

ISSN: 2594-0937

REVISTA ELECTRÓNICA MENSUAL

Debates

sobre **innovación**

SEPTIEMBRE
2024

VOLUMEN 8
NÚMERO 2

Memorias LALICS 2023
Academia de Maestría - Seminario LALICS
Paraguay, PY.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Unidad Xochimilco



MEGI
MAESTRÍA EN ECONOMÍA, GESTIÓN
Y POLÍTICAS DE INNOVACIÓN



LALICS

LATIN AMERICAN NETWORK FOR ECONOMICS OF LEARNING,
INNOVATION AND COMPETENCE BUILDING SYSTEMS

DEBATES SOBRE INNOVACIÓN. Volumen 8, Número 1, junio-agosto 2024. Es una publicación trimestral de la Universidad Autónoma Metropolitana a través de la Unidad Xochimilco, División de Ciencias Sociales y Humanidades, Departamento de Producción Económica. Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Del. Coyoacán, C.P. 04960, Ciudad de México. Teléfonos 54837200, ext.7279. Página electrónica de la revista <http://economiaeinovacionuamx.org/secciones/debates-sobre-innovacion> y dirección electrónica: megct@correo.xoc.uam.mx Editor Responsable: Dra. Gabriela Dutrénit Bielous, Coordinadora de la Maestría en Economía, Gestión y Políticas de Innovación.

Gabriela Dutrénit Bielous, Departamento de Producción Económica, División de Ciencias Sociales y Humanidades, Unidad Xochimilco. Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Del. Coyoacán, C.P. 04960, Ciudad de México. Fecha de última modificación: diciembre de 2019. Tamaño del archivo: 36.5 MB

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Universidad Autónoma Metropolitana.

**NIVELES DE ATRAZINA Y SUS METABOLITOS (DEA, DIA) EN
SEDIMENTO DE HUMEDALES NATURALES DE LOS
DEPARTAMENTOS DE CANINDEYÚ Y ALTO PARANÁ,
PARAGUAY: ANÁLISIS CUANTITATIVO POR
CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A
ESPECTROMETRÍA DE MASAS GC/MS**

Imas-Garay, Lourdes.

Itaipu Binacional – División de Embalse MARR.CE, Hernandarias – Paraguay. UNILA –
Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz de Iguazú – Brasil.

louimas@itaipu.gov.py

Boroski, Marcela.

UNILA – Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz de Iguazú – Brasil.

marcela.boroski@unila.edu.br

Sosa Benegas, Gabriela.

Itaipu Binacional – División de Embalse MARR.CE, Hernandarias – Paraguay.

grsosa@itaipu.gov.py

Gossen, Ana Carolina.

Itaipu Binacional – División de Embalse MARR.CE, Hernandarias – Paraguay.

gossen@itaipu.gov.py

Resumen

Los departamentos de Alto Paraná y Canindeyú, Paraguay, albergan Reservas Naturales y un Refugio Biológico en las zonas de influencia de la Represa Binacional Itaipu (Paraguay – Brasil). Actualmente se encuentran en estudio de monitoreo y caracterización los humedales presentes en dichas áreas protegidas. Debido a la cercanía a campos de cultivo intensivo, y el consecuente uso de pesticidas, entre ellos la Atrazina (ATR), se hace necesaria la recopilación de datos sobre la presencia de este herbicida en los humedales. La determinación de la concentración de Atrazina (ATR) y sus principales metabolitos de degradación Desetilatrizona (DEA) y la Desisopropilatrizona (DIA), en el sedimento de estos ecosistemas, como depósito de información sobre la contaminación reciente o persistente, a través de la aplicación de Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS), se constituye como el principal objetivo de este proyecto.

Palabras clave: atrazina, cromatografía gaseosa, espectrometría de masas, humedales, sedimento

Abstract

The departments of Alto Paraná and Canindeyú, Paraguay, are home to Nature Reserves and a Biological Refuge in the areas of influence of the Itaipu Binational Dam (Paraguay - Brazil). The wetlands in these protected areas are currently being monitored and characterized. Due to the proximity to intensive crop fields and the consequent use of pesticides, including Atrazine (ATR), it is necessary to collect data on the presence of this herbicide in the wetlands. The determination of the concentration of Atrazine (ATR) and its main degradation metabolites Desethylatrazine (DEA) and Desisopropylatrazine (DIA), in the sediment of these ecosystems, as a reservoir of information on recent or persistent contamination, through the application of Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC/MS), is the main objective of this project.

Keywords: *atrazine, gas chromatography, mass spectrometry, wetlands, sediment.*

1 Introducción

Los humedales son ecosistemas de transición entre ecosistemas acuáticos y terrestres, donde cumplen múltiples funciones físicas, biológicas y químicas de depuración de los suministros de agua, protegiendo las costas del arrastre de sedimentos y siendo responsables de la recarga de las aguas subterráneas de los acuíferos (Mitsch, W.; Gosselink, J; 2015). Es por ello que, dentro de los ambiciosos Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), concretamente el ODS 6: Agua y Saneamiento, en su apartado 6.6, se establece la protección y restauración de estos ecosistemas (United Nations, 2015).

El gran interés y preocupación que despierta el estudio de los humedales, tanto para la sociedad como en el ámbito científico, se explica en buena medida por el rol fundamental de los mismos en el mantenimiento de la calidad y regulación de la cantidad de agua que llega a los principales cauces hídricos. Los humedales son, por tanto, responsables de la amortiguación de los riesgos relacionados con el agua en el medio ambiente (RAMSAR, 2021).

A pesar de la gran importancia de estos ecosistemas, su integridad y funciones se ven amenazadas por la proximidad a diversas fuentes contaminantes y el cambio climático (Bergier, I., & Assine, M. L. (Eds.), 2016). Estos factores alteran su capacidad de procesamiento de contaminantes relacionada a su vez, a su tamaño y características de la biodiversidad que albergan (Mitsch, W.; Gosselink, J; 2015). Los humedales son a menudo los cuerpos receptores de contaminantes agrícolas, entre ellos, aquellos asociados con la escorrentía de tierras de cultivo adyacentes, principalmente los pesticidas, siendo estos, contaminantes de fuentes difusas para los humedales. (Bergier, I., & Assine, M. L. (Eds.), 2016; Reddy, K. R., & DeLaune, R. D., 2008).

Las zonas de influencia del embalse de la Represa Itaipu Binacional (Paraguay- Brasil), en territorio paraguayo, abarca los departamentos de Alto Paraná y Canindeyú, regiones caracterizadas por tener su base económica en la agricultura, con la rotación de los cultivos de soja y maíz (Ávila C. &

García L., 2019). En estos departamentos, se encuentran Reservas Naturales (Tati Yupi, Pikyry, Itabo, Yvyty Rokái, Limoy, Pozuelo y Carapã) y un Refugio Biológico Binacional Mbaracayú. Asimismo, humedales lacustres y palustres se localizan dentro de estas áreas protegidas, recibiendo corrientes de drenaje de las áreas de cultivo circundantes (Itaipu Binacional, 2018)

.A falta de conocimiento del nivel de contaminantes que ocurren en estos humedales de agua dulce (Iriondo, M. 2004, Kopcow et al. 2017), este estudio pretende examinar la presencia y concentración de uno de los principales herbicidas empleados en la zona de interés, Atrazina (ATR) (Becker et al., 2021), así como sus metabolitos de degradación, la Desetilatrazina (DEA) y la Desisopropilatrazina (DIA). La concentración de estos compuestos en el sedimento de los humedales, permitirá determinar el grado de influencia de las áreas de cultivo sobre estos ecosistemas.

Objetivo General

- 1. Examinar los niveles de atrazina (ATR) y sus metabolitos (DEA, DIA) en sedimento de humedales de los departamentos de Canindeyú y Alto Paraná, Paraguay.**

Objetivos Específicos

- 2. Determinar las concentraciones de atrazina (ATR) y sus metabolitos (DEA, DIA) en sedimento de humedales de los departamentos de Canindeyú y Alto Paraná, Paraguay.**
- 3. Aplicar la Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS) al análisis de atrazina (ATR) y sus metabolitos (DEA, DIA) en sedimento de humedales.**
- 4. Analizar los niveles de atrazina (ATR) y sus metabolitos (DEA, DIA) y su correlación con el uso de suelo adyacente a los humedales en estudio.**

3 Materiales y Métodos

Los humedales a ser investigados están ubicados en las ocho áreas protegidas: Reservas Naturales (Tati Yupi, Pikyry, Itabo, Yvyty Rokái, Limoy, Pozuelo y Carapã) y Refugio Biológico Binacional Mbaracayú, zona

de influencia de la Represa Binacional Itaipu, territorio paraguayo, ubicadas en los departamentos de Alto Paraná y Canindeyú.

Las muestras de sedimentos deberán ser recolectadas en campo utilizando métodos como los descritos por Radtke (2005), se recolectarán en frascos de vidrio ámbar de 500 mL. Las muestras se enfrían inmediatamente, se envían al laboratorio y se congelan a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta el análisis, dentro de los 6 meses de recolectadas (Hladik, M., & McWayne, M. 2012)

Se propone la adaptación del Método de Análisis: Determinación de Pesticidas en Sedimento empleando Cromatografía Gaseosa/Espectrometría de Masas, empleado por la United States Geological Survey - USGS (Hladik, M., & McWayne, M. 2012). Para la extracción, las muestras se descongelan y se calcula el porcentaje de humedad. Las muestras ($\sim 10\text{ g}$ de peso seco) se extraen con un ASE® (Sistema Acelerado de Extracción de Solventes), usando diclorometano (DCM). El extracto se reduce bajo nitrógeno a $0,5\text{ mL}$ usando un sistema TurboVap® y se cambia a acetato de etilo (EtOAc). La eliminación de azufre se logra mediante HPLC-GPC del extracto. El eluyente de GPC se evapora en una campana utilizando una corriente suave de nitrógeno hasta un volumen de $1,0$ a $2,0\text{ mL}$. Una alícuota de $1,0\text{ mL}$ es destinado al análisis del herbicida de interés, Atrazina (ATR), a través de SPE (Extracción en Fase Sólida) de carbono/alúmina apilado.

La fracción de herbicida (ATR) se intercambia en DCM para someterse a una limpieza adicional en cartuchos SPE de carbón grafitado y alúmina apilados. Los compuestos de interés se eluyen del cartucho SPE con DCM y luego, adicionalmente, del cartucho de alúmina con $50:50\text{ DCM:EtOAc v/v}$. Los eluyentes se combinan y se intercambian en EtOAc. Siguiendo los procedimientos de carbón/alúmina, los eluyentes se reducen por separado a $\sim 0,2\text{ mL}$ bajo una suave corriente de nitrógeno y se intercambian con EtOAc. La concentración del pesticida (ATR) se determina por GC/MS (Hladik, M., & McWayne, M. 2012).

4 Resultados Esperados

Considerando el uso intensivo del herbicida Atrazina (ATR) en los departamentos de Alto Paraná y Canindeyú en Paraguay, el monitoreo de los

humedales existentes en esta región adquiere suma importancia en pos de la preservación de las funciones que desempeñan estos ecosistemas.

A partir de este proyecto, se pretende contribuir con el suministro de datos sobre el estado de los contaminantes presentes en el sedimento de los humedales de la región. Complementar los estudios existentes en cuanto a los niveles de ATR y sus metabolitos (DIA, DEA) en cuerpos de agua de zonas aledañas, incluso en zonas transfronterizas (Paraguay – Brasil). Así también, se busca la implementación de la metodología propuesta para la extracción de residuos de pesticidas en sedimentos, su evaluación analítica para el empleo y optimización en futuras investigaciones similares.

5. Bibliografía

- Ávila C., García L. (2019). Atlas del agronegocio en Paraguay [Internet] [citado 09 de octubre de 2022]. p. 1-124. Disponible en: https://www.baseis.org.py/wp-content/uploads/2020/03/2019_Dic-ATLAS.pdf
- Becker, R. W., Araújo, D. S., Sirtori, C., Toyama, N. P., Tavares, D. A., Cordeiro, G. A., Benassi, S. F., Gossen, A. C., & do Amaral, B. (2021). Pesticides in surface water from Brazil and Paraguay cross-border region: Screening using LC-QTOF MS and correlation with land use and occupation through multivariate analysis. *Microchemical Journal*, 168. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106502>
- Bergier, I., & Assine, M. L. (Eds.). (2016). *Dynamics of the Pantanal Wetland in South America* (Vol. 37). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18735-8>
- Cowardin, L., Carter, V., Golet, F., & LaRoe, E. (1979). *Classification of Wetlands and Deepwater Habitats of the United States*.
- Della-Flora, A., Becker, R., Ferrão, M. F., Toci, A. T., Cordeiro, G. A., Boroski, M., & Sirtori, C. (2018). Fast, cheap and easy routine quantification method for atrazine and its transformation products in water matrixes using a DLLME- GC/MS method. *Analytical Methods*, 10(45), 5447–5452. <https://doi.org/10.1039/C8AY02227E>
- Della-Flora, A., Wielens Becker, R., Frederigi Benassi, S., Theodoro Toci, A., Cordeiro, G. A., Ibáñez, M., Portolés, T., Hernández, F., Boroski, M., & Sirtori, C. (2019). Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography–mass spectrometry quantitative analysis. *Science of The Total Environment*, 669, 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.354>
- Do Amaral, B., Peralta-Zamora, P., & Nagata, N. (2022). Simultaneous multi-residue pesticide analysis in southern Brazilian soil based on chemometric tools and QuEChERS-LC-DAD/FLD method. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(26), 39102–39115. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18292-7>
- Gabardo, R. P., Toyama, N. P., Amaral, B. do, Boroski, M., Toci, A. T., Benassi, S. F., Peralta-Zamora, P. G., Cordeiro, G. A., & Liz, M. V. de. (2021). Determination of atrazine and main metabolites in natural waters based on a simple method of QuEChERS and liquid chromatography coupled to a diode-array detector. *Microchemical Journal*, 168, 106392. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106392>
- Hladik, M., & McWayne, M. (2012). *Methods of Analysis—Determination of Pesticides in Sediment Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry* (pp. 1–18).
- Iriondo, M. (2004). Large wetlands of South America: a model for Quaternary humid environments. *Quaternary International*, 114(1), 3–9. [https://doi.org/10.1016/S1040-6182\(03\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S1040-6182(03)00037-5)
- Itaipu-Binacional. (2018). *Comunicación de Progreso y Reporte de Sostenibilidad Itaipu Lado Paraguayo*. https://www.itaipu.gov.py/sites/default/files/COP_Y_REPORTE_DE_SOSTENIBILIDAD_ITAIPU_2018.pdf

- Kopcow, R., Amarilla, S., & González, J. (2017). Servicios ecosistémicos en humedales y bosques de la Reserva Natural Morombí Paraguay. *Paraquaria Natural*, 5(2), 32–36.
- Laabs, V., Amelung, W., Pinto, A. A., Wantzen, M., da Silva, C. J., & Zech, W. (2002). Pesticides in Surface Water, Sediment, and Rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. *Journal of Environmental Quality*, 31(5), 1636–1648. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.1636>
- Laabs, V., Wehrhan, A., Pinto, A., Dores, E., & Amelung, W. (2007). Pesticide fate in tropical wetlands of Brazil: An aquatic microcosm study under semi-field conditions. *Chemosphere*, 67(5), 975–989. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.067>
- Mitsch, W. J., & Gosselink, J. G. (2015). *Wetlands (Fifth)*. John Wiley & Sons, Inc.
- Possavatz, J., Zeilhofer, P., Pinto, A. A., Tives, A. L., & Dores, E. F. G. de C. (2014). Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 9(1). <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1263>
- RAMSAR: Convención sobre los Humedales. (2021). *Perspectiva mundial sobre los humedales: Edición especial de 2021*. Gland (Suiza): Secretaría de la Convención sobre los Humedales.
- Radtke, D. (2005). Bottom-material samples: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations. In *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Vol. Book 9, Chapter A8 (1.1, 6/2005)*, pp. 1–60).
- Reddy, K. R., & DeLaune, R. D. (2008). *Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Triassi, M., Montuori, P., Provisiero, D. P., de Rosa, E., di Duca, F., Sarnacchiaro, P., & Díez, S. (2022). Occurrence and spatial-temporal distribution of atrazine and its metabolites in the aquatic environment of the Volturno River estuary, southern Italy. *Science of The Total Environment*, 803, 149972. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149972>
- United Nations - UN. (2015). *Transforming our world: The 2030 Agenda for Sustainable Development*.
- <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/21252030%20Agenda%20for%20Sustainable%20Development%20web.pdf>