



Laboratorio de Cromatografía



IDEPA - FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE
ARGENTINA

Developing Indicators to Determine the Effect of Pesticides, Heavy Metals and Emerging Contaminants on Continental Aquatic Ecosystems Important to Agriculture and Agroindustry
(ARCAL CXXXIX) 2014-2017

Primera reunión de coordinación
San José de Costa Rica, 24-28 de febrero de 2014

RLA
7019

INSTITUCIONES PARTICIPANTES

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE – Neuquen

Laboratorio de Cromatografía, Facultad de Ingeniería

Directora: Miriam Loewy

Integrantes: Pablo Macchi - Cecilia Dufilho - Mónica Savini - María Eugenia Parolo - Lorena Latini - Mercedes Indaco - Liliana Monza

Estudiantes: Betsabé Lares - Virginia Bernal - María Clara López Ordieres

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA - Buenos Aires

División Desarrollos Analíticos

Directora: Patricia Smichowski

Integrantes: Julieta Marrero - Agustín Londonio - Raúl Jiménez Rebagliati

PROYECTOS IAEA

LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA

CRPs (Coordinated Research Projects)

- Validation of TLC screening methods for pesticides residues analysis. 1996-2001
- Testing the Efficiency and Uncertainty of Sample Processing for Analysis of Food Contaminants. 2002-2006
- Integrated Analytical Approaches To Assess Indicators Of The Effectiveness Of Pesticide Management Practices In The Upper Valley Of Negro And Neuquen Rivers. 2006-2011

RLA (Regional Latin American Projects)

- Strengthening Laboratory Capacity to Assess the Implementation of Good Agricultural Practices in the Production of Fruit and Vegetables in Latin America. RLA 5/050. 2007-2008
- Implementation of a diagnosis system to assess the impact of pesticide contamination in food and environmental compartments at a catchment scale in LAC Region. RLA 5/503. 2009-2012
- Supporting Quality Management for the Assessment and Mitigation of Impacts of Contaminants on Agricultural Products and in the Environment. RLA 5/061. 2012-2013

INFRAESTRUCTURA

LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA

- 2 Cromatógrafos Gaseosos,
 - split/splitless
 - PTV, Head Space.
 - Detectores: μ ECD, NPD, MS, FID.
- Cromatógrafo Líquido (HPLC –UV)
- Contador de Centelleo Líquido
- Centrífugas
- Agitador orbital
- Balanza analítica (5 dec)
- Bomba peristáltica
- Manifold/Bomba de vacío sin aceite
- Gel permeation Chromatograph
- Turbo Vap
- Rota vapores
- Agitadores Vortex
- Baños ultrasonido
- Ultraturrax
- Procesador de alimentos
- Heladeras/freezer
- Sondas multiparamétricas (OD; cond., pH y temp.
- GPS
- Medidores de caudal
- Equipos de muestreo para:
 - suelos
 - POCIS y SPMD
 - Macroinvertebrados
 - Dino Lite

INFRAESTRUCTURA

LABORATORIO DE CNEA

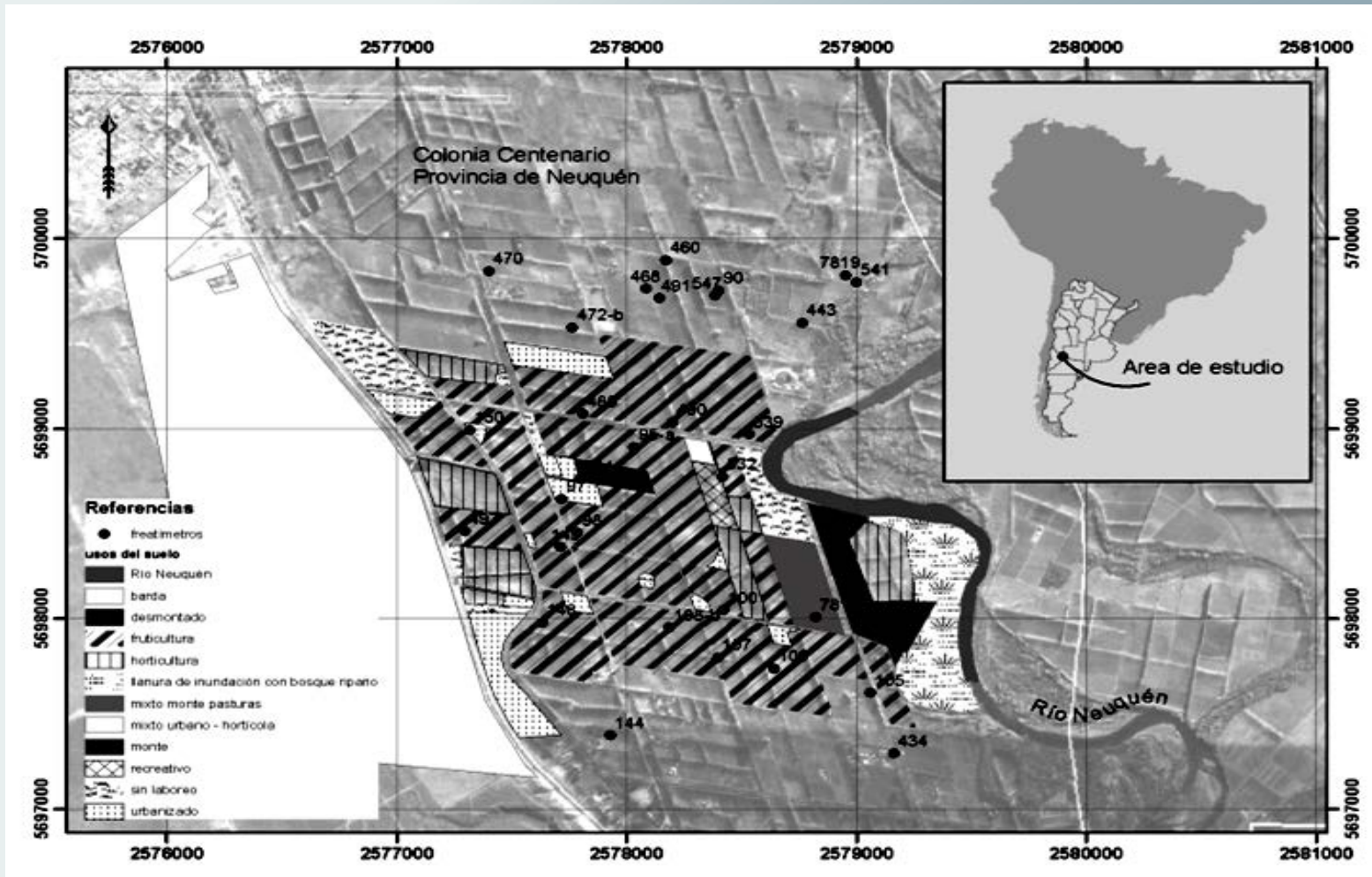
- Espectrómetro de emisión óptica con fuente de plasma (ICP-OES)
 - Espectrómetro de absorción atómica (AAS)
 - Espectrómetro de fluorescencia atómica (AFS)
 - Espectrómetro de masas con fuente de plasma (ICP-MS)
-
- ❑ Experiencia y capacidad en análisis de metales y metaloides en aerosoles atmosféricos, suelos y agua.
 - ❑ Participación en proyectos financiados por CNEA, MINCyT, IAEA (RLA 7011)

PRINCIPALES TEMAS ABORDADOS

- ❑ Selección y caracterización del área en estudio. Diseño de muestreo
- ❑ Simulaciones con PIRI. Análisis de sensibilidad
- ❑ Nueva metodología analítica y validación
- ❑ Implementación Sistema de Calidad (intercalibración)
- ❑ Muestreo y análisis de aguas
- ❑ Muestreo y análisis de suelos y sedimentos
- ❑ Experimentos de deriva
- ❑ Estudios de adsorción
- ❑ Caracterización de materia orgánica por RMN
- ❑ Modelación: PRZM, AF, MACRO
- ❑ Biomonitoreos
- ❑ Mecanismos de retroalimentación con Stakeholders

MICROCUENCA

AREA DE ESTUDIO PROYECTOS PREVIOS



MONITOREO

Puntos de muestreo	1 canal de riego 4 drenajes 4 pozos freaticos 4 suelos (4 hz/suelo)
Período de muestreo	Septiembre-abril
Frecuencia de muestreo	mensual
Matrices	Agua superficial Agua subterránea Suelo Sedimentos Macroinvertebrados
Xenobióticos	Plaguicidas organofosforados y carbamatos
Parámetros fisicoquímicos	pH, temp., conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, caudal
Número de muestras analizadas	233 muestras de agua 97 muestras de suelos y sedimentos

METODOLOGIA ANALITICA

- SPE

plaguicidas organofosforados
y carbamatos

- Microextracción

plaguicidas organoclorados y
piretroides



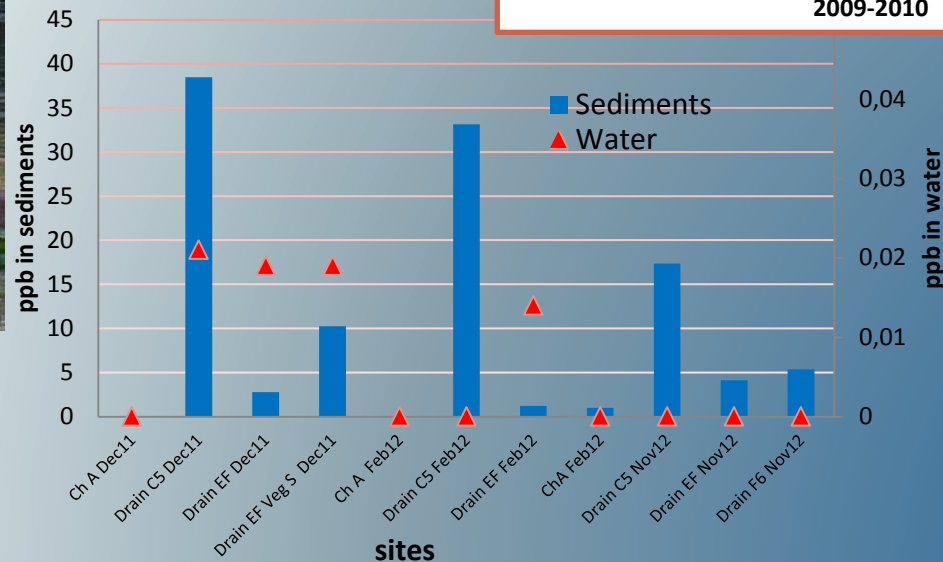
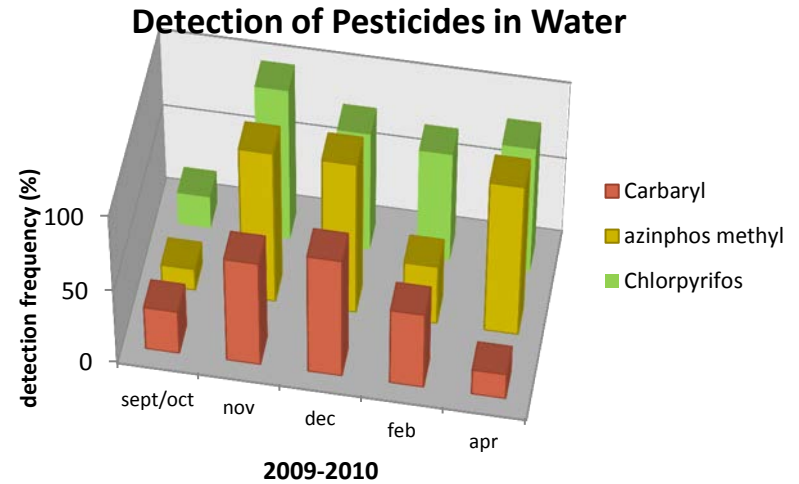
- SAESC

plaguicidas organofosforados
y carbamatos en suelo y
sedimentos

ANALISIS DE PLAGUICIDAS EN AGUA Y SEDIMENTOS

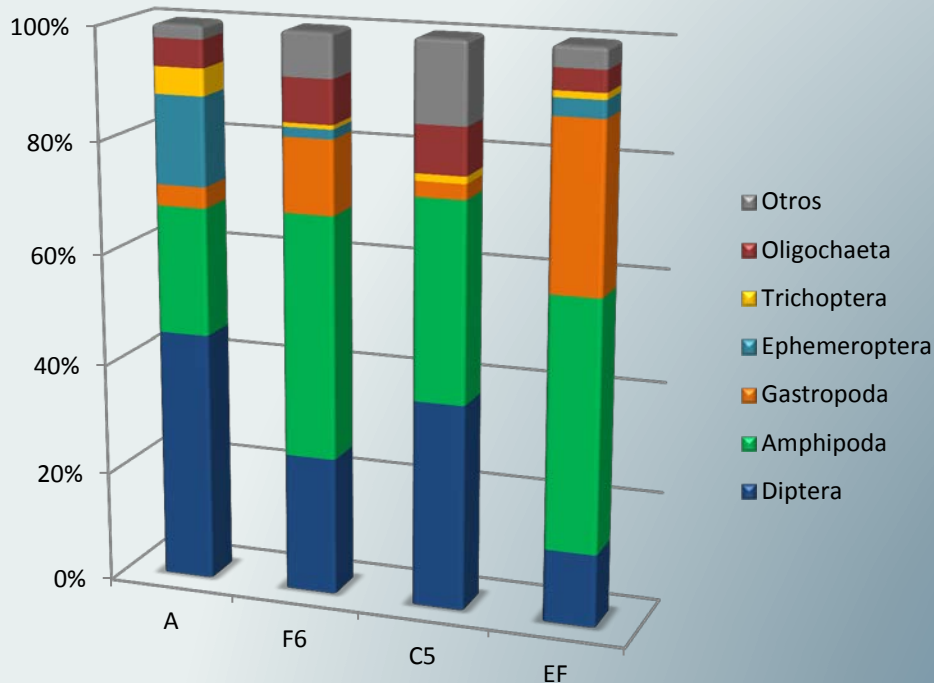


Comportamiento estacional



Resultados asociados a Biomonitorreo

BIOMONITOREO



$$\sum_{i=1}^n TU = \frac{C_{w1}}{EC_{501}} + \frac{C_{w2}}{EC_{502}} + \dots + \frac{C_{wi}}{EC_{50i}}$$

C_{wi} Concentración de plaguicidas en la mezcla
 EC_{50i} Concentración efectiva, 48 h-Daphnia magna

Abundancia relativa según sitio de muestreo de los taxones más representativos

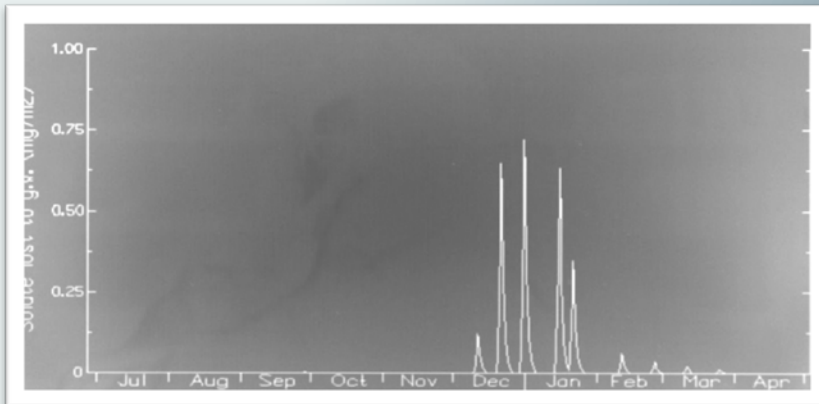
La riqueza no varió significativamente en los distintos tiempos de muestreo. En contraste, la abundancia de los macroinvertebrados mas sensibles decreció en aquellos sitios que presentaron altos valores de TU durante la aplicación de plaguicidas.

MACRO 5.2

PARAMETROS DE ENTRADA MAS IMPORTANTES

Parametro	Valor de calibración	Unidad
n de van Genuchten	1.040	-
α de van Genuchten	0.01	1/cm
Tension límite micro - macroporos	10	cm
Conductividad hidráulica saturada	120	mm/h
Koc Metil azinfos	1000	g/cm ³
Velocidad de degradación en el horizonte A	0.02	1/day
Velocidad de degradación en el horizonte C	0.003	1/day

Modelo de transporte en medio poroso no saturado y permeabilidad dual

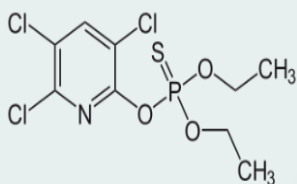


Concentraciones medias de M. Azinfos($\mu\text{g/L}$)

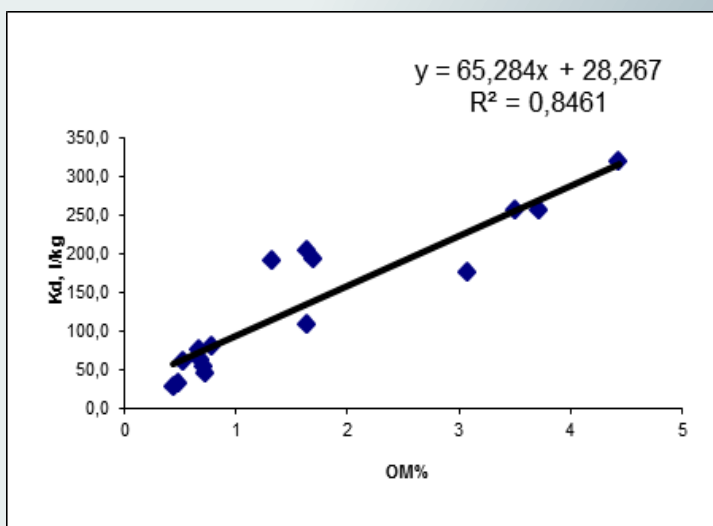
Sept/09	Oct/09	Nov/09	Dic/09	Feb/10	Abr/10
ND	ND	1,16	22,50	3,20	0,67

ESTUDIOS DE ADSORCION

ESTUDIOS PREVIOS



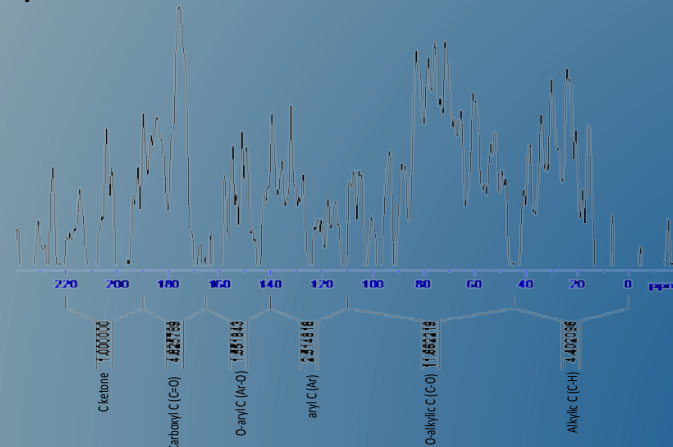
CLORPIRIFOS



Microcuenca: 4 perfiles-4 horizontes

ESTUDIOS ACTUALES

- Determinación de K_d en una región mas amplia que abarca los tipos de suelo mayoritarios de la provincia de Neuquen: aridisoles, entisoles y andisoles.
- Caracterización de la materia orgánica del suelo (^{13}C -NMR)
- Comparación de la adsorción de formul/p.a.



SISTEMA DE GESTION DE CALIDAD

UNILAB

Según Norma ISO 17025:2005

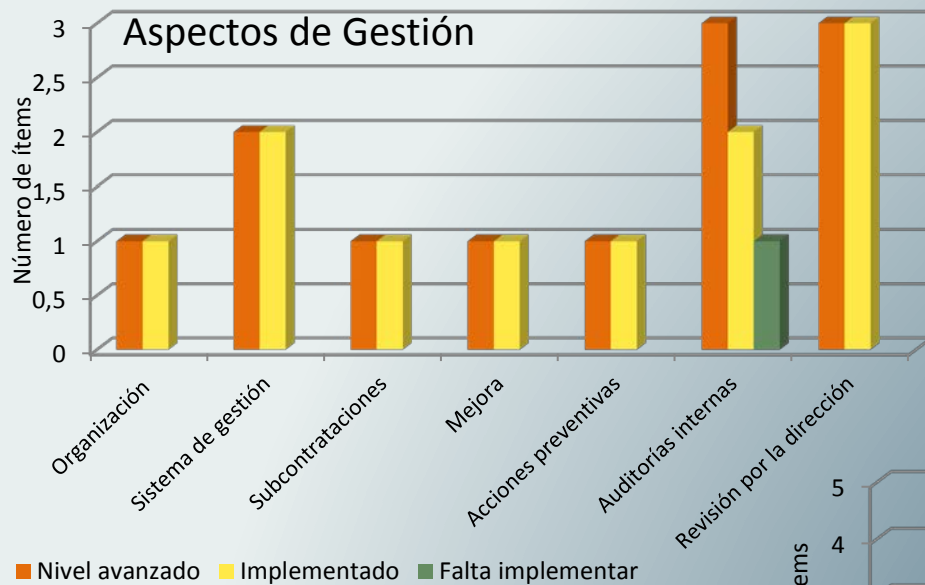
Sistema para el reconocimiento de competencias técnicas de laboratorios universitarios de calibración y ensayo

- Diseño por niveles
- Nivel Inicial Aprobado
- Próxima Auditoría: marzo/2014

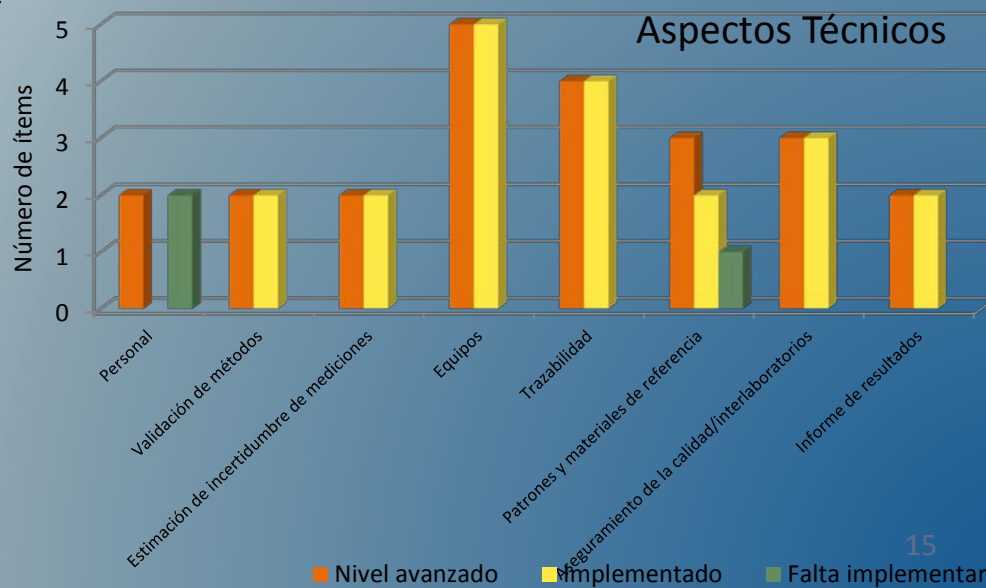
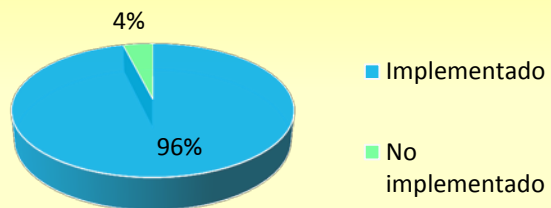


<http://www.unilab.org.ar/>

AVANCES EN CALIDAD



Nivel medio y avanzado



FAPAS: ENSAYOS DE INTERCALIBRACIÓN

LEAP CHEM Proficiency Test CHEM110

OC Pesticides in Treated Water
OC Pesticides in Spiking Solution
OC Pesticides in Treated Water
OC Pesticides in Water (after spiking)

LEAP CHEM Proficiency Test CHEM108

OP Pesticides in Treated Water
OP Pesticides in Spiking Solution
OP Pesticides in Water
OP Pesticides in Water (after spiking)



INTI – Servicio Argentino de Interlaboratorios - 204030900004

Aseguramiento de la calidad de resultados de ensayos

OC en isooctano

OF en isooctano

2013

SERVICIOS ESTABLECIDOS

ANÁLISIS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN AGUA

(Organofosforados, organoclorados, piretroides, carbamatos, fungicidas)

- **Análisis de Residuos de Plaguicidas Clorados y Fosforados en muestras de Agua, Sólidos Suspendidos y Sedimentos de la Cuenca del Río Negro.** En el marco del Convenio suscripto con la Autoridad Interjurisdiccional de Cuenca. (AIC) NOV/94 hasta FEB/97.
- **Programa de monitoreo de plaguicidas en la napa freática de la Colonia Centenario.** AIC- Autoridad Interjurisdiccional de Cuenca. Análisis de Plaguicidas Fosforados en Aguas Subterráneas. Oct./1995 hasta Mar/2000.
- **Control de efluentes de galpones de empaque.** Análisis de residuos de plaguicidas en efluentes de galpón de empaque del Alto Valle del Río Negro. Control realizado a solicitud del Departamento Provincial de Aguas de la provincia de Río Negro. Períodos: 1993/94/95/96, 98/99/2000
- **Monitoreo de residuos de plaguicidas clorados y fosforados en aguas superficiales: control sobre el río negro desde Viedma a Cipolletti.** Convenio con el Departamento Provincial de Aguas de la Provincia de Río Negro. Años: 1992 hasta 1996.
- **Programa Calidad de Aire de la Provincia de Neuquén.** Participación como coordinadora de la Subcomisión de Monitoreo. Realización de análisis de plaguicidas en aire. Año: 2003-2004
- **Programa de monitoreo de plaguicidas en aguas superficiales de la cuenca del río negro: ríos y canales. matrices: agua y sedimentos.** AIC- Autoridad Interjurisdiccional de Cuenca **Marzo/2005 hasta la actualidad**

STAKEHOLDERS

- ❑ Autoridad Interjurisdiccional de Cuencas (AIC)
- ❑ Secretaría de Medio Ambiente de la Provincia del Neuquen
- ❑ Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA)
- ❑ Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI)
- ❑ Cámara Argentina de Fruticultores Integrados (CAFI)
- ❑ Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE)
- ❑ SENASA (Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria)
- ❑ CIATI (Centro de Investigación y Asistencia Técnica a la Industria)
- ❑ CASAFE (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes)

PRESENTACIÓN NEUQUEN INNOVA 2013



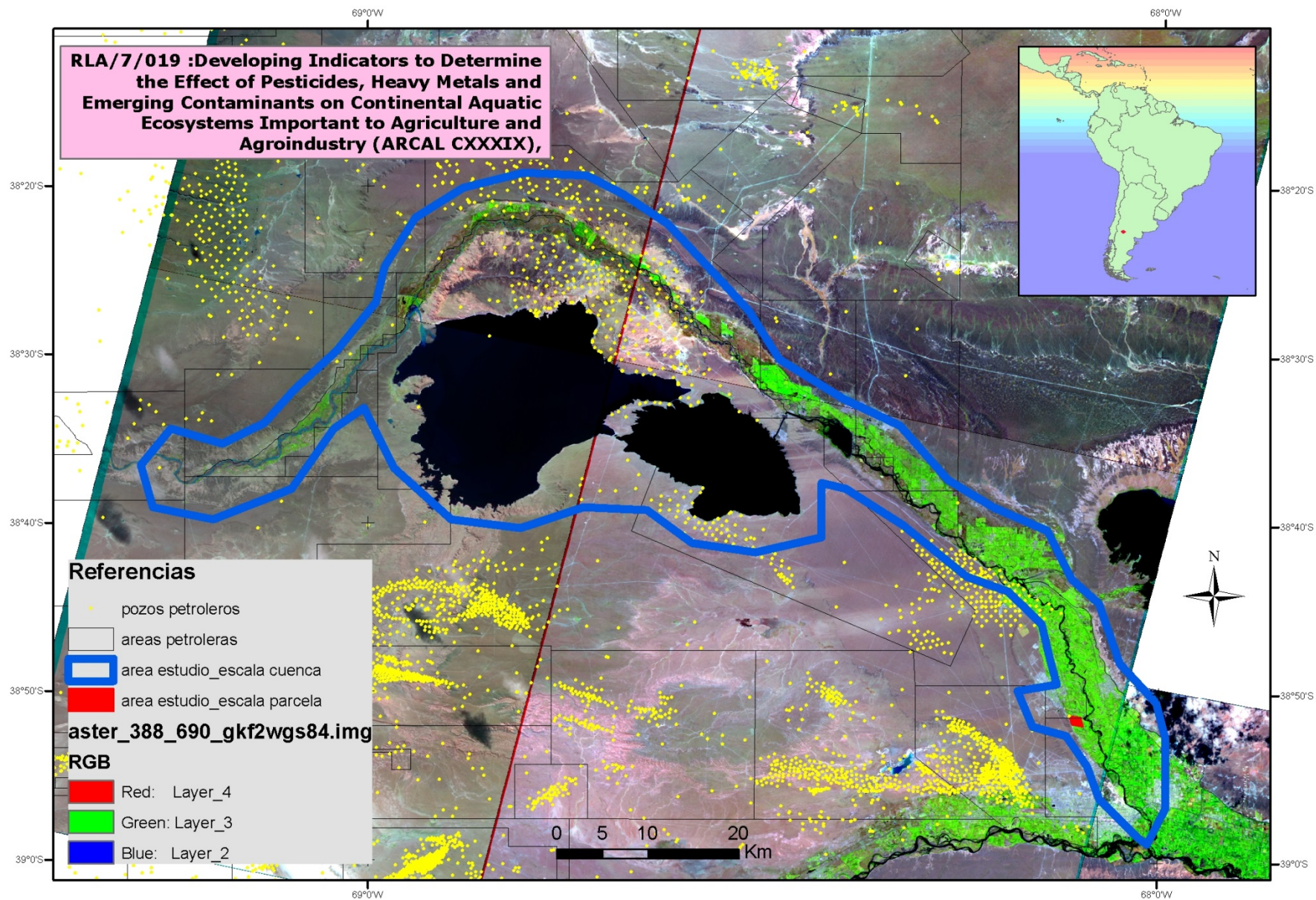
ESTUDIO PROPUESTO

SUB-CUENCA DEL RÍO NEUQUEN

RIO NEUQUEN

- Curso total 510 km. Cuenca: 32.450 km² (activa 17.000 km²)
- Curso medio: 208 km, caudal medio 300 m³/s (máx 5300 m³/s).
- Régimen hidráulico torrencial con doble onda de crecida: mayo-julio (pluvial) y octubre-diciembre (deshielo)
- Curso inferior regulado por sistema de embalses
- Monte ralo arbustivo con baja capacidad de retención de agua de lluvia





PRODUCCION FRUTICOLA

Argentina produce 1.800.000 t/año de pomeáceas.

Es el 1° exportador mundial de pera y el 9° de manzana

Principales destinos: Brasil, Rusia, Unión Europea

Provincias de Río Negro y Neuquén:

- 71% de la superficie cultivada – 53.000 ha
- 85% de la producción
- 95% de la exportación en fresco e industrial

Unidad económica-productiva ALTO VALLE

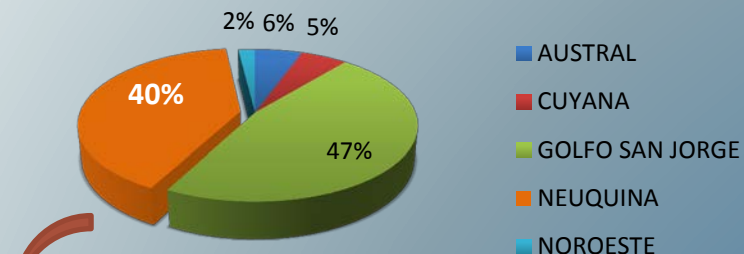
Valle en forma de Y, limitado por barrancas de formación sedimentaria- 65 km río Neuquén, 50 km río Limay y 120 km río Negro.



PETROLEO Y GAS

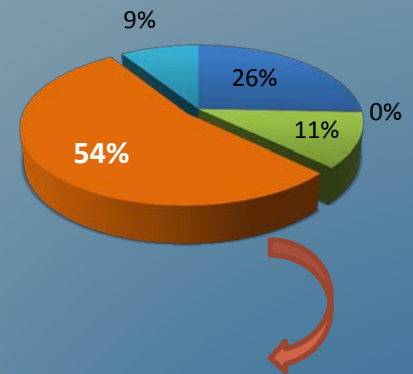


Prod. de Petróleo



37.000 m³/día

Prod. de Gas



66.000 Mm³/día

Superficie de la Cuenca
Neuquina: 124.000 km²

AREA DE ESTUDIO PROPUESTA

Se selecciona una región del cauce medio e inferior del Río Neuquen que abarca 4 sectores de importancia según el tipo e intensidad de las actividades que se desarrollan

Sector	Actividad principal	Actividad secundaria
Añelo	Explotación de petróleo y gas	Producción agrícola Urbanización rural
Centenario	Producción frutihortícola	Explotación de petróleo Urbanización media
Parque Industrial Ciudad de Neuquen	Metal mecánica Cerámica Bases de operaciones Plantas de saneamiento municipal	Alta urbanización
Confluencia de los ríos Neuquen y Limay	Urbanización de 400.000 habitantes	Plantas de saneamiento

DATOS PREVIOS DEL AREA SELECCIONADA

Relevamiento de niveles de Hidrocarburos Alifáticos (AH) y Poliaromáticos (PAH)

- 17 sitios de muestreo
- Determinación de AH y PAHs resueltos y mezclas complejas no resuelta
- Clasificación de sitios según niveles hallados y origen de los hidrocarburos

Monitoreo de Agroquímicos

- Muestreo sistemático de los ríos Neuquen, Limay y Negro
- 10 años
- Plaguicidas OP, OC, Piretroides y Carbamatos
- Monitoreo de Agroquímicos



Parámetro	Rango
Agua	
pH	7,35-8,19
Conductividad eléctrica (μS/cm)	62-587
Sedimentos	
Materia Orgánica (%)	0,91-2,78
AH totales (μg/g ps)	0,45-85,12
Naftaleno (ng/g ps)	40
Pireno (ng/g ps)	50

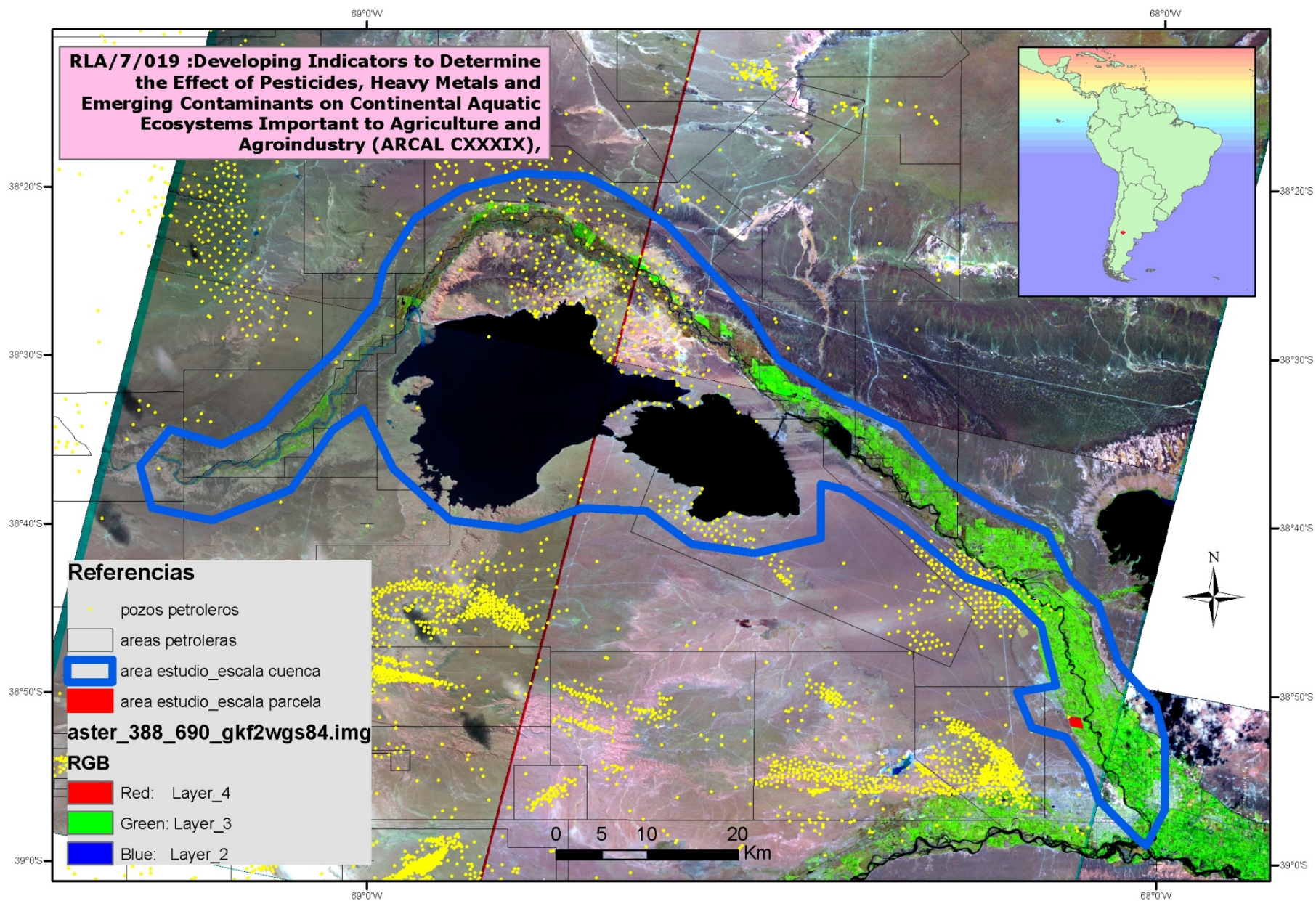
Laboratorio de Cromatografía, 2007-2008

Agua de río

Drenajes

Tomas de agua para consumo humano

Servicios a Terceros, 2003-2013



PLAN DE TRABAJO PRELIMINAR

Actividades a realizar

- Relevamiento de características hidrogeológicas y datos existentes
- Caracterización de agua y sedimentos
- Análisis de plaguicidas en agua y sedimentos
- Análisis de hidrocarburos en sedimentos con determinación de posible origen
- Biomonitorio integrado con análisis de xenobióticos
- Análisis de metales pesados
- Datación de sedimentos
- Calibración y aplicación de modelos para análisis de riesgo
- Mapa de riesgo

PUBLICACIONES Y CONGRESOS 2011-2013

Pesticide distribution in an agricultural environment in Argentina (2011) Ruth M. Loewy, Liliana B. Monza, Verónica E. Kirs y Mónica C. Savini. Journal of Environmental Science and Health, Part B; 46: 662-670.

Simulación de la influencia de prácticas agrícolas en la lixiviación de plaguicidas al acuífero libre del Río Neuquen-Patagonia Argentina (2012) Dufilho, Ana Cecilia; Monza, Liliana B.; Loewy, Ruth M. Actas del XI Congreso Latinoamericano de Hidrogeología. Cartagena de Indias, Colombia.

Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments from the Neuquen River, Argentine Patagonia (2013) Monza LB, Loewy RM, Savini MC y Pechén de D'Angelo AM. Journal of Environmental Science and Health, Part A; 48 (4) 370-379.

Evaluación de la vulnerabilidad a metil azinfos en acuífero libre con modelo AF y sistema de información geográfica (aceptado para su publicación) A. C. Dufilho, L.A. Latini, M. Loewy. Actas de las Jornadas de Investigación en la zona no saturada del suelo (ZNS 13). Lugo, España, 6-8 Noviembre de 2013.

Quality Management Systems are Emerging at University Research Laboratories. Lorena A. Latini, María M. Indaco, Liliana B. Monza and Ruth M. Loewy. Libro de resúmenes (PO21), 4th Latin American Pesticide Residue Workshop, 26-29 mayo de 2013, Bogotá d.C., Colombia.

Integrated Assessment of Environmental Pollution by Pesticides in the Upper Valley of the Río Neuquen: Patagonia Argentina. Pablo Macchi, Cecilia Dufilho, Mónica Savini, Liliana Monza, Lorena Latini, Mercedes Indaco y Ruth M. Loewy. Libro de resúmenes (PMo4), 4th Latin American Pesticide Residue Workshop, 26-29 mayo de 2013, Bogotá d.C., Colombia.

Caracterización y evaluación preliminar de comunidades de macroinvertebrados en el sistema de riego del alto valle de río negro y neuquén

Macchi, P.; Loewy, M. **Taller de Bentos Ecología y Sistemática**

INALI (Conicet UNL) 29, 30 de Noviembre y 1 de Diciembre de 2011 -Santa Fé- Argentina

Impacto de plaguicidas en ensambles de macroinvertebrados en el Alto Valle de Río Negro y Neuquen . Macchi P.A., Klaich M.J., Loewy R.M. **5to Congreso Argentino de Limnología. Sta. Fé,** 28 de Nov a 1 de Dic de 2012.

MUCHAS GRACIAS