Quedan sobre la superficie? ¿O migran hacia la fase porosa de la matriz plástica? Entonces, se propuso estudiar el proceso de sorción de distintos plaguicidas sobre las cubiertas de PE. Dentro del estudio de sorción se diseñaron dos series de ensayos. Los de inmersión y los de hisopado (Ver esquema del procedimiento en metodología secciones: 3.2.3.2.1 y 3.2.3.2.2 respectivamente).

#### 4.3.3.1. **Sorción - Ensayo de Inmersión**

Se debe recordar que este ensayo consistió fundamentalmente en saturar recortes de PE agrícola (de mulching e invernadero) en dos soluciones diferentes (Solución A: 200ppm de endosulfán en una mezcla de solventes metanol-agua en proporción 80:20 y solución B: 200ppm de endosulfán en una mezcla de solventes n-Hexano – Tolueno en proporción 50:50). Y luego de dejarlos un determinado tiempo sumergidos, los fragmentos de plástico fueron retirados de las respectivas soluciones, y sometidos a una serie de

sucesivos enjuagues y proceso de extracción de endosulfán por sonicado, para su posterior análisis por CG y cuantificación. Esto significa que se realizaron dos experiencias exactamente iguales, cuya única diferencia fue la solución utilizada para la saturación de los plásticos, en donde cada una de ellas presenta una diferente polaridad.

A partir de los enjuagues sucesivos de fragmentos de PE saturados en soluciones de endosulfán, y de su posterior extracción por ultrasonido, se encontraron resultados que apoyan la hipótesis de que existe sorción de endosulfán para el caso del PEI. Mientras que para el caso del PEM no parecería ocurrir lo mismo. Para analizar comparativamente los resultados entre plásticos, se tomaron los porcentajes promedio de endosulfán recuperados en cada etapa de extracción, para ambos tipos de plásticos y se representaron en los siguientes gráficos de torta (Figura 4-10). Los datos numéricos de esta experiencia se adjuntan en los ANEXOS.

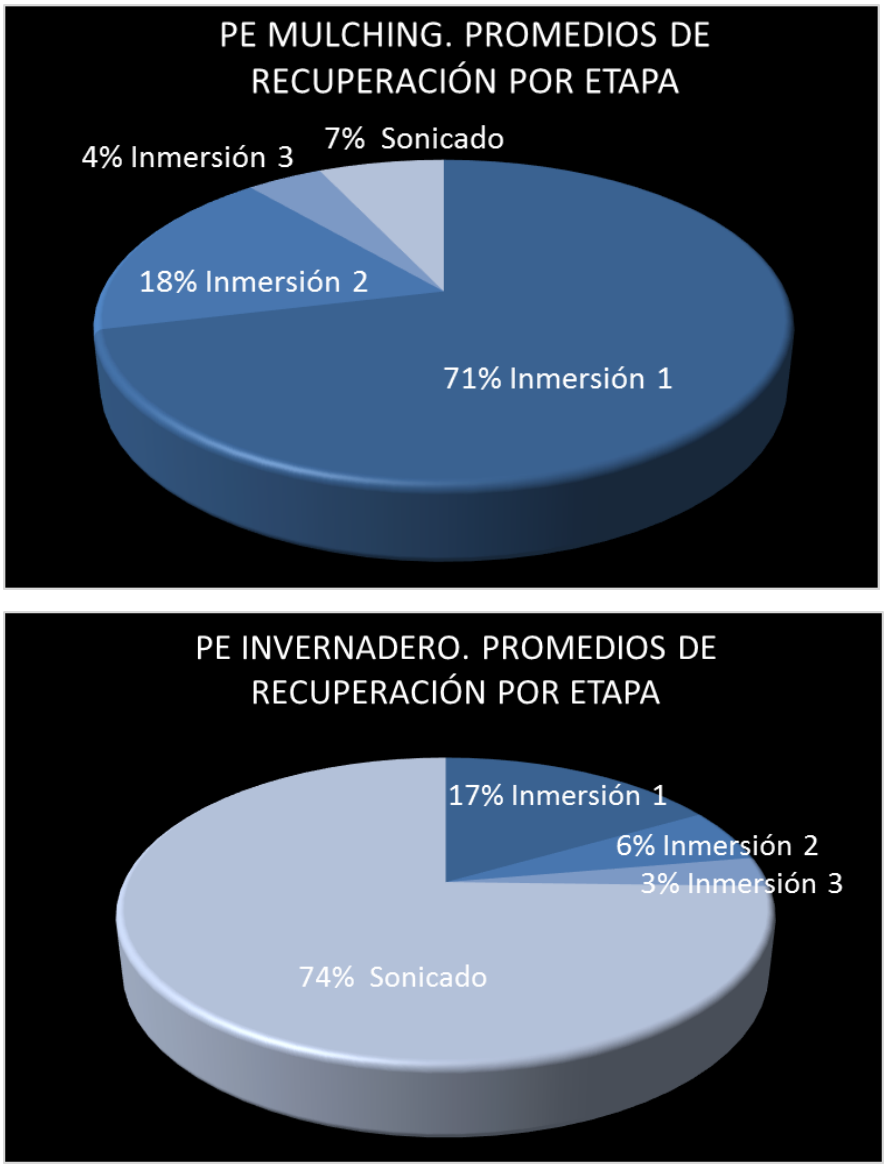



**Figura 4-10:** Porcentajes de recuperación relativos de endosulfán en cada etapa de extracción para el ensayo de inmersión.

Como se puede apreciar, existe una marcada diferencia entre los dos tipos de PE estudiados, en cuanto a la cantidad extraída de endosulfán en cada etapa. Para el PEM, alrededor del 50% del endosulfán fue removido del plástico durante la primera inmersión. Mientras que para el caso del PEI, en esta misma etapa sólo se logró extraer un promedio de 13,6% del producto total extraído. Por otra parte, los porcentajes de endosulfán recuperados durante la etapa de sonicado fueron 28,6% y 83,1% para PEM y PEI respectivamente. Las diferencias en las recuperaciones de endosulfán entre ambos tipos de plásticos son consecuencia, de sus diferentes espesores y estructuras. Se debe tener presente que el modo d procesamiento y la estructura del polímero de invernadero

es diferente al de mulching. El PEI es un polímero tricapa co-extrudado con copolimero de etileno/acetato de vinilo (EVA), mientras que el PEM es un polímero monocapa sin copolimero. Esto le confiere a ambos materiales diferencias en su comportamiento. Es por esta razón que en una inmersión rápida el producto que se encuentra incorporado en el interior del PEI, cuyo espesor es cuatro veces mayor al del PEM, tarda más tiempo en difundir, y sus recuperaciones son notablemente menores frente a las cantidades de endosulfán obtenidas en PEM. Mientras que cuando se realiza una extracción exhaustiva por agitación de ultrasonido, se termina recuperando una cantidad mayor de endosulfán. Nuevamente, estos valores son coincidentes con los reportados por Papiernik en 2001[11].

Las tendencias encontradas en ambos experimentos realizados con las soluciones de endosulfán en metanol-agua (A) y endosulfán en n-Hexano-Tolueno (B) son similares. En ambas soluciones, el endosulfán se extrae del plástico de invernadero con recuperaciones más altas utilizando una técnica más eficiente como lo es el sonicado, comparada con una técnica más suave como la inmersión.

Las diferencias encontradas en las recuperaciones del plaguicida en cada etapa de extracción, permiten argumentar que para el caso del PEI el endosulfán se incorporó al seno de la matriz plástica, migrando desde la superficie hacia su interior. Esta evidencia contribuye a responder una de las preguntas de investigación planteadas, sobre qué ocurría luego de que un plaguicida toma contacto con el polímero, si este queda simplemente sobre su superficie, o por el contrario podría ingresar hacia la fase porosa del material.

#### 4.3.3.2. **Sorción - Ensayo de Hisopado**

Dado que el objetivo de estos experimentos fue encontrar evidencia experimental que mostrara que el plaguicida está migrando hacia el interior de la matriz plástica, se diseñó esta serie de ensayos de hisopado. En ellos, se depositó sobre recortes de PE una cantidad conocida de plaguicida, y luego se extrajo el plaguicida depositado mediante un proceso de extracción formado por dos grandes etapas. Una fue la de hisopado, durante

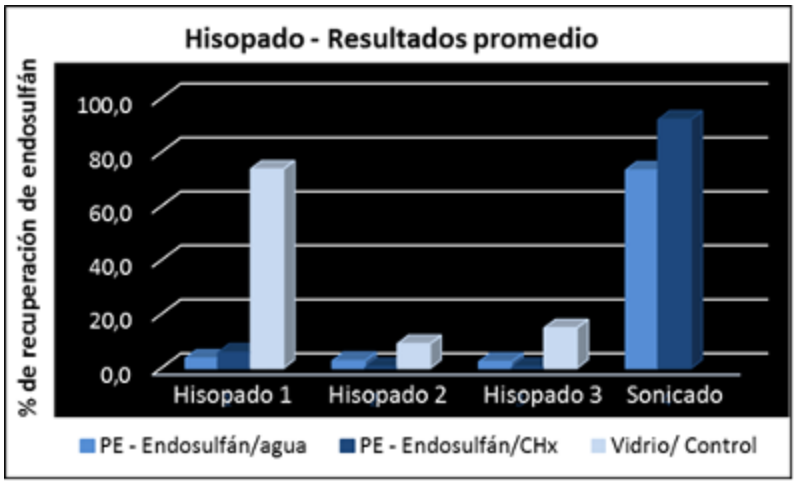
la cual se realizaron tres hisopados secuenciales, (con diferentes hisopos cada vez), y la otra etapa fue someter los fragmentos de PE ya hisopados a un proceso de agitación por ultrasonido o sonicado. Luego se determinó cuantitativamente el porcentaje de plaguicida recuperado a partir de cada hisopado, y durante el proceso de sonicado. La hipótesis de trabajo fue que aquel plaguicida que estuviera retenido en los poros o en el interior de la matriz plástica no sería removido simplemente con hisopar la superficie de estos materiales, mientras que sí se lograría recuperar ese producto mediante una técnica extractiva más intensa como lo es el sonicado. Y a partir de ello poder discernir entre el plaguicida que se encontraba retenido en el interior de las películas plásticas, respecto de aquel que sólo quedara depositado superficialmente.

Los materiales sobre los cuales se ensayó fueron tres: recortes de PEI, recortes de PEM y portaobjetos de microscopio (vidrio). Este último material se utilizó como sistema de control o referencia por ser un material no poroso. De esta manera, lo que se buscó fue poder comparar el comportamiento de estas matrices diferentes, en donde una de ellas es un material sin poros, en la cual el plaguicida sólo quedaría en contacto de manera superficial, contrariamente a los plásticos. Se utilizaron dos soluciones diferentes de Endosulfán para realizar la deposición o siembra del producto sobre las matrices. Una fue de Endosulfán utilizando agua como solvente, mientras que en la otra se utilizó un solvente orgánico, el Ciclohexano. Los datos específicos de las concentraciones se encuentran detallados en la sección 3.2.3.3.2 de la metodología. Para cada matriz, y solución utilizada, se realizaron cinco réplicas.

Los valores encontrados arrojan evidencia de una migración de plaguicidas hacia la fase porosa del PE de invernadero, que estaría dada por la cantidad de endosulfán recuperada durante la etapa de extracción de plaguicidas por sonicado (Figura 4-9). Mientras que la suma de las cantidades parciales de endosulfán halladas en los hisopados 1, 2 y 3 sería la cantidad de plaguicida que se encuentra en la superficie de la matriz, y que por esa razón se pudo remover y recuperar con un simple hisopado.

Para el caso de esta matriz plástica, los datos experimentales son consistentes, reproducibles en las diferentes réplicas, y coherentes además con la hipótesis planteada,

que permite inferir una tendencia de sorción. En la Figura 4-11 se representaron gráficamente los porcentajes promedio de endosulfán recuperados en cada etapa de extracción (Hisopado 1, 2, 3 y sonicado), para el caso de PE de invernadero, tomando los promedios de las cinco réplicas realizadas respectivamente, y en la tabla adjunta al gráfico se pueden apreciar además los valores de desviación estándar obtenidos. Los resultados fueron reproducibles porque los valores de desviación Estándar fueron relativamente bajos, y coherentes dado que la mayor cantidad e plaguicida recuperado en la matriz plástica se logra en la etapa de sonicado, como no así para el caso del vidrio. Por otra parte, para el caso del PE de mulching no se obtuvieron datos reproducibles que permitieran vislumbrar alguna tendencia clara respecto del comportamiento del endosulfán en contacto con esta matriz.




| | Hisopado 1 | Hisopado 2 | Hisopado 3 | Sonicado |
|---|---|---|---|---|
| PE - Endosulfán/Agua | 3,6 ± 0,5 | 2,7 ± 0,8 | 2,4 ± 1,1 | 73,4 ± 12,2 |
| PE - Endosulfán/CHx | 5,8 ± 3,2 | 0,5 ± 0,3 | 0,5 ± 0,4 | 92,2 ± 5,3 |
| Vidrio - Endosulfán | 73,8 ± 9,3 | 9,0 ± 1,9 | 14,9 ± 0,3 | |

**Figura 4-11:** Comparación de porcentajes de recuperación de endosulfán en PEI y vidrio, en cada etapa de extracción del ensayo de hisopado.

En concordancia con lo que se viene discutiendo, es interesante destacar que existe una notable diferencia entre el comportamiento del endosulfán en contacto con el PE y el sistema de control. Si se analizan los promedios de las cantidades parciales recuperadas, nótese que el 97,8% (73,8% en el primer hisopado, 9,1% en el segundo, y 14,9 en el tercero) del endosulfán depositado sobre el vidrio se recupera a partir de los tres hisopados realizados sobre este sistema de control, en donde por supuesto no se llevó adelante la etapa de extracción por sonicado al ser un material NO poroso. Mientras que para el caso del PEI, si se consideran los promedios calculados por número de hisopado, se puede observar que en ningún caso durante las etapas de hisopado se recupera un porcentaje mayor al 5,8%. Por el contrario, los porcentajes promedio para las etapas de sonicado son de 73,4 y 92,2% para las soluciones de endosulfán en agua y endosulfán en ciclohexano. Respectivamente. Esto significa que en el PEI, la mayor parte del endosulfán es recuperada durante la etapa de sonicado, poniendo de manifiesto que este polímero, efectivamente presenta capacidad para retener moléculas de plaguicidas en su fase porosa. Estos datos experimentales afirman la hipótesis de trabajo plateada inicialmente para estos experimentos.

Es interesante analizar estos datos comparándolos con los resultados publicados por Nerín en 1997[8], porque presentan una coherencia respecto de los resultados que se obtuvieron en las experiencias de inmersión e hisopado en este trabajo. Uno de los resultados publicados por este autor fue que los plaguicidas permanecen en la matriz polimérica incluso luego de cinco ciclos de reciclaje (lavado y pelletizado) de estos materiales, indicando que se encuentran adsorbidos.

### 4.3.4. Estabilidad de deltametrina en contacto con PE de invernadero, vidrio y tela

En este caso se pretendía obtener información acerca de la posible influencia sobre la estabilidad o duración de un plaguicida, cuando este se encuentra sorbido. Para ello se estudió la cantidad de deltametrina presente en diferentes matrices, en función del tiempo a lo largo de 77 días. Se trabajó con tres materiales diferentes, recortes de PEI, recortes de tela de algodón y portaobjetos de vidrio, de aproximadamente 3X6cm cada

uno. La experiencia consistió básicamente en depositar por única vez y a tiempo inicial, una misma cantidad conocida de solución de deltametrina sobre los tres materiales. Luego, fueron respectivamente sometidos al mismo proceso de extracción, pero a diferentes tiempos. Para cada tiempo y matriz se trabajó con tres réplicas, y se determinó la cantidad de deltametrina. En total se trabajó con 21 muestras de cada material. La duración del ensayo fue de 77 días y se tomaron siete tiempos de análisis de muestras, con una frecuencia aproximada de 10 días. Además, se realizaron dos blancos en el momento inicial de la experiencia para las respectivas matrices estudiadas (Ver detalles en metodología, sección: 3.2.3.3). A partir de ello se esperaba ver el decrecimiento en la cantidad de deltametrina sobre cada matriz en función del tiempo, debido a su degradación. Y además, comparar el comportamiento del plaguicida en los tres materiales seleccionados, bajo la hipótesis de que en la matriz de vidrio, la estabilidad de la deltametrina debería ser menor, debido a su mayor exposición en la superficie del material. Contrariamente para las otras dos matrices, la interacción entre la deltametrina y el material poroso contribuiría al incremento de la estabilidad del plaguicida. En este ensayo se trabajó con el cambio en la cantidad de deltametrina encontrada lo largo del ensayo, expresada como el decrecimiento del porcentaje de deltametrina en función del tiempo, respecto de la cantidad total inicialmente depositada. Se consideró al 100% al área de los cromatogramas encontrados en el momento inicial del ensayo. En la tabla 4.8 se presentan los principales resultados.

| Tela | | Vidrio | | PE invernadero | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Tiempo (días)** | **% Delta** | **Tiempo (días)** | **% Delta** | **Tiempo (días)** | **% Delta** |
| 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 |
| 13 | 108 ± 1 | 13 | 97 ± 5 | 13 | 95 ± 2 |
| 25 | 113 ± 2 | 25 | 99 ± 1 | 25 | 93 ± 2 |
| 39 | 104 ± 2 | 39 | 87 ± 2 | 39 | 91 ± 5 |
| 48 | 105 ± 3 | 48 | 82 ± 10 | 48 | 95 ± 1 |
| 60 | 86 ± 1 | 60 | 98 ± 5 | 60 | 93 ± 2 |
| 77 | 73 ± 8 | 77 | 81 ± 2 | 77 | 94 ± 4 |

**Tabla 4-8:** Comparación de la estabilidad de la deltametrina en tela, vidrio y PEI.

Los valores que resultaron de estas experiencias dieron que al finalizar los 77 días de estudio, el porcentaje promedio de deltametrina presente en el PEI fue igual al 94%. Para el caso de la matriz de vidrio se encontró un porcentaje promedio final igual al 81%, y por último, para la matriz de tela, el porcentaje promedio encontrado fue de 73%. Si bien existen fluctuaciones en los resultados, sobre todo para la matriz tela, se puede observar una tendencia general en la que la deltametrina es más estable en contacto con PEI, comparado con el vidrio y la tela. Para el caso de la matriz de tela, se esperaba que la deltametrina durara más tiempo que en el vidrio, en base a la hipótesis de partida. Pero no se ha encontrado esa tendencia, esto puede deberse a que existan interacciones entre las moléculas de deltametrina y la propia matriz, no solamente por ser porosa, sino debido a su composición química, que de alguna manera participan o facilitan procesos de degradación de las moléculas, dado que se recuperó un porcentaje menor incluso que en el caso de la matriz de vidrio.

Considerando que la estabilidad de la deltametrina es mayor en el material polimérico que en las otras dos matrices, se puede inferir que las partículas del plaguicida ingresan por los poros del PE y quedan relativamente protegidas de su descomposición química. La conclusión de este ensayo es entonces que la matriz de PEI contribuye al incremento de la estabilidad de la deltametrina. Este resultado también coinciden con lo publicado por Nerín[8], justamente donde se menciona los plaguicidas no se degradan una vez que se encuentran sorbidos en la matriz plástica.

### 4.3.5. Degradación de plaguicidas en PEM y PEI

Continuando con la hipótesis anterior en la que importó explorar el efecto de las películas plásticas sobre la estabilidad de las moléculas de plaguicidas, se intentó avanzar un paso más en esa dirección, buscando responder otras preguntas vinculadas con la estabilidad. ¿Qué ocurre con un plaguicida sorbido en la matriz plástica ante un evento que promueva su descomposición? Es decir, pensar no solamente en la estabilidad en sí misma del plaguicida, sino ahora del plaguicida pero esta vez expuesto a un evento de inestabilidad

o degradación. Por ejemplo, un plaguicida sometido a radiación solar, ¿Se degrada de igual manera si está sorbido en la matriz plástica que si no lo está? Se ha investigado entonces, si los plaguicidas podrían experimentar un "efecto protector" respecto de las condiciones de degradación, cuando estos se absorben a un soporte poroso. Para abordar esta cuestión, se realizaron dos grupos de experiencias. Por un lado ensayos de degradación química. Y por otro, experiencias de degradación fotoquímica, que se presentan a continuación.

#### 4.3.5.1. **Degradación química**

En estos experimentos se sometieron recortes de PE de invernadero (de tamaño igual a 3X3cm) y portaobjetos de vidrio con deltametrina, a una solución concentrada de NaOH, a diferentes tiempos. Con el objeto de evaluar y comparar la degradación de la deltametrina en estos dos soportes diferentes, ante un mismo factor que afecta la degradación de la deltametrina. Ambos materiales con deltametrina fueron expuestos por inmersión en agua y en una solución de NaOH (1M). En la siguiente figura se representaron los resultados obtenidos para la degradación química de la deltametrina.

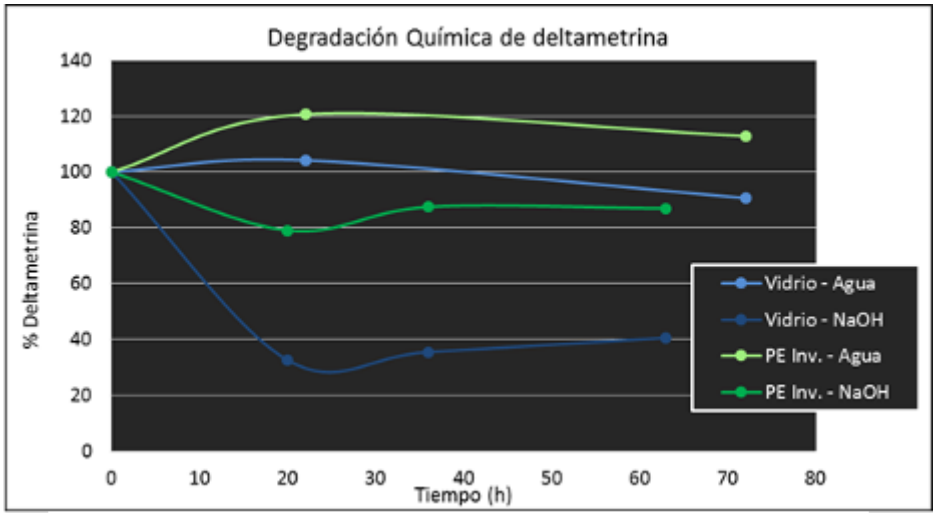



**Figura 4-12:** Degradación química comparativa de deltametrina sobre vidrio y PE, expuesta a diferentes solventes.

Los resultaron mostraron que cuando la deltametrina se expone al agua, tanto para el PE como para el soporte de vidrio, se mantiene estable al menos durante 72hs. Mientras que cuando estos mismos sistemas, soportes de PE de invernadero y vidrio con la misma cantidad de deltametrina, son expuestas a una solución de NaOH de concentración 1M, la respuesta del plaguicida cambia. En este caso se evidenció una rápida degradación del insecticida sobre vidrio, mientras que en el PE de invernadero, la deltametrina puede continuar estable al menos hasta 72hs, que es el tiempo que duró el estudio. Es interesante observar que la tendencia de degradación de la deltametrina presenta una configuración muy similar en todos los casos, dada por la forma de las curvas obtenidas, pero que se ve claramente acelerada en el vidrio por la presencia de NaOH, contrariamente a que aquella que se encuentra sorbida y "protegida" en la matriz plástica, en donde muestra un retardo en el efecto de degradación debido al agente químico utilizado como elemento de presión.

#### 4.3.5.2. **Degradación fotoquímica**

En un conjunto complementario de experimentos se estudió la fotodegradación de la deltametrina. Para ello se expusieron tres materiales diferentes, PEI, PEM y vidrio, con un mismo contenido del plaguicida depositado superficialmente, bajo radiación UV forzada mediante una lámpara de Hg a diferentes tiempos. En este caso, se obtuvieron resultados diferentes respecto del ensayo de degradación química. La fotodegradación de la deltametrina fue notablemente más rápida en las matrices de PE, comparada con aquella en vidrio. Estos resultados indican que la fotodegradación de la deltametrina es muy eficaz, aún estando sorbida en la matriz de PE. Se ha encontrado entonces que la matriz plástica NO tiene influencia "protectora" sobre el plaguicida frente a factores de radiación UV (Figura 4.13). En esta serie de ensayos, se utilizó como controles a las mismas matrices, con el mismo plaguicida, sin ser expuestas a la radiación UV.

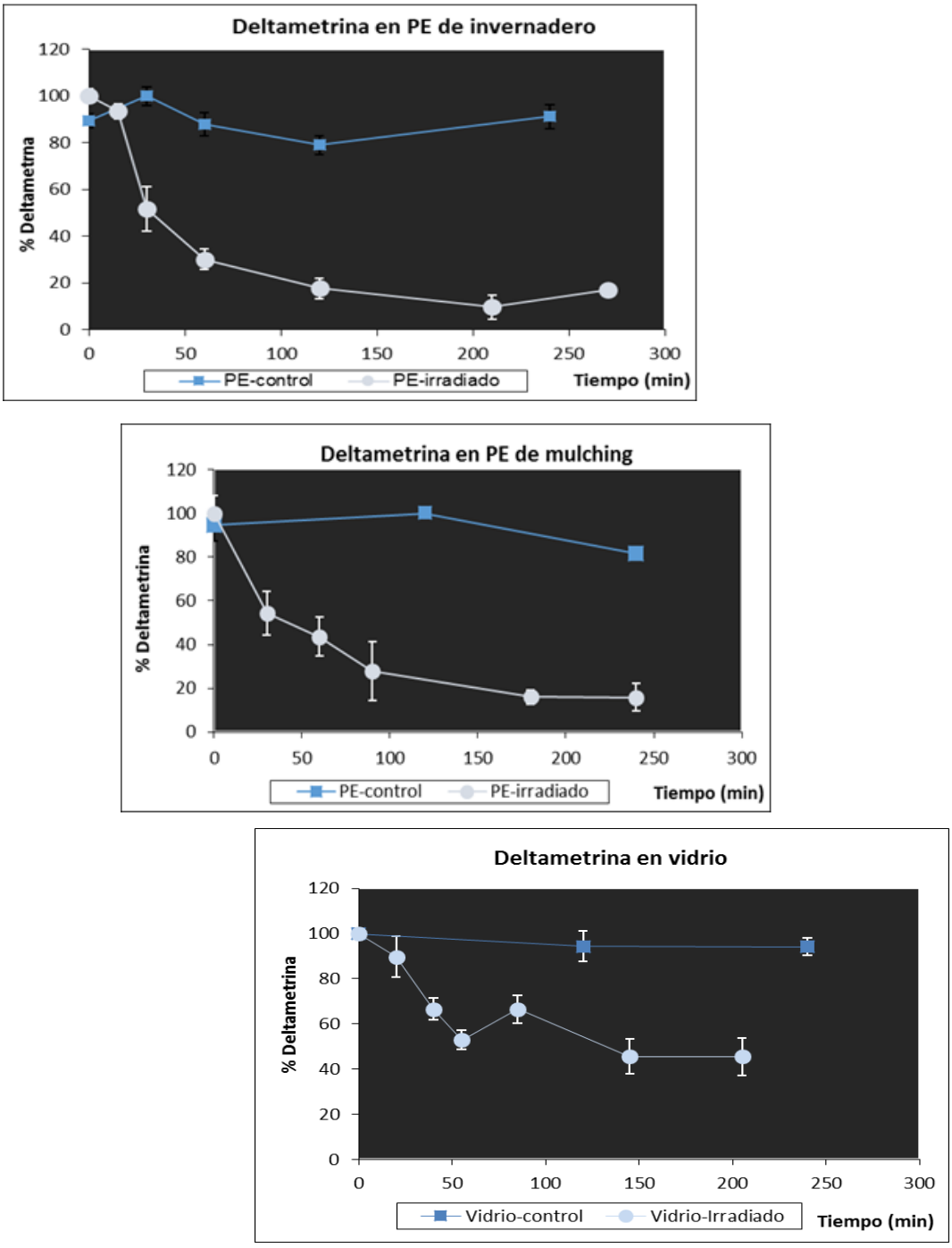



**Figura 4.13:** Gráficas de degradación fotoquímica comparativa de deltametrina sobre PEI, PEM y vidrio.

# Migración de plaguicidas en contacto con películas plásticas y suelo productivo

## 4.4. Comportamiento de plaguicidas en contacto con películas plásticas agrícolas y suelo productivo

Después de haber probado que el PE es permeable a plaguicidas y que estos productos pueden migrar hacia la fase porosa de estos materiales, y conociendo algo sobre la estabilidad y degradación de los plaguicidas en contacto con PE, se buscó responder dos nuevas cuestiones para el caso del PEM. Primero: una vez que los fragmentos de mulching residuales se incorporan al suelo, ¿Pueden acumular plaguicidas?, y Segundo: en los cultivos con cubiertas de mulching, ¿El plaguicida puede migrar desde la película plástica hacia otros entornos como en suelo o el aire? Para intentar responder estas interrogantes, se diseñaron dos series de experimentos diferentes, que se presentan a continuación.

En estas dos últimas series de experimentos se incorporó la variable suelo, y además, en la última, se incorporó al aire como variable de medición en el sistema. Es por ello que se considera que los resultados obtenidos a partir de estos ensayos son relevantes, en términos de su semejanza buscada con los sistemas productivos reales estudiados. Esto tuvo sentido hacerlo habiendo incorporado un conocimiento básico previo sobre sistemas más simples, donde las variables eran el tipo de polímero y el tipo de plaguicida, bajo diferentes condiciones experimentales dependiendo del objetivo del experimento. Entonces, a partir de estos últimos resultados se obtuvo conocimiento respecto cómo puede ser el comportamiento y la dinámica de los plaguicidas en los sistemas reales de producción abordados.

### 4.4.1. Migración y distribución de plaguicida entre suelo y PEM en columnas clásicas

Dado que previamente se ha establecido que la cantidad de mulching residual en el suelo hortícola era aproximadamente equivalente al 10% de la superficie muestreada, se ha planteado como hipótesis que estos fragmentos residuales de PE podrían actuar como potenciales colectores o acumuladores de plaguicidas en el suelo. Para intentar responder si esta hipótesis es verdadera, se realizaron ensayos con suelo hortícola, fragmentos de mulching y plaguicidas en columnas clásicas. El experimento consistió en

colocar suelo hortícola (30 g) en columnas de vidrio con pequeños trozos de PE de mulching virgen (alrededor del 10% de la superficie de suelo en la columna), representando la situación real encontrada en las huertas estudiadas. Se aplicó entonces y respectivamente sobre cada columna una cantidad conocida de solución de plaguicidas. En este caso se trabajó con dos plaguicidas diferentes, clorpirifos y procimidone. Las soluciones fueron preparadas a partir de sus formulados comerciales. Se realizaron dos experiencias con clorpirifos y una con procimidone, y en cada caso se trabajó con columnas por duplicado más una columna blanco, en la que se la expuso exactamente al mismo tratamiento, por supuesto sin la aplicación de la solución con plaguicida. Luego de haber aplicado sobre el suelo dentro de las columnas la solución de plaguicidas, se pasó a través de la misma una solución de $CaCl_2$. Se dejó estabilizar el sistema, dejando escurrir y recolectando la solución remanente de plaguicida y $CaCl_2$, y una vez que el sistema dejó de escurrir, se procedió a desmontar la columna, separando manualmente el suelo por un lado, y los fragmentos de mulching tomados con pinzas, por otro. Luego se sometieron a un proceso de extracción y cuantificación, para determinar la cantidad de plaguicida en cada matiz, como se indica en la sección de metodología.

La tabla 4.9 muestra los resultados promedio para los experimentos en columnas utilizando clorpirifos y procimidone. Para el primer ensayo con clorpirifos, se encontraron bajos valores de recuperación total de plaguicida, por esa razón se repitió el ensayo, esta vez habiendo esterilizado el suelo hortícola antes de realizar la experiencia. Los porcentajes de recuperación para la segunda tanda de columnas con clorpirifos presentaron valores de recuperación notablemente más altos que en el ensayo con suelo sin esterilizar, indicando que la esterilización del suelo previo al ensayo fue un cambio acertado y altamente influyente. Este cambio en la recuperación de plaguicida podría explicarse debido a la influencia de microorganismos presentes en el suelo, que pudieron interferir en la detección del plaguicida, o incluso modificar su concentración en el suelo. Por ejemplo, se ha comprobado que existen microorganismos que son capaces de degradar moléculas de plaguicidas durante sus procesos metabólicos[141]. En este trabajo,

[141] Querejeta Giselle. 2015. Efectos de la utilización de productos fitosanitarios sobre el suelo de los sistemas productivos hortícolas. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de General Sarmiento.

al haber esterilizado el suelo se eliminó cualquier posibilidad de interacción microorganismo/plaguicida, obteniendo mejores porcentajes de recuperación del producto.

| % Recuperado en mulching | % Recuperado en suelo | % Total recuperado |
|---|---|---|
| Clorpirifos (Suelo sin esterilizar) | | |
| 1,4 ± 0,2 | 40,1 ± 1,4 | 41,6 ± 1,2 |
| Clorpirifos (Suelo esterilizado) | | |
| 0,9 ± 0,6 | 102,9 ± 9,2 | 103,8 ± 9,4 |
| Procimidone (Suelo esterilizado) | | |
| 0,2 ± 0,0 | 73,7 ± 5,7 | 74,0 ± 5,7 |

**Tabla 4.9:** Porcentajes de recuperación de plaguicidas en PEM y suelo.

En todos los casos la mayor parte de los plaguicidas se encontró en el suelo, mientras que las cantidades promedio detectadas en la película de mulching se encuentran en el rango de 0,2 a 1,4% del plaguicida total aplicado. Si bien, estos números parecerían mostrar que los fragmentos de mulching contienen una pequeña fracción de plaguicida, se debe tener en cuenta que la cantidad proporcional de suelo frente a la cantidad de PE de mulching mantiene una relación aproximada de 750 veces mayor (recordar que la proporción de PEM colocada en suelo se hizo reproduciendo las proporciones relevadas en las huertas de estudio, considerando áreas). Cuando se normalizan los valores de cantidad de plaguicida encontrado por la masa de la matriz (suelo o mulching), la tendencia se invierte y queda en evidencia que efectivamente los materiales poliméricos presentan una capacidad mayor para concentrar plaguicidas comparada con la del suelo. Probablemente esto se deba a afinidades químicas entre los materiales plásticos y las moléculas de plaguicidas.

### 4.4.2. Migración y distribución de plaguicida entre suelo-plástico-aire en microambientes construidos

En segundo lugar, para generar información sobre la posible migración de plaguicidas desde el PEM hacia otros ámbitos (suelo y aire), se ha diseñó un sistema experimental que simula, de manera simplificada, un recorte de lomo de cultivo pero a escala de laboratorio. Este dispositivo, que se denominó celda micro-ambiental o microambiente construido, permitió generar información respecto de dos nuevas variables hasta el momento no consideradas, el suelo productivo y el aire. Porque el trabajo venía enfocado en conocer sobre las propiedades de los materiales poliméricos frente a su interacción con moléculas de plaguicidas.

Los detalles del experimento se describen en la metodología, pero las condiciones generales de estos ensayos se comentan seguidamente, de manera resumida, como recordatorio. Para estas experiencias se seleccionaron tres plaguicidas diferentes (clorpirifos, procimidone y trifluralina) a fin de evaluar si la estructura del plaguicida influye en el proceso de migración. Básicamente la experiencia consistió en depositar una cantidad conocida de solución de plaguicidas sobre recortes de PEM virgen, que a su vez, envuelven una pequeña parte de suelo hortícola, depositado sobre un soporte de vidrio. Al mismo tiempo, esta construcción se cubrió con una película de PE transparente, dejando una cámara de aire sobre el PEM con el objeto de evaluar si existía volatilización de plaguicidas desde la superficie del mulching. Esta última película de PE cristal simulando lo que en campo se denomina túnel, fue utilizada como material colector de plaguicidas en su proceso de vaporización. Es decir que la cantidad de plaguicida que pase a fase gaseosa o que pasaría al aire, sería recuperada en el PE cristal o film (Figura 4-14).

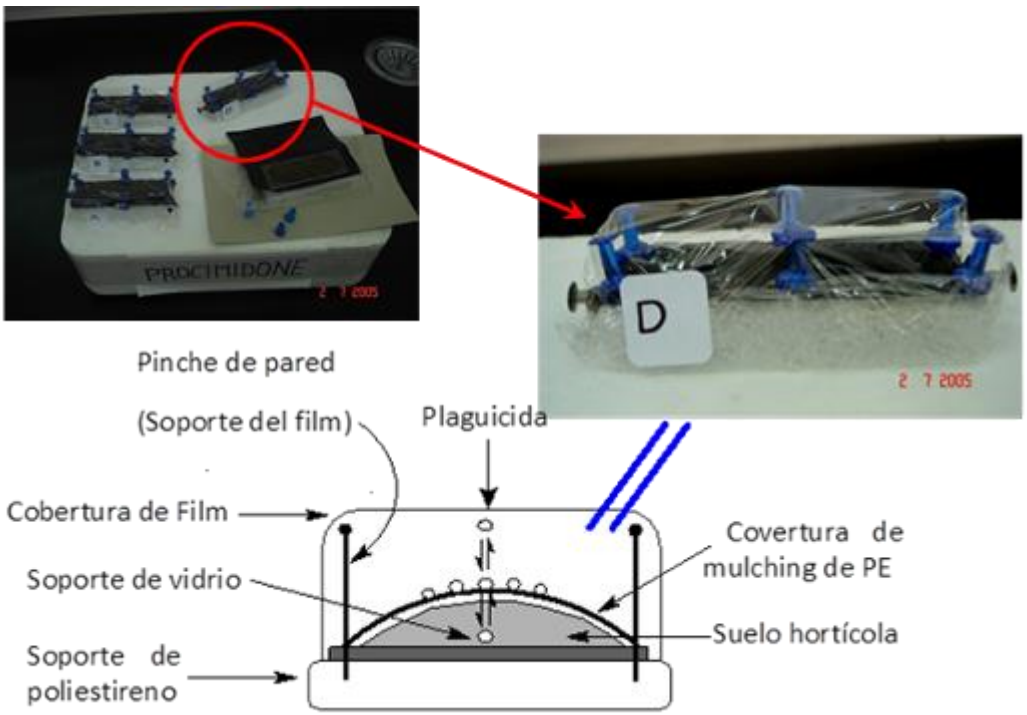



**Figura 4.14**: Esquema del ensayo de migración de plaguicidas hacia los diferentes subámbitos considerados en los microambientes construidos.

Cada cela microambiental se mantuvo a temperatura ambiente. La migración del clorpirifos se estudió bajo dos condiciones diferentes, en una solución a partir del compuesto puro disuelto en etanol, y preparando una segunda solución a partir del producto formulado comercial en suspensión en agua. Además, se ensayaron los polímeros con y sin pequeños agujeros (simulando los orificios por los que pasan los cultivos en condiciones productivas reales). El contenido de los tres plaguicidas en cada matriz (PEM, cubierta de PE de film y suelo) se midió por cromatografía gaseosa, a diferentes tiempos luego del momento inicial. El momento inicial se considera a partir del armado de cada celda en la que se deposita una cantidad conocida de plaguicida sobre el PEM virgen. Para cada plaguicida, matriz y tiempo de estudio se realizaron tres réplicas. En la tabla 4.10 se resumen los valores promedio de los porcentajes de clorpirifos, procimidone y trifluralina, referidos al total de plaguicida aplicado respectivamente, encontrados en cada matriz de estudio (PE de film o cristal, PEM y Suelo).

| Migracion de placuicdas en microambientes construidos | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tiempo (hs.) | % Promedio recuperado en PE cristal | % Promedio recuperado en PE de mulching | % Promedio recuperado en suelo | % Promedio Total Recuperado |
| Clorpirifós (Producto purificado en etanol) | | | | |
| 24 | 5,7 ± 0,3 | 58 ± 10 | 56 ± 12 | 120 ± 8 |
| 96 | 3 ± 1 | 19 ± 10 | 63 ± 12 | 85 ± 4 |
| Clorpirifós (Producto formulado en agua) | | | | |
| 24 | 11 ± 2 | 39 ± 4 | 34 ±6 | 84,8 ± 0,2 |
| 168 | 26 ± 12 | 27 ± 7 | 46 ± 13 | 99 ± 9 |
| Procimidone (Producto formulado en agua) | | | | |
| 96 | 13 ± 9 | 61 ± 3 | 7 ± 0,5 | 81 ± 6 |
| 216 | 6 ± 1 | 61 ± 7 | 7 ± 1 | 73 ± 7 |
| Trifluralina (Producto formulado en agua) | | | | |
| 24 | 34 ± 11 | 57 ± 13 | 25 ± 9 | 116 ± 20 |
| 72 | 66 ± 15 | 20 ± 4 | 39 ± 14 | 124 ± 20 |
| 144 | 69 ± 11 | 11 ± 4 | 45 ± 7 | 126 ± 5 |

**Tabla 4.10:** Principales resultados encontrados en los microambientes construidos para el estudio de migración de plaguicidas.

Los resultados muestran que al cabo de 24hs, el clorpirifos en etanol se distribuye en partes iguales entre el mulching y el suelo. Estas mediciones se realizaron con muestras en las que el mulching fue pinchado con alfileres aleatoriamente en la zona de siembra del plaguicida y otras tantas muestras se prepararon sin pinchar el PEM. La idea de esto fue ver si existía una diferencia en la migración de los plaguicidas. Sin embargo, no se han encontrado diferencias apreciables entre las muestras aquellos polímeros con y sin pinchar. Transcurridas 96hs. la mayor proporción del clorpirifós se encontró en el suelo, lo que indica que el PEM NO se comporta como una barrera para la migración del clorpirifós.

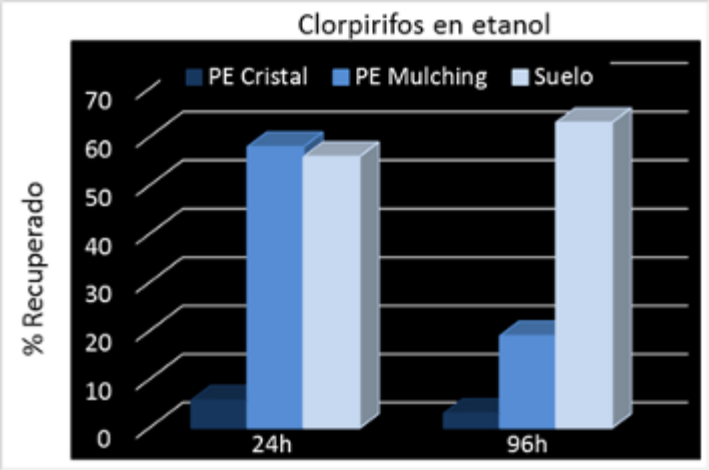



**Figura 4.15**: Migración de clorpirifós desde PEM hacia el suelo y el aire, a 24 y 96hs. del inicio del experimento.

El experimento se repitió con clorpirifos en emulsión acuosa preparada a partir del formulado comercial, y se encontraron resultados similares. Cuando se analizaron muestras a las 24hs, el clorpirifos se distribuye en partes similares entre el suelo y el PEM, pero la fracción que se encuentra en el PE cristal fue mayor que en el experimento anterior. Cuando se analizó una segunda tanda de muestras después de 168hs nuevamente se encontró que la matriz con mayor porcentaje de plaguicida fue el suelo. No obstante, en el PE cristal se halló un porcentaje promedio igual a 26%, lo que indica un proceso de vaporización del Clorpirifós importante (Figura: 4-16).

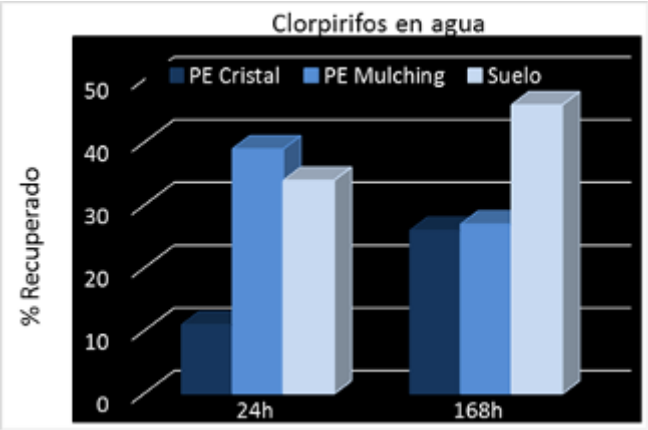



**Figura 4.16**: Migración de Clorpirifos desde PEM hacia suelo y aire a 24 y a 168hs.

Esta experiencia en microambientes construidos se repitió de manera idéntica, pero esta vez utilizando como plaguicida al procimidone. Lo que se quería determinar era si la estructura del plaguicida tiene influencia en el proceso de migración de estas moléculas desde el PEM hacia el suelo y el aire (PE cristal o film). La Figura 4.17 muestra los resultados obtenidos a las 96 y 216h, en donde se ve claramente que, esta vez, la mayor proporción del procimidone permanece en el PEM. La migración del procimidone fue notablemente menor que para el caso del clorpirifos.

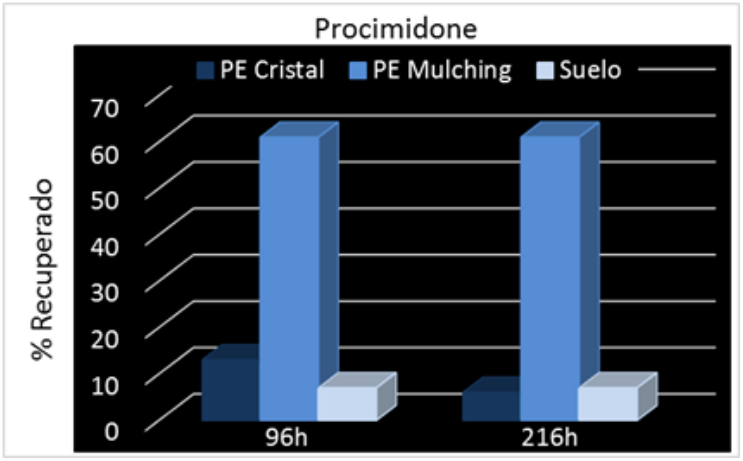



**Figura 4.17**: Migración de Procimidone desde PEM hacia suelo y aire a 96 y 216hs.
desde el inicio d la experiencia

Con respecto a la última serie de experimentos en celdas micro-ambientales, la trifluralina resultó ser un herbicida clave ya que permitió reunir evidencia que demostrara una importante capacidad de este producto para movilizarse desde el PEM hacia el aire, además de hacia el suelo (Figura 4-18). Estos resultados son consistentes con la significativa presión de vapor (relativa a la de los otros plaguicidas) de este compuesto ($4{,}58 \times 10^{-5}$mmHg, 25°C). Los valores encontrados ponen de manifestó que una vez que el plaguicida llega al PEM, migra progresivamente hacia el suelo y el aire. Demostrando además, que la estructura de una molécula influye sobre sus propiedades, y en este caso sobre su capacidad de migración.

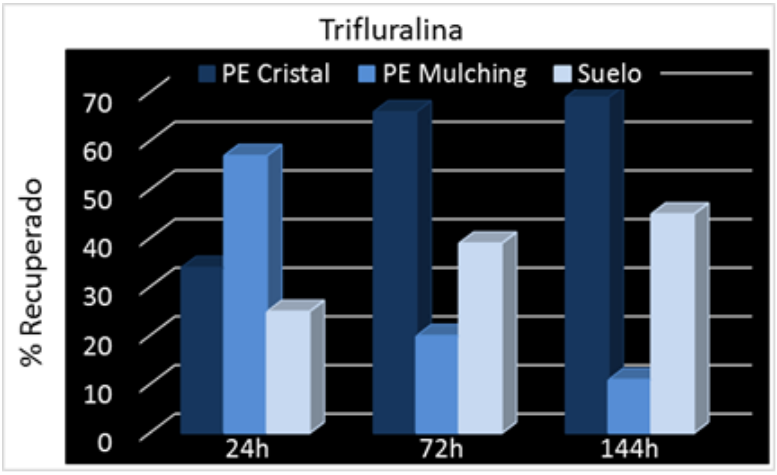



**Figura 4.18**: Migración de Trifluralina desde PEM hacia suelo y aire a 24, 72 y a 144hs.

Observando las dinámica o evolución temporal de los sistemas microambientes construidos, y recordando la pregunta que motivó a realizarlos, se puede decir que una vez que los plaguicidas entran en contacto con el PEM, existen procesos de migración progresiva hacia el suelo, y también hacia el aire. Queda demostrado que los plaguicidas presetan movilidad entre los diferentes entornos del ámbito productivo; y además, que estos procesos migratorios dinámicos están modulados también por la estructura química de cada producto.

## 4.5. Análisis integral y discusión de resultados

Los estudios realizados a lo largo de este trabajo de investigación mostraron una serie de resultados interesantes que deben ser analizados de manera integrada.

Se demostró que la velocidad de migración de trifluralina a través de PEM negro de 25 micrones de espesor, fue cerca de 10 veces mayor que la velocidad de migración de este mismo compuesto a través de PEI de 100 micrones de espesor. Demostrando que el espesor del polímero no es la única variable que influye en la velocidad de migración. Por lo tanto, se puede inferir que las condiciones de procesamiento y la estructura del polímero también afectan la permeabilidad del polímero, además de su espesor. Sumado a ello, se comprobó que dos variables influyentes en los procesos de migración de plaguicidas desde el PEM hacia el suelo y el aire, son la estructura y propiedades químicas

de las moléculas. Por otra parte, se encontró que la degradación fotoquímica de la deltametrina fue mayor cuando está sorbida en las matrices poliméricas frente a otros materiales de soporte. También, la capacidad del PEM para retener moléculas de plaguicidas es mayor que la del suelo, cuando se normalizan los valores encontrados de masa de plaguicida por masa de la matriz que lo retiene (suelo y polímero). Si se consideran todos estos resultados de manera conjunta, queda claro que la dinámica evolutiva de los plaguicidas en el ambiente productivo una vez esparcidos, no es fácil de predecir ya que depende de numerosas variables. El tipo de molécula del plaguicida y sus propiedades químicas, la composición, estructura y espesor del polímero utilizado y por supuesto, las condiciones ambientales en las que se encuentra, como por ejemplo la radiación UV. Todos estos parámetros influyendo simultáneamente en el tiempo y el espacio, determinarán el destino y la duración de las moléculas de plaguicidas en cada sub-ámbito productivo, así como también definirán el rol de los polímeros en este escenario. Dado que quedó demostrado que dependiendo de la vía de ingreso de plaguicidas al sistema, los polímeros agrícolas pueden comportarse tanto como materiales concentradoras de contaminantes (ensayo en columnas) así como también fuente de los mismos. Este segundo caso equivale a decir que el polímero de mulching estudiado claramente NO constituye una barrera impermeable y protectora del suelo, o del aire. Donde además, las cantidades relativas de plaguicidas que migran desde el PEM hacia el suelo y el aire no son despreciables.

En conclusión se ha encontrado que el PEM estudiado tiene, por un lado, mayor capacidad de retener plaguicidas respecto del suelo. Y por otro lado, en condiciones ambientales existen fenómenos de migración o transporte de plaguicidas desde el PEM hacia el suelo y el aire, en la situación inversa, donde la vía de ingreso del plaguicida es el PEM y no el suelo como en el caso anterior.

Indiscutiblemente, los materiales poliméricos cumplen un rol importante en estos ecosistemas transformándolos, donde quedan aún numerosas preguntas sin responder. Los resultados hallados a lo largo de esta investigación, ponen en evidencia la necesidad de seguir avanzando en la búsqueda de respuestas. Este hecho es coincidente con las

conclusiones publicadas por varios autores durante estos últimos tres años, que se fueron mencionando y citando a lo largo del manuscrito.

Considerando que: 1- Alrededor de la mitad de los plaguicidas aplicados en los frutillares encuentran su destino en el PEM. 2- Que la cantidad de fragmentos de PEMR que se incorporan al suelo productivo permanentemente no es despreciable. 3- Que se ha demostrado que bajo condiciones ambientales estos materiales poliméricos presentan una lenta degradación. 4– Que como consecuencia del punto 3, puede existir una acumulación de MPs en los sistemas agroproductivos. 5- Que numerosos autores vienen publicando sobre la posibilidad del ingreso y acumulación de los MPs a las cadenas tróficas del suelo. 6 - Que se vienen planteando también posibles impactos de los MPs en las propiedades y calidad del suelo al cambiar su biocenosis edáfica, acelerando por ejemplo el metabolismo de C y N y agotando las reservas de materia orgánica del suelo, ó su capacidad de retener agua. 7- Que los MPs pueden actuar como vectores de contaminantes. 8 – Que estos polímeros no sólo quedan en la superficie del suelo, sino que tienen la capacidad de lixiviar y movilizarse hacia estratos más profundos del suelo, alcanzando su influencia sobre organismos allí presentes. Resulta fundamental realizar estudios integrales de costos versus beneficios de la utilización de estos materiales. Considerando de manera holística todo el ciclo de vida de estos materiales, como lo plantea Steinmetz en su artículo del 2016[61]. Desde la producción de los polímeros, con el elevado gasto energético e inversión de combustibles fósiles para su desarrollo. La inversión en tiempo y dinero para la producción y transferencia de conocimientos en el desarrollo de estos materiales continuamente nuevos y “mejorados”. Los costos de traslados, el relativo corto tiempo de vida útil de los polímeros respecto de su duración como residuos, y todo lo que implica luego su gestión como residuo, recordando que parte de ellos quedan en los sistemas agroproductivos y por su degradación lenta se acumulan a lo largo del tiempo. Considerando además los costos ambientales, que hasta hoy en día no se tienen en cuenta y tampoco es posible hacerlo porque no se conocen con certeza, cabe preguntarse si es necesario recurrir al desarrollo y uso de estos materiales, o al menos se es necesario aplicarlos en los sistemas productivos en la escala o magnitud con la que se utilizan. Si verdaderamente presentan beneficios como desarrollo tecnológico para toda la humanidad. O si por el contrario lo que ofrecen son

beneficios a corto plazo, y para un sector específico, en donde el resto de la sociedad termina pagando, junto con el ambiente, las externalidades negativas de esta tecnología utilizada de manera masiva e irracional. En este sentido, el trabajo de Steinmetz citado pone en dudas la sostenibilidad de este tipo de sistemas productivos, si además de considerar los beneficios inmediatos, se consideraran los impactos a largo plazo.

# ~~ CONCLUSIONES ~~

# 5. CONCLUSIONES

**Consideraciones generales:**

Es interesante señalar que durante los procesos de fumigación de plaguicidas en los sistemas productivos hortícolas, estos productos tuvieron una distribución considerable en otros subámbitos diferentes al propio cultivo blanco. En particular la cantidad de plaguicida encontrada en el PEM luego de las aplicaciones, la existencia encontrada de procesos de sorción-desorción de plaguicidas desde el PEMR hacia otros entornos, conjuntamente con el fenómeno de incorporación de fragmentos de PEMR en suelo, conforman un resultado que requeriría mayor atención, tanto por parte de la comunidad académica, como de las autoridades regulatorias correspondientes.

En términos más específicos se pueden destacar las siguientes conclusiones:

## 5.1 - Distribución ambiental de plaguicidas

- Para el caso de los cultivos de frutillas se encontró que el subsistema más expuesto a los plaguicidas, luego del cultivo, fue el PEM, recibiendo porcentajes relativos que rondan al 50% del plaguicida total aplicado. En tercer y cuarto lugar, y con una muy baja exposición directa, se encontraron el suelo y la deriva respectivamente.

- Con respecto al PEI se encontró que los porcentajes relativos de plaguicidas que llegan al plástico son considerablemente menor comparados con PEM. Para el caso del cultivo de tomate, esta cantidad no alcanza al 4% sobre el total aplicado, y para el cultivo de lechuga, no alcanza al 2%.

### 5.2 - Incorporación de PEMR en suelo

- Si se considera la cantidad de PEMR incorporado en el suelo hortícola, expresado en términos equivalentes de superficie, el valor promedio fue 0, 11 $m^2$ ± 0,07$m^2$de PEMR por metro cuadrado suelo. Eso equivale a decir que la superficie de PEMR estimada en cada lote hortícola ronda el 10% de su superficie.

- Con respecto a la distribución de los fragmentos de PEMR en suelo, se encontró que el 25% del área total relevada corresponde a los fragmentos de menor tamaño.

### 5.3 - Propiedades de las matrices plásticas en contacto con plaguicidas

- En relación con los experimentos de migración a través del plástico, teniendo los plaguicidas en solución, tanto el PEI como el PEM son permeables a estos xenobióticos. La velocidad de transferencia de trifluralina en PEM es aproximadamente diez veces mayor que para el PEI, mientras que su espesor es cuatro veces menor respectivamente. Este resultado permite inferir que existe una influencia del espesor de los polímeros en la velocidad de migración de las partículas, pero no es la única variable que interviene.

- Los ensayos de inmersión de PEI en soluciones de endosulfán disuelto en un solvente orgánico evidenciaron que las moléculas de este plaguicida se encuentran completamente sorbidas en el material polimérico.

- Los resultados de sorción de endosulfán en PEI, y su posterior hisopado con solventes orgánicos, son coincidentes con los resultados de los ensayos de inmersión. Corroborando la hipótesis de sorción sobre la matriz polimérica y descartando un mero efecto superficial.

- En relación con un posible “efecto protector” por parte del polímero sobre la estabilidad de los plaguicidas, se encontró que la deltametrina fue más estable sorbida en PEI respecto de otras matrices como soporte (vidrio y tela de algodón).

- Los estudios de degradación química de la deltametrina sorbida en ambos polímeros son coincidentes con la hipótesis de un efecto "protector" de este polímero sobre el plaguicida.

- Para el caso de la degradación fotoquímica, la deltametrina presentó una rápida degradación estando sorbida en los dos tipos de PE estudiados. La degradación del plaguicida resultó más rápida para ambos polímeros respecto del soporte de vidrio.

**5.4- Comportamiento de los plaguicidas en contacto con plásticos, suelo y aire**

- Los resultados encontrados en los ensayos en columnas de suelo y fragmentos de PEM indican que la capacidad del polímero para retener plaguicidas es mayor que la de la fracción orgánica del suelo.

- Los ensayos de microambientes construidos evidenciaron la existencia de procesos de migración progresiva de plaguicidas desde el PEM hacia otros entornos. Por lo tanto el PEM no actúa como barrera impermeable para el suelo, frente a la exposición de plaguicidas, como así tampoco para la evaporación de los mismos. Además, esta migración progresiva de plaguicida desde el PEM hacia el suelo y el aire, está modulada por la estructura química y propiedades de cada plaguicida, además del espesor del polímero.

# ~~ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS~~

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### A


- Albertsson, A. C. (1980). The shape of the biodegradation curve for low and high density polyethylene in prolonged series of experiments. European Polymer Journal, 16(7), 623–630. https://doi.org/10.1016/0014-3057(80)90100-7.
- Alimi, O; Budarz, J.F; Hernásndez, L.M. Tufenkji, N. (2018). Microplastics and Nanoplastic in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. Environmental Science and technology. 52. 1704-1724.
- Andrady Anthony (2003). Plastics and the Environment. Capítulo Introductorio.
- Anderson, J.C., Park, B.J., Palace, V.P., (2016). Microplastics in aquatic environments: implications for Canadian ecosystems. Environ. Pollut. 218, 269-280.
- Andrady, A.L., (2011). Microplastics in the marine environment. Mar. Pollut. Bull. 62, 1596-1605.
- Anuario estadístico de la Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP). (2017). http://caip.org.ar/2015/wp-content/uploads/2018/04/Anuario_CAIP_2017.
- Aparicio, V., De Gerónimo, E., Hernández Guijarro, K., Pérez, D., Portocarrero, R. y Vidal, C. (2015). Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. INTA Ediciones (1a Edición).
- ArgenBio, ASA, CASAFE. (2013). Manual para Periodistas: biotecnología, semillas y productos fitosanitarios. Recuperado de: http://www.casafe.org/pdf/2015/DOCUMENTOS/Manual-para-periodistas-web.pdf.
- Arkatkar, A., Arutchelvi, J., Bhaduri, S., Uppara, P.V., Doble, M., (2009). Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia. Int. Biodeterioro. Biodegradable. 1, 106-111.
- Ashton, K., Holmes, L. y Turner, A. (2010). Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. Marine Pollution Bulletin, 60(11), 2050–2055. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.014.
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. Environ. Int. 102, 165-176.


### B


- Badii, M. H. y Varela, S. (2008). Insecticidas Organofosforados: Efectos sobre la Salud y el Ambiente. Culcyt /Toxicología de Insecticidas, (28), 5–17.
- Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., (2014). Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. Environ. Pollut. Vol. 185, Pág.16-23.
- Barnes, D.K.A., Milner, P., (2005). Drifting plastic and its consequences for sessile organism dispersal in the Atlantic Ocean. Mar. Biol. 146, 815-825.
- Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. Philos. T. R. Soc. B. 364, 1985-1998.

- Barriuso, E., Koskinen, W.C., Sadowsky, M.J., (2004). Solvent extraction characterization of bioavailability of atrazine residues in soils. J. Agric. Food Chem. 52, 6552–6556.
- Baskaran, S., Kookana, R., y Naidu, R. (1999). Degradation of bifenthrin, chlorpyrifos and imidacloprid in soil and bedding materials at termiticidal application rates. Pesticide Science, 55, 1222-1228.
- Bavcon Kralj, M., Franco, M., and Trebse, P. (2007). Photodegradation of organophosphorous insecticides – Investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay. Chemosphere, 67, 99-107.
- Bedmar, F. (2011). ¿Qué son los plaguicidas? Revista Ciencia Hoy, 21(122), 11-16.
- Berger, S., Kim, Y., Kettering, J. y Gebauer, G. (2013). Plastic mulching in agriculture — friend or foe of $NO_2$ emissions? Agricultural Ecosystems Environment, *167*, 43–51. http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2013.01.010.
- Bhattacharya, P., Lin, S., Turner, J.P., Ke, P.C., (2010). Physical adsorption of charged plastic nanoparticles affects algal photosynthesis. J. Phys. Chem. C 114, 16556-16561.
- Billot, M., Coppens, L., Demkine, V., Diop, S., Gilruth, P., Jabbour, J., Mwangi, J., Keita-Ouane, F., Ohanga, B., Sharma, N. Perspectivas Del Medio Ambiente Mundial. GEO5. Medio Ambiente para el futuro que queremos. PENUMA. Cap. 4: Agua. Pág. 97 – 104. Cap. 3: Tierra. Pág. 66-69. C Editora: Novo art. S.A. 2012.
- Bläsing, M. y Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. Science of the Total Environment, 612, 422–435. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086.
- Bradford, S.A., Yates, S.R., Bettahar, M., Simunek, J., (2002). Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. Water Resour. Res.Vol 38, Pág.63-1.
- Briassoulis, D. (2007). Analysis of the mechanical and degradation performances of optimized agricultural biodegradable films. ScienceDirect, 92. 1115-1132.
- Briassoulis, D., Babou, E., Hiskakis, M., Kyrikou, I., (2015). Analysis of long-term degradation behaviour of polyethylene mulching films with pro-oxidants under real cultivation and soil burial conditions. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 4, 2584-2598.
- Brodhagen, M., Peyron, M., Miles, C. y Inglis, D. A. (2014). Biodegradable plastic agricultural mulches and key features of microbial degradation. Applied Microbiology and Biotechnology, 99(3), 1039–1056. https://doi.org/10.1007/s00253-014-6267-5.
- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., et al., (2011). Accumulation of microplastic on shorelines woldwide: sources and sinks. Environ. Sci. Technol. 45, 9175-9179.
- Bueno, M. R., da Cunha, J. P. A. R. y de Santana, D. G. (2016). Assessment of spray drift from pesticide applications in soybean crops. Biosystems Engineering, 154, 35–45. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2016.10.017

**C**

- Cabrini, S. M. y Calcaterra, C. P. (2016). Modeling economic-environmental decision making for agricultural land use in Argentinean Pampas. Agricultural Systems, 143, 183–194. https://doi.org/10.1016/j.agsy.2015.12.016.

- Cabrini, S. y Calcaterra, C. (2009). Sistemas de Producción en el partido de Pergamino. Valoración económica del impacto sobre la capacidad productiva de los suelos. Estación experimental Pergamino. ISSN: 1851 – 6955. N° 12.
- Cai, Q. Y., Mo, C. H., Wu, Q. T., Katsoyiannis, A. y Zeng, Q. Y. (2008). The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. Science of the Total Environment, 389(2–3), 209–224. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.08.026.
- Capello, V. y Fortunato, N. (2013). Plaguicidas en el territorio bonaerense información toxicológica, ecotoxicológica y comportamiento ambiental. Buenos Aires, Argentina: Organismo Provincial para el desarrollo sostenible (OPDS).
- CASAFE. (2007). Guía de Productos Fitosanitarios para la República Argentina. Tomos I y II. Décimotercera edición- Versión Digital ISBN: 978-987-21871-3-2. Inscripción CESSI. Buenos Aires, Argentina: CASAFE.
- CE. (2009). Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo para un Uso Sostenible de Plaguicidas (128/2009 /CE). Diario Oficial de la Unión Europea. Recuperado de: http://www.mapama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/Directiva_2009_128_CE_MARCO_ACTUACION_PLAGUICIDAS_tcm7-282499.pdf.
- Cey, E.E., Rudolph, D.L., Passmore, J., (2009). Influence of macroporosity on preferential solute and colloid transport in unsaturated field soils. J. Contam. Hydrol. 107, 45-57.
- Chae, Y., An, Y.J., (2018). Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: a review. Environ. Pollut. 240, 387-395.
- Chalker-Scott. (2007). Impact of Mulches on Landscape Plants and the Environment-A Review. Journal of Environmental Horticulture, 25(4), 239–249.
- Chambers, J., Levi, P. y Churchill, S. (1992). Organophosphates: chemistry, fate, and effects. Academic Press San Diego.
- Cid, R. (2014). Aplicación eficiente de productos fitosanitarios. INTA Ediciones. Recuperado de: https://inta.gob.ar/documentos/aplicacion-eficiente-de-fistosanitarios.-plaguicidas-quimicos-composicion-y-formulaciones-etiquetado-clasificacion-toxicologica-residuos-y-metodos-de-aplicacion. (Accesada: 9/ 05/18).
- Clarke, S. (1996). Recycling Farm Plastic Films (Original Factsheet). Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Ontario, Canada.
- Colton Jr., J.B., Burns, B.R., Knapp, F.D., (1974). Plastic particles in surface waters of the northwestern atlantic. Science 185, 491-497
- Conti. Principios de edafología. Con énfasis en suelos argentinos. Cap. 9: Suelos Argentinos. Pág.: 394-407.
- Corradini, F., Bartholomeus, H., Lwanga, E.H., Gertsen, H., Geissen, V., (2019a). Predicting soil microplastic concentration using vis-NIR spectroscopy. Sci. Total Environ. 650, 922-932.
- Corradini, F.; Meza, P.; Eguilus, R.; Casado, F.; Huerta, L.; Geissen, V. (2019b). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils fromsewage sludge disposal. Science of the Total Environment. Vol. 671. Pág. 411-420.
- Cox, C. y Surgan, M. (2006). Unidentified inert ingredients in pesticides: Implications for human and environmental health. Environmental Health Perspectives, 114(12), 1803–1806. https://doi.org/10.1289/ehp.9374.

- Cozar, A., Echevarria, F., Ignacio Gonzalez-Gordillo, J., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernandez- Leon, S., et al., (2014). Plastic debris in the open ocean. P. Natl Acad. Sci. USA. 111, 10239-10244.

**D**

- David, J., Steinmetz, Z., Kucerik, J., Schaumann, G.E., (2018). Quantitative analysis of Polyethylene terephthalate) microplastics in soil via Thermogravimetry-Mass Spectrometry. Anal. Chem. 90, 8793-8799.
- De Arteche, B., Le Moine, B., Mungia, M., Eidy, E., Esquirol, A., Stavinsky, A., Bliska, R., Castellon, C., Lopez Calvez, R. Acuna, B. Show, S. Farja, L. Moya, L. Garcia, J. Castro, R. Salazar, R. Romero, A. Delgado, R. Rey, J., Montes, J., Cruz L., and Quintero L. (2012). Plasticulture. Comité Internacional de Plásticos en Agricultura (CIPA).
- Deogracias Ortiz, M., Yáñez, L., y Díaz-Barriga, F. (2008). Comportamiento ambiental del DDT y la deltametrina. Informe técnico apoyado por la Comisión de Cooperación Ambiental DE América del Norte. Identificación de Indicadores para el Monitoreo de la Deltametrina y del DDT y sus Metabolitos en Muestras Humanas y Ambientales. Laboratorio de Toxicología Ambiental, Facultad de Medicina. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. http://ambiental.uaslp.mx/docs/FDB-DDTAmbiental.pdf.
- Di, M., and Wang, J. (2017). Microplastics in Surface waters and sediments of the three Gorges Reservoir, China. Science of the Total Environment. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.150. Pág. 616-617.
- Diaz Perez, J. C. (2010). Bell pepper (Capsicum annum L.) grown on plastic film mulches: Effects on crop microenvironment, physiological attributes, and fruit yield. HortScience, 45(8), 1196–1204.
- Dirección Provincial de Estadística. (2005). Censo Hortícola Florícola de la provincia de Buenos Aires 2005. Ministerio de Economía. Buenos Aires La Provincia. Recuperado de: http://www.estadistica.ec.gba.gov.ar/dpe/Estadistica/chfba/censohort.htm (Fecha de acceso: 17/6/17).
- Duis, K. y Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. Environmental Sciences Europe, 28(1), 2. https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y.

**E**

- Ee-Ling Ng, Huerta, E., Simon M. Eldridge, M., Johnston, P., Hang – Wei Hu, Geissen, V., and Chen, D. (2018). Review. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. Science of the total environment. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.3412018.
- Enrique A. Hughes; Andrea P. Flores; Laura M. Ramos; Anita Zalts; Richard C. Glass; Javier M. Montserrat. (2008). Potencial dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: Influence of crop type. Science of the total environment, Vol. 391, Pág. 34-40.
- Espí, E., Salmerón, A., Fontecha, A., García, Y. y Real, A. I. (2006). Plastic Films for Agricultural Applications. Journal of Plastic Film y Sheeting, 22(2), 85–102. https://doi.org/10.1177/8756087906064220.

**F**

- Fan, Y., Ding, R., Kang, S., Hao, X., Du, T., Tong, L. y Li, S. (2016). Plastic mulch decreases available energy and evapotranspiration and improves yield and water use

efficiency in an irrigated maize cropland. Agricultural Water Management, *179*, 122–131. https://doi.org/10.1016/j.agwat.2016.08.019

- FAO. (2006). Código Internacional de Conducta para la distribución y utilización de Plaguicidas. Versión Revisada. Roma, Italia: FAO.
- Fernícola, N. A. G. (1985). Toxicologia De Los Insecticidas Organoclorados. Bol OfSanit Panam, 98(l), 10–19.
- Frias, J. P. G. L., Sobral, P. y Ferreira, A. M. (2010). Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. Marine Pollution Bulletin, 60(11), 1988–1992.
  https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.030

**G**

- Garthe, J.W., Lawrence, M.J. y Buckmaster, D.R. (2004). Producing Solid Fuel from Non-Recyclable Agricultural Plastics. Applied Engineering in Agriculture, 26(2), 217- 223.
- Geyer, R., Jambeck J., and Law, K. Production, use, and fate of all plastics ever made. (2017). Science advances. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
- Gil, Y. y Sinfort, C. (2005). Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. Atmospheric Environment, 39(28), 5183–5193. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.019
- Gil, Y., Sinfort, C., Brunet, Y., Polveche, V. y Bonicelli, B. (2007). Atmospheric loss of pesticides above an artificial vineyard during air-assisted spraying. Atmospheric Environment, 41(14), 2945-2957.
  https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.019.
- Glotfelty, D.E., Schomburg, C.J., McCheney, M.M., Sagebiel, J.C. y Seiber, J.N. (1990). Studies of distribution, drift and volatilization of Diazinon resulting from spray application to a dormant peach orchard. Chemosphere, 21, 1303–1314. https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90146-K
- Godfray, H. C. J., Beddington, J. R., Crute, I. R., Haddad, L., Lawrence, D., Muir, J. F., … Toulmin, C. (2010). Food Security: The Challenge of Feeding 9 Billion People. *Science*, *327*, 812–818.
  https://doi.org/10.1126/science.1185383.
- González, F. J. E., Cano, M. L. C., Vidal, J. L. M., Glass, C. R. y Márquez, M. C. (1999). Analytical method for assessing exposure of greenhouse applicators to procymidone by gas chromatography and whole body dosimetry. Chromatographia, 50(5–6), 293–298. https://doi.org/10.1007/BF02490831.
- González-Sánchez, C., Martínez-Aguirre, A., Pérez-García, B., Martínez-Urreaga, J., de la Orden, M.U.y Fonseca-Valero, C. (2014). Use of residual agricultural plastics and cellulose fibers for obtaining sustainable eco-composites prevents waste generation. J. Clean. Prod. 83, 228–237.
  http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.061.
- González, F., B. 2017. Los plaguicidas altamente peligrosos en México. Editado por Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A. C. (RAPAM) Cap. 5. Pág. 191.
- Gordon, G. G., Foshee, W. G., Reed, S. T., Brown, J. E. y Vinson, E. L. (2008). The effects of colored plastic mulches and row covers on the growth and yield of okra. Hort Technology, 20, 322–338.

- Grayling, K.M., Young, S.D., Roberts, C.J., de Heer, M.I., Shirley, I.M., Sturrock, C.J., et al., (2018). The application of X-ray micro Computed Tomography imaging for tracing particle movement in soil. Geoderma 321, 8-14.
- Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., Xing, B., (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: role of chemical and physical composition. Environ. Sci. Technol. 46, 7252-7259.
- Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., Xing, B., (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: role of chemical and physical composition. Environ. Sci. Technol. 46, 7252-7259.


**H**


- Ham, J. M., Kluitenberg, G. J. y Lamont, W. J. (1993). Optical Properties of Plastic Mulches Affect the Field Temperature Regime. Journal of the American Society for Horticultural Science, 118(2), 188–193. https://doi.org/http://journal.ashspublications.org/content/118/2/188.short.
- He, D.F., Luo, Y.M., Lu, S.B., Liu, M.T., Song, Y., Lei, L.L., (2018). Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. Trac. Trends Anal. Chem. Vol: 109, Pág.163-172.
- Hernán Ferrari; María Cecilia Ferrari. (2016). Puntos de control para una pulverización de fitosanitarios exitosa; Manual de Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) INTA. Centro Regional Entre Ríos.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C. and Thiel, M. (2012).Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. Environ. Sci. Technol. Vol: 46. Pág. 3060-3075.
- Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C., (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. Sci. Total.
- Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salanki, T., van der Ploeg, M., et al., (2016). Microplastics in the terrestrial ecosystem: implications for lumbricus terrestris (Oligochaeta, lumbricidae). Environ. Sci. Technol. 50, 2685-2691.
- Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salanki, T., van der Ploeg, M., et al., (2017a). Incorporation of microplastics from litter into burrows of Lumbricus terrestris. Environ. Pollut. 220, 523-531.
- Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salanki, T., van der Ploeg, M., et al., (2017b). Incorporation of microplastics from litter into burrows of Lumbricus terrestris. Environ. Pollut. 220, 523-531.
- Hughes, E., Zalts, A., Ojeda, J., Flores, A. P., Glass, R. C. y Montserrat, J. M. (2006). Analytical method for assessing potential dermal exposure to captan, using whole body dosimetry, in small vegetable production units in Argentina. *Pest Management Science*, *62*, 811 – 818. https://doi.org/10.1002/ps.1232.
- Hughes, E. A., Flores, A. P., Ramos, L. M., Zalts, A., Richard Glass, C. y Montserrat, J. M. (2008). Potential dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: Influence of crop type. Science of the Total Environment, 391(1), 34–40. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.034.
- Hurley, R.R., Nizzetto, L., (2018). Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: knowledge gaps and possible risks. Curr. Opin. Environ. Sci. Health. 1, 6-11.

- Hussain, I. y Halim, H. (2003). Plastics in agriculture. En A. L. Andrady (Ed.), Plastics and the Environment (pp. 185–209). John Wiley and Sons. https://doi.org/10.1080/02508068908692112.

**I**

- Inocenti, M.C. (2014). Plasticultura y Medio ambiente. Reciclado y Valorización de Residuos Plásticos Agrícolas. Trabajo presentado en formato oral en el Primer Congreso Internacional de Silo Bolsa. Organizado por INTA. Mar del Plata - Balcarce.
- ISO. (2005). International Standard Equipment for Crop Protection and Methods for Field Measurement of Spray Drift. ISO/FDIS 22866. Geneva, Switzerland: ISO. Disponible en: http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc242.pdf (Accesada: 26/10/17).

**J**

- Jager, M. (compilador). (2016). Gobernabilidad, percepción, control y efectos del uso de agroquímicos en la Región Metropolitana de Buenos Aires. Presunta contaminación por el uso inadecuado de agroquímicos. Universidad Nacional de la Matanza. Ministerio de Agroindustria. UNSAM.UNGS. INTA. Cap.II. Pág. 45-49.
- Jia-Qian Jiang. (2018). Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review. Sustainable Production and Consumption. 13. 16-23.
- Jia, L.; (2020). Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks. Environmental Pollution.

**K**

- Kara, B. y Atar, B. (2013). Effects of mulch practices on fresh ear yield and yield components of sweet corn. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 37(3), 281–287. https://doi.org/10.3906/tar-1206-48.
- Kittas, C., Tchamitchian, M., Katsoulas, N., Karaiskou, P., and Ch Papaioannou. (2006).Effects of two UV-Absorbing greenhouse-covering films on growth and yield of an eggplant soilless crop. Science Horticulturae, 110, 30-37.
- Koelmans, A.A., Besseling, E., Foekema, E.M., (2014). Leaching of plastic additives to marine organisms. Environ. Pollut. Vol. 187, Pág: 49-54.
- Koutny, M., Lemaire, J. y Delort, A. M. (2006). Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. Chemosphere, 64(8), 1243–1252. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.060.
- Krueger, M. C., Harms, H. y Schlosser, D. (2015). Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. Applied Microbiology and Biotechnology, 99(21), 8857–8874. https://doi.org/10.1007/s00253-015-6879-4.
- Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A. y Chiellini, E. (2006). Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. Polymer Degradation and Stability, 91(12), 2819–2833. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.034.

**L**

- Lamont, W. J. (1993). Plastic Mulches for the Production of Vegetable Crops. Hort Technology, *3*(1), 35–39.
- Lamont, W. J. (2005). Plastics: Modifying the microclimate for the production of vegetable crops. HortTechnology, *15*(3), 477–481.
- Laura M. Ramos; Giselle A. Querejeta; Andrea P. Flores; Enrique A. Hughes; Anita Zalts; Javier M. Montserrat. (2010). Potencial Dermal Exposure in greenhouses for manual sprayers: analysis of the mix/load, application and re-entry stages. Science of the total environment, Vol. 408, Pág. 4062-4068.
- Law, K.L., Thompson, R., (2014). Microplastics in the sea. Science 345, 144-145.
- Lee, K.W., Shim, W.J., Kwon, O.Y., Kang, J.H., (2013). Size-dependent effects of micro polystyrene particles in the marine copepod Tigriopus japonicus. Environ. Sci. Technol. 47, 11278-11283.
- Levitan, L. y Barros, A. (2003). Recycling Agricultural Plastics in New York State. Environmental Risk Analysis Program Cornell University, 1–35. http://cwmi.css.cornell.edu/recyclingagplastics.pdf.
- Li, J., Zhang, K.N., Zhang, H., (2018b). Adsorption of antibiotics on microplastics. Environ. Pollut. 237, 460-467.
- Li, J.; Song, Y.; y Cai, Y. (2020). Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks. Environmental pollution. Vol: 257.
- Liu, E. K., He, W. Q. y Yan, C. R. (2014). "White revolution" to "white pollution"— agricultural plastic film mulch in China. Environmental Research Letters, *9*, 1–3. https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/9/091001.
- Liu, M.T., Lu, S.B., Song, Y., Lei, L.L., Hu, J., Lv, W., et al., (2018). Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. Environ. Pollut. 242, 855-862.
- Lo, H.K.A., Chan, K.Y.K., (2018). Negative effects of microplastic exposure on growth and development of Crepidula onyx. Environ. Pollut. Vol. 233, Pág. 588-595.
- Los plásticos en la agricultura. Materiales de cubierta para invernaderos. Recuperado de http://www.infoagro.com/industria_auxiliar/plasticos.htm. Fecha de acceso: diciembre de 2012.
- Lusher, A.L., Welden, N.A., Sobral, P., Cole, M., (2017). Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. Anal. Methods. 9, Pág: 1346-1360.
- Lv, W.W., Zhou, W.Z., Lu, S.B., Huang, W.W., Yuan, Q., Tian, M.L., et al., (2019). Microplastic pollution in rice-fish co-culture system: a report of three farmland stations in Shanghai, China. Sci. Total Environ. 652, 1209-1218.


**M**


- Maaß, S., Daphi, D., Lehmann, A., Rillig, M.C., (2017). Transport of microplastics by two collembolan species. Environ. Pollut. 225, 456-459.
- Majumdar, U., Alexander, T., Waskar, M., Dagaonkar, M.V., (2014). Effect of biofilm on colloid attachment in saturated porous media. Water Sci. Technol. 70, 241-248.
- Matteucci, S., Morello, J., Buzai, G., Baxendale, C., Silva, M., Mendoza, N., Pengue W. y Rodríguez, A. Crecimiento urbano y sus consecuencias sobre el entorno rural. El caso de la Ecorregión pampeana. Cap. N° 3. Pág.: 45-50. 2006.

- McAvoy, T. P. and Freeman, J. H. (2013). Retention of the Soil Fumigant Dimethyl Disulfide by Virtually and totally Impermeable Film Mulches. HortScience. Vol. 48 (9). Pág. 1154 – 1158.
- Mitzel, M.R., Sand, S., Whalen, J.K., Tufenkji, N., (2016). Hydrophobicity of biofilm coatings influences the transport dynamics of polystyrene nanoparticles in biofilm-coated sand. Water Res. 92, 113-120.
- Mollo, M. (2014). Documentos adquiridos en la carrera de especialización en tecnologías de transformación e impacto ambiental de materiales plásticos. INTI - Plásticos.
- Montanarella, L., Pennock, D., .and McKenzie, N. (2015). Grupo Técnico Intergubernamental del Suelo (GTIS). Da Silva, J. INFOFORME: Estado Mundial del Recurso Suelo. Resumen Técnico. Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la Alimentación (FAO).
- Morello, J., Matteucci, S., Rodríguez, A. y Silva, M. Ecorregiones y complejos ecosistémicos argentinos. Cap. 12. Pág.: 391-413.
- Moret-Ferguson, S., Law, K.L., Proskurowski, G., Murphy, E.K., Peacock, E.E., Reddy, C.M., (2010). The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. Mar. Pollut. Bull. 60, 1873-1878.
- Müller, A., Sukhdev, P., Richardson, R., Holden, P., Pengue, W., Sukhdev, P., May, P., Pretty, J., Tenkouano, A., Merrigan, K. y Rahmanian, M. (2018). INFORME TEEB (Estudios de La Economía de los Ecosistemas y la Biodiversidad): Midiendo lo que importa en la agricultura y en los sistemas alimentarios. PNUMA. Cap.: 3. Pág.: 26 – 28.

**N**

- Narváez Valderrama, J. F., Palacio Baena, J. A. y Molina Pérez, F. J. (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. Gestion y Ambiente, *15*(3), 27–38.
- Nell, H. A., Dalu, T. and Wasserman, R. J. (2018). Sinks and sources: Assessing microplastic abundance in river sediment and deposit feeders in an Austral temperate urban river system. Science of the total environment. Vol. 612. Pág. 950-956.
- Nerıín, C., Batlle, R., and Cacho, J. (1997). Quantitative Analysis of Pesticides in Postconsumer Recycled Plastics Using Off-Line Supercritical Fluid Extraction/GC-ECD. Analytic Chemistry. Vol. 69. Pág. 3304-3313.
- Nerín, C. and Batlle, R. (1999). Assessing the Suitability of Recycled Plastics Used as Agricultural Soil Covers: Migration Study and Experimental Harvest. Journal of Agricultural and food Chemistry. Vol: 47. Pág. 285-293.
- Nizzetto, L.; Futter, M and Langaas, S. (2016). A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments. Environmental Science. DOI: 10.1039/C6EM00206D.
- nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/use/?cid=nrcs142p2_054013. Link de acceso al mapa mundial de órdenes del suelo. Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA). (Fecha de acceso: Agosto 2019).
- Nuelle M. T., Dekiff, J. H., Remi, D., and Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. Environmental Pollution. Vol: 184. Pág: 169-161. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- Nuyttens, D., Braekman, P., Windey, S. y Sonck, B. (2009). Potential dermal pesticide exposure affected by greenhouse spray application technique. Pest Management Science, 65(7), 781–790. https://doi.org/10.1002/ps.1755.

**O**

- Ohtake, Y., Kobayashi, T., Itoh, S., Asabe, H., Yabuki, M., Murakami, N. y Ono, K. (1998). Studies on Bio-Degradation of LDPE-Observation of LDPE Films Scattered in Agricultural

Fields or in Garden Soil. *Polymer Degradation and Stability*, *60*, 79–84. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00032-3.

- Otake, Y., Kobayashi, T., Ashabe, H., Murakami, N. y Ono, K. (1995). Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinylchloride and urea- formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. J Appl Polym. Sci, *56*, 1789–1796. https://doi.org/10.1002/app.1995.070561309

**P**

- Panigatti, J. L. 200 años 200 suelos. Suelos de la provincia de Buenos Aires. Pág. 56. INTA. Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca de la Argentina.
- Papiernik, S.; Gan, J.; knuteson, J. and Yates, S. (1999). Sorption of Fumigants to Agricultural Films. Environ. Sci. Technol. Vol: 33, Pág: 1213-1217.
- Papiernik, S.; Gan, J.; and Yates, S. (2001). An Approach for Estimating the Permeability of Agricultural FilmsEnviron. Sci. Technol. Vol: 35, Pág: 1240-1246.
- Pelley, A.J., Tufenkji, N., (2008). Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media. J. Colloid Interface Sci. 321, 74-83.
- Pengue, W. (2005). Agricultura industrial y transnacionalización en América Latina. Cap. 2: La artificialización de la agricultura en la Región. De «revolución en revolución». Pág. 42-60. PNUMA - GEPAMA.
- Pengue, W. (2017). El vaciamiento de las Pampas. La exportación de nutrientes y el final del granero del mundo. Cap.: 1. Pág.: 26-28.
- Pesticide Properties Database. 2017. Univ. Hertfordshire. Disponible en: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es. (Fecha de acceso: 19/ 03/17).
- Pina, J. I. (2012). Clasificación Toxicológica y Etiquetado de Productos Fitosanitarios. Criterios Regulatorios Locales e Internacionales. ILSI Argentina (Vol. 3).
- Piola, L. (2011). Ensayos ecotoxicológicos para la evaluación del impacto de plaguicidas en suelos agrícolas de Argentina. (Tesis Doctoral). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires, Argentina. Recuperado de: Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires.
- Plaza-Bolanos, P., Padilla-Sanchez, J.A., Garrido-Frenich, A., Romero-Gonzalez, R. y Martinez-Vidal, J.L., (2012). Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. J. Environ. Monit. , 14(4), 1182–1189. http://dx.doi.org/10.1039/C2em10993j.
- Pórfido, O.D. (2013). Los plaguicidas en la República Argentina. Buenos Aires: Ministerio de Salud de la Nación.
- Posel, N. (2017). Desechos Plásticos: El problema del microplástico. Pág.20-21. Nuestro Océano: El último destino del plástico. Pág.: 22-23.Atlas de los Océanos. Hechos y cifras de las amenazas a nuestros ecosistemas marinos. Heinrich Böll Stiftung.

**Q**

- Querejeta, G.A., Ramos, L.M., Flores, A.P., Hughes, E.A., Zalts, A. y Montserrat, J.M. (2012). Environmental pesticide distribution in horticultural and floricultural periurban production units. Chemosphere , 87, 566–572. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.074.
- Querejeta, G. A., Ramos, L. M., Hughes, E. A., Vullo, D., Zalts, A. y Montserrat, J. M. (2014). Environmental fate of trifluralin, procymidone, and chlorpyrifos in small

horticultural production units in Argentina. *Water, Air, and Soil Pollution*, *225*(5). https://doi.org/10.1007/s11270-014-1952-7.

**R**

- Rahman, M. y Brazel, C. S. (2004). The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. Progress in Polymer Science (Oxford), *29*(12), 1223–1248. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
- Rahmatpour, S., Mosaddeghi, M.R., Shirvani, M., Simunek, J., (2018). Transport of silver nanoparticles in intact columns of calcareous soils: the role of flow conditions and soil texture. Geoderma 322, 89-100.
- Ramos, L. M., Querejeta, G. A., Flores, A. P., Hughes, E. A., Zalts, A. y Montserrat, J. M. (2010). Potential Dermal Exposure in greenhouses for manual sprayers: Analysis of the mix/load, application and re-entry stages. Science of the Total Environment, 408(19), 4062–4068.
  https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.020
- Ramos, L., Berenstein, G., Hughes, E. A., Zalts, A. y Montserrat, J. M. (2015). Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina. Science of the Total Environment, 523, 74–81. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.142
- Reporte de Infoagro. (2010). La situación actual de la plasticultura en la Argentina. Recuperado de: http://www.infoagro.com /industria_auxiliar/plasticultura_en_argentina.htm (Fecha de acceso: Julio 2018).
- Restrepo-Flórez, J. M., Bassi, A. y Thompson, M. R. (2014). Microbial degradation and deterioration of polyethylene - A review. International Biodeterioration and Biodegradation, 88, 83–90. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.12.014.
- Rice, J., Seixas, C.S., Zaccagnini, M.E., Bedoya Gaitán, M., Valderrama, N., Anderson, C.B., Arroyo, M.T.K., Bustamante, M., Cavender-Bares, J., Diaz-de-Leon, A., Fennessy, S., García Márquez, J. R., Garcia, K., Helmer, E.H., Herrera, B., Klatt, B., Ometo, J.P., Rodríguez Osuna, V., Scarano, F.R., Schill S. and Farinaci, J. S. (2018). IPBES: Summary for policymakers of the regional assessment report on biodiversity and ecosystem services for the Americas of the Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services. Pág.10-13.
- Richelle, M.Allen-King; Hester Groenevelt C.; James Warren; Douglas M.Mackay. (1996). Non-linear chlorinated-solvent sorption in four aquitards. Journal of Contaminant Hydrology. Vol: 22. Pág. 203.221.
- Rillig, M. C. (2012). Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the soil? Environmental Science and Technology, 46, 6453–6454. https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/es302011r.
- Rillig, M.C., Ingraffia, R., de Souza Machado, A.A., (2017a). Microplastic incorporation into soil in agroecosystems. Front. Plant Sci. 8, 1805.
- Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, Å., Chapin, F. S., Lambin, E., Lenton, T. M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H., Nykvist, B., De Wit, C. A., Hughes, T., Van Der Leeuw, S., Rodhe, H., Sörlin, S., Snyder, P. K., Costanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R. W., Fabry, V. J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P. and Foley, J. (2009). Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. Ecology and Society. Vol: 14 (2).

**S**


- Salcedo, S., De La O, A.P. y Guzmán, L. (2014). Agricultura familiar en América Latina y el Caribe: Recomendaciones de Política. FAO. Cap. 1: El concepto de Agricultura Familiar en América Latina y el Caribe. Pág. 21.
- Sarandón, S.J. (2013). Informe Defensoría: Uso de agroquímicos en la provincia de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de La Plata. Disponible en: https://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/.../Documento_completo__.pdf-PDFA.pdf? (Fecha de acceso: 7/02/18).
- Scarascia-Mugnozza, G., Sica, C. y Russo, G. (2011). Plastic Materials in European Agriculture: Actual Use and Perspectives. Journal of Agricultural Engineering, 42(3), 15–28. https://doi.org/10.4081/jae.2011.3.15.
- Scarascia-Mugnozza, G., Schettini, E., y Vox, G. (2004). Effects of solar radiation on the radiomtic properties of Biodegradable films for agricultural applications. Biosystems engineering, 87(4), 479-487.
- Siddiqui, M. N. (2009). Conversion of hazardous plastic wastes into useful chemical products. Journal of Hazardous Materials. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.042.
- Sivan, A. (2011). New perspectives in plastic biodegradation. Current Opinion in Biotechnology, 22(3), 422–426. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.01.013
- Steinmetz, Z., Wollmann, C., Schaefer, M., Buchmann, C., David, J., Tröger, J. Schaumann, G. E. (2016). Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation. Science of the Total Environment, 550, 690–705. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.153


**T**


- Tarara, J. M. (2000). Microclimate modification with plastic mulch. HortScience, Vol. 35(2). Pág. 169–180.
- Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R.U., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Bjorn, A., et al. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. Philos. T. R. Soc. Vol. 364, Pág.2027-2045.
- Toledo, A. Economía de la Biodiversidad. PNUMA. Cap. 1. Pág. 12-20. 1998.
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., et al. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? Science 304, 838-838.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., vom Saal, F.S., Swan, S.H., (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. Philos. T. R. Soc. B. 364, 2153-2166.
- Thompson, R.C.; Swan, S.H.; Moore, C.J.; vom Saal, F.S. (2009). Our plastic age. Philosophical Transactions Royal Society. Vol. 364. Pág. 1973 – 1976.
- Treumann, S., Torkzaban, S., Bradford, S.A., Visalakshan, R.M., Page, D., (2014). An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies. J. Contam. Hydrol. 164, 219-229.
- Tsai, M. Y., Elgethun, K., Ramaprasad, J., Yost, M. G., Felsot, A. S., Hebert, V. R. y Fenske, R. A. (2005). The Washington aerial spray drift study: Modeling pesticide spray drift deposition from an aerial application. Atmospheric Environment. Vol. 39 (33). Pág. 6194–6203. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.011

- Tsakirakis, A.N., Kasiotis, K.M., Charistou, A.N., Arapaki, N., Tsatsakis, A., Tsakalof, A. y Machera, K. (2014). Dermal y inhalation exposure of operators during fungicide application in vineyards. Evaluation of coverall performance. Science of the Total Environment. Vol. 470-471. Pág. 282–289. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.021
- Tzankova Dintcheva, N., La Mantia, F. P., Acierno, D., Di Maio, L., Camino, G., Trotta, F., Luda, M. P. and Paci, M. (2001).Characterization and reprocessing of greenhouse films. Polymer Degradation and Stability. Vol. 72. Pág. 141-146.

**V**

- Villarreal, Z., García Marín, D., Colunga, P. (2008). El origen de la agricultura, la domesticación de plantas y el establecimiento de corredores biológico-culturales en Mesoamérica. Geografía Agrícola, 41, 85-113.

**W**

- Wang, M. y Rautmann, D. (2008). A simple probabilistic estimation of spray drift factors determining spray drift and development. Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 27. Pág. 2617-2626.
- Wang, J., Lv, S., Zhang, M., Chen, G., Zhu, T., Zhang, S., Luo, Y. (2016). Effects of plastic film residues on occurrence of phthalates and microbial activity in soils. Chemosphere, 151, 171–177. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.076.
- Wang, J., Liu, X., Li, Y., Powell, T., Wang, X., Wang, G., Zhang, P. (2019). Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. Science of the Total Environment. 691. 848-857.
- Whang Jiao. 2019. Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. Science of the total environmet.
- Wolansky, M. J. (2011). ¿Qué son los plaguicidas? Ciencia Hoy. Vol. 21(122). Pág. 23-29.
- World Health Organization. (2010). The Who Recommended Classification of Pesticides By Hazard and Guidelines To Classification 2009. World Health Organization. https://doi.org/ISBN 978 92 4 154796 3.
- Wu, C., Zhang, K., Huang, X., Liu, J., (2016). Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 8819-8826.
- Wu, Y., Huang, F., Jia, Z., Ren, X. y Cai, T. (2017). Response of soil water, temperature, and maize (Zea may L.) production to different plastic film mulching patterns in semi-arid areas of northwest China. Soil and Tillage Research. Vol. 166. Pág. 113–121. https://doi.org/10.1016/j.still.2016.10.012.

**Z**

- Zhang, S., Yang, X. and Gertsen, H. (2017). A simple method for the extraction and identification of ligth density microplastic from soil. Shaoliang. Science of the total environment, 316. 616-617. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.001.
- Zhang, G.S., Liu, Y.F., (2018). The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. Sci. Total Environ. 642, 12-20.
- Zhang, G.S., Zhang, F.X., Li, X.T., (2019). Effects of polyester microfibers on soil physical properties: perception from a field and a pot experiment. Sci. Total Environ. 670, 1-7.

- Zhang, B.; Yang, X.; Chen, L.; Chao, J.; Teng, J.; and Wang, Q. (2020). Microplastics in soils: a review of possible sources, analytical methods and ecological impacts. Journal of chemical Technology & biotechnology. DOI: 10.1002/jctb.6334.
- Zhou, Q., Zhang, H.B., Fu, C.C., Zhou, Y., Dai, Z.F., Li, Y., Tu, C., Luo, Y.M., (2018). The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and the Yellow Sea. Geoderma 322, 201-208.
- Zhu, D., Chen, Q.L., An, X.L., Yang, X.R., Christie, P., Ke, X., et al., (2018b). Exposure of soil collembolans to microplastics perturbs their gut microbiota and alters their isotopic composition. Soil Biol. Biochem. 116, 302-310.
- Zubris, K.A.V., Richards, B.K., (2005). Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. Environ. Pollut. 138, 201-211.

# ~~ ANEXOS ~~

# ANEXO I: Resultados de distribución de plaguicidas en campo

## Balance de masa en frutillas en campo abierto (% relativos de deltametrina)

| Muestreo o lote | Masa de deltametrina (mg) | | | | | | % Recuperado |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Aplicada | Recuperada | | | | | |
| | | Cultivos | Plástico | Suelo | Deriva | TOTAL | |
| M1 | 9989,4 | 3785,3 | 2622,3 | 306,5 | 49,7 | 6764 | 67,7 |
| M2 | 717,3 | 444,7 | 476,6 | 52,6 | 0,4 | 973,9 | 135,8 |
| M3 | 623,9 | 272,3 | 318,3 | 17,5 | NM | 610,0 | 97,5 |

## % relativos de plaguicida recuperado en cada sub-sistema estudiado - Invernaderos INTA San Pedro

| Muestreo | % de recuperación en cada Sub-sistemas estudiado | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Invernadero | Suelo | Cultivo | Deriva |
| M4 (tomate) | 4 | 27,9 | 68,1 | ND |
| M5 (tomate) | 3,9 | 39,7 | 56,5 | ND |
| M6 (tomate) | 3,1 | 17,1 | 79,8 | 0,05 |
| M7 (lechuga) | 0,06 | 12,3 | 87,8 | ND |
| M8 (lechuga) | 0,16 | 24,4 | 75,9 | ND |
| M9 (lechuga) | ND | 55,9 | 44,1 | NM |
| **Promedio de muestreos 4, 5 y 6 en tomate** | | | | |
| | 3,66 ± 0,49% | 28,23 ± 11,30% | 68,13 ± 11,65% | 0,02 ± 0,03% |
| **Promedio de muestreos 7, 8 y 9 en lechuga** | | | | |
| | 0,07 ± 0,08% | 30,86 ± 22,51% | 69,27 ± 22,59% | NM y ND |

## **ANEXO II:** Datos del análisis estadístico en PEMR relevado en campo

Variable Independiente: tipo de productor (A ó B).

Variables dependientes; N° de Fragmentos y Peso de fragmentos

| | Kruskal-Wallis ANOVA by Ranks; N° Fragmentos (La<br>Independent (grouping) variable: Productores<br>Kruskal-Wallis test: H ( 1, N= 84) =27,72871 p =,000 | | |
|---|---|---|---|
| Depend.: N° Fragmentos | Code | Valid N | Sum of Ranks |
| A | 101 | 48 | 2621,00( |
| B | 102 | 36 | 949,00( |

| | Kruskal-Wallis ANOVA by Ranks; Peso de Fragmentos (g) (La<br>Independent (grouping) variable: Productores<br>Kruskal-Wallis test: H ( 1, N= 84) =11,13497 p =,0008 | | |
|---|---|---|---|
| Depend.: Peso de Fragmentos (g | Code | Valid N | Sum of Ranks |
| A | 101 | 48 | 2409,00( |
| B | 102 | 36 | 1161,00( |

Variable Independiente: Presencia o ausencia de cúmulos de residuos en los márgenes del lote productivo (1 - Acumula, 2 - No acumula)

Variables Dependientes: N° de Fragmentos de PEMR. Y en el caso 2, el Peso de los mismos.

| | Kruskal-Wallis ANOVA by Ranks; N° Fragmentos (La<br>Independent (grouping) variable: Cúmulos de Plásti<br>Kruskal-Wallis test: H ( 1, N= 72) =,2243700 p =,635 | | |
|---|---|---|---|
| Depend.: N° Fragmentos | Code | Valid N | Sum of Ranks |
| 1 | 1 | 24 | 915,50( |
| 2 | 2 | 48 | 1712,50( |

| Depend.: Peso de Fragmentos (g | Kruskal-Wallis ANOVA by Ranks; Peso de Fragmentos (g) (La<br>Independent (grouping) variable: Cúmulos de Plásticos<br>Kruskal-Wallis test: H ( 1, N= 72) =,0051443 p =,9428 | | |
|---|---|---|---|
| | Code | Valid N | Sum of Ranks |
| 1 | 1 | 24 | 870,000 |
| 2 | 2 | 48 | 1758,000 |

## ANEXO III: Ensayos de laboratorio

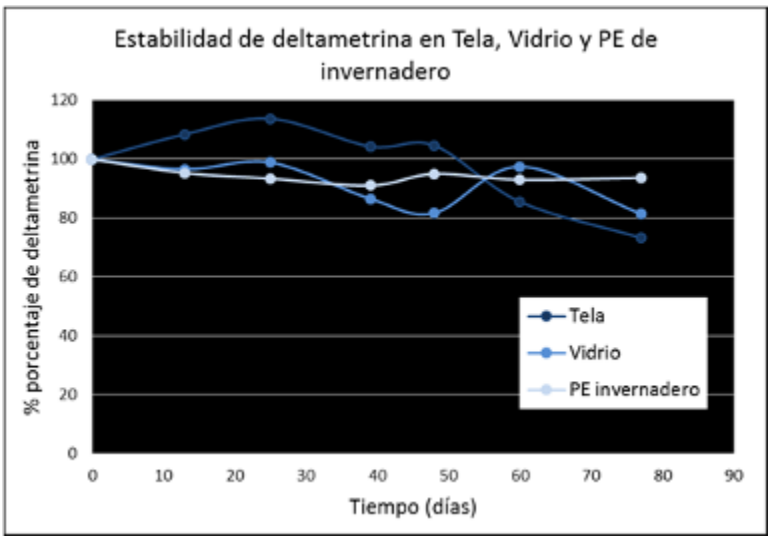
RESULTADOS DE SOCRCIÓN – ENSAYO DE INMERSION

| PE saturado en solución A | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | PE mulching (25µ) | | PE invernadero (100µ) | |
| Muestra | Masa (µg) endosulfán | % parcial | Masa (µg) endosulfán | % parcial |
| Inmersión 1 | 12,6 | 48,7 | 9,4 | 11,8 |
| Inmersión 2 | 3,6 | 13,9 | 2,1 | 2,7 |
| Inmersión 3 | 1,9 | 7,5 | 1,5 | 1,9 |
| Sonicado | 7,7 | 29,9 | 66,7 | 83,6 |
| Duplicado | | | | |
| Inmersión 1 | 15,1 | 54,3 | 10,1 | 12,8 |
| Inmersión 2 | 3,8 | 13,6 | 1,4 | 1,8 |
| Inmersión 3 | 2,1 | 7,5 | 2,3 | 2,9 |
| Sonicado | 6,9 | 24,6 | 64,7 | 82,5 |
| Triplicado | | | | |
| Inmersión 1 | 17,9 | 51,3 | 13,5 | 16,1 |
| Inmersión 2 | 3,4 | 9,9 | 2,5 | 2,9 |
| Inmersión 3 | 2,7 | 7,7 | 1,6 | 1,9 |
| Sonicado | 10,9 | 31,2 | 66,6 | 79,13 |
| PROMEDIOS | | | | |
| Inmersión 1 | 15,2 | 51,4 | 11,0 | 13,6 |
| Inmersión 2 | 3,6 | 12,4 | 2,0 | 2,5 |
| Inmersión 3 | 2,2 | 7,6 | 1,8 | 2,2 |
| Sonicado | 8,5 | 28,6 | 66,0 | 83,1 |
| Desv. Est. | | | | |
| Inmersión 1 | 1,6 | 1,7 | 1,8 | 1,7 |
| Inmersión 2 | 0,2 | 1,9 | 0,5 | 0,6 |
| Inmersión 3 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,5 |
| Sonicado | 2,0 | 3,3 | 1,0 | 0,4 |

Seguidamente, se presentan los resultados encontrados en el mismo experimento, pero esta vez con la solución B.

| PE saturado en solución B | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | PE mulching (25µ) | | PE invernadero (100µ) | |
| Muestra | Masa (µg) endosulfán | % parcial | Masa (µg) endosulfán | % parcial |
| Inmersión 1 | 18,1 | 58,1 | 3,8 | 10,9 |
| Inmersión 2 | 8,9 | 28,5 | 1,5 | 4,2 |
| Inmersión 3 | 1,8 | 5,7 | 0,9 | 2,6 |
| Sonicado | 2,4 | 7,7 | 28,4 | 82,3 |
| Duplicado | | | | |
| Inmersión 1 | 17,3 | 79,8 | 13,1 | 38,5 |
| Inmersión 2 | 2,9 | 13,2 | 0,4 | 1,1 |
| Inmersión 3 | 0,7 | 3,0 | 1,3 | 3,8 |
| Sonicado | 0,9 | 4,0 | 19,4 | 56,7 |
| Triplicado | | | | |
| Inmersión 1 | 13,0 | 75,7 | 0,4 | 0,8 |
| Inmersión 2 | 1,9 | 10,9 | 5,5 | 11,6 |
| Inmersión 3 | 0,7 | 4,0 | 0,9 | 1,91 |
| Sonicado | 1,6 | 9,3 | 40,6 | 85,6 |
| PROMEDIOS | | | | |
| Inmersión 1 | 16,2 | 71,2 | 5,8 | 16,7 |
| Inmersión 2 | 4,1 | 17,5 | 2,5 | 5,7 |
| Inmersión 3 | 1,0 | 4,2 | 1,0 | 3,2 |
| Sonicado | 1,6 | 7,0 | 29,5 | 74,9 |
| Desv. Est. | | | | |
| Inmersión 1 | 2,2 | 4,3 | 6,4 | 18,9 |
| Inmersión 2 | 1,1 | 3,4 | 2,6 | 5,3 |
| Inmersión 3 | 0,2 | 0,7 | 0,2 | 0,4 |
| Sonicado | 0,4 | 2,7 | 10,6 | 14,7 |

## RESULTADOS DE SOCRCIÓN – ENSAYO DE HISOPADOS

| Matriz/solución | Hisopado 1 | Hisopado 2 | Hisopado 3 | Sonicado |
|---|---|---|---|---|
| PE - Endosulfán/Agua | 3 | 1,9 | 0,9 | 72 |
| | 3,8 | 3,7 | 2,5 | 71 |
| | 3,3 | 3,5 | 3,4 | 58 |
| | 4,2 | 2,4 | 3,5 | 92 |
| | 4,1 | 2,1 | 1,8 | 74 |
| PE - Endosulfán/CHx | 5,8 | 0,1 | 0 | 94 |
| | 9,9 | 0,8 | 1 | 90 |
| | 8 | 0,3 | 0,7 | 84 |
| | 2,9 | 0,8 | 0,6 | 96 |
| | 2,6 | 0,5 | 0,2 | 97 |
| Vidrio - Endosulfán | 80,4 | 7,7 | 15,1 | NM |
| | 67,2 | 10,4 | 14,7 | NM |
| **Valores Promedios tomando las cinco réplicas** | | | | |
| PE - Endosulfán/Agua | 3,68 ± 0,5 | 2,72 ± 0,8 | 2,42 ± 1,1 | 73,4 ± 12,2 |
| PE - Endosulfán/CHx | 5,84 ± 3,2 | 0,5 ± 0,3 | 0,5 ± 0,4 | 92,2 ± 5,3 |
| Vidrio - Endosulfán | 73,8 ± 9,3 | 9,05 ± 1,9 | 14,9 ± 0,3 | |

## RESULTADOS DE ESTABILIDAD