



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS



TRABAJO FINAL DE GRADUACIÓN

TÍTULO:

Monitoreo de calidad de agua de riego con énfasis en la presencia de glifosato y su metabolito (AMPA) en la producción de arroz (Oryza sativa).

MODALIDAD: Pasantía

ALUMNO: Diego PORTELLA

ASESORA: Ing. Agr. Tania Soledad REY MONTTOYA

2018

INTRODUCCION:

El arroz (*Oryza sativa*) es uno de los cultivos más tradicionales e importantes del mundo. En Argentina, actualmente la actividad se desarrolla en el litoral, principalmente en Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe, Chaco y Formosa, habiendo alcanzado 1,1 millones de toneladas de producción en esta última campaña 2016/17 (197.000 ha sembradas) (Herber *et al.*, 2017).

El territorio de la provincia se ha dividido en diez zonas arroceras, con una superficie implantada de alrededor de 91.500 has (46,5 % de la producción nacional) con una producción de 594.750 Tn y un rendimiento promedio de 6.500 kg.ha⁻¹, siendo necesario para esto un adecuado manejo del cultivo, aplicación de fertilizantes y fitosanitarios, además del correcto manejo del sistema de riego (ACPA, 2016).

La importancia del cultivo bajo riego y su adaptación a diversos ambientes, incluye aspectos vinculados, principalmente al agua y al suelo, como así también la vocación agrícola y tecnologías aplicadas (Ligier, 2008).

El estudio de la calidad de agua para riego es un paso inevitable al emprender un proyecto de riego. La utilización continua de aguas de baja calidad, con manejo inadecuado, puede provocar un deterioro de la calidad de los suelos cuya recuperación puede ser técnicamente dificultosa y en algunos casos económicamente inviable (Prieto y Angueira, 1996). El conjunto de parámetros a considerar en la evaluación de la calidad del agua de riego han de contemplar el conjunto de características físicas, químicas y biológicas que definen su adecuación. Habitualmente las determinaciones que se realizan al agua de riego son: pH; contenido en sales o salinidad, medida por la Conductividad Eléctrica (CE); cationes como calcio (Ca²⁺), magnesio (Mg²⁺), sodio (Na⁺); aniones como cloruro (Cl⁻), sulfato (SO₄²⁻), carbonato (CO₃²⁻) y bicarbonato (HCO₃³⁻), entre otros. Estos parámetros son, en principio, suficientes para evaluar la idoneidad del agua de riego y tener en cuenta los posibles problemas que el agua pueda causar al suelo o a las plantas.

La calidad del agua se evalúa como una herramienta esencial para determinar la eficacia de las actividades de uso de la tierra y la gestión en su accionar agrícola. Para tener una buena producción agrícola el uso de agua de riego debe ser monitoreado a fin de que cumpla los parámetros de calidad para riego (Hall, 2004).

Ante el actual escenario productivo, la cuantificación de la concentración de glifosato, utilizado corrientemente en el cultivo de arroz, permitirá analizar el riesgo de contaminación no

medido precedentemente, lo que permitirá buscar posibles soluciones para mitigar o remediar impactos ambientales por el uso de este agroquímico.

El Glifosato (N-[fosfonometil] glicina) es un herbicida de amplio espectro, no selectivo, usado en la agricultura para el control de malezas y plantas herbáceas. Actúa inhibiendo la enzima 3-enolpiruvil-shiquimato-5-fosfato sintasa (EPSPS), localizada en el cloroplasto, interfiriendo en la biosíntesis de aminoácidos aromáticos utilizados para la síntesis de proteínas (Roberts et al., 1998). Los metabolitos primarios y predominantes son el glioxilato y el ácido aminometilfosfórico (AMPA) que eventualmente se degrada dando agua, dióxido de carbono, amonio y fosfato (Dick et al., 1995). Esto es de suma importancia, debido a que en la Argentina se usan unos 300 millones de litros de glifosato en 28 millones de hectáreas como herbicida de barbecho o pre-emergencia del cultivo. El uso creciente del mismo en la producción, tanto en frecuencia como en intensidad, trajo aparejado numerosas problemáticas, tanto en el destino ambiental, degradación por los microorganismos y el transporte vertical en el perfil (Marín et al., 2003).

OBJETIVO:

- Realizar una práctica profesional en toma de muestras y determinaciones analíticas para establecer la calidad de agua para riego del cultivo de arroz.

ESPECIFICOS:

- Determinar parámetros físicos y químicos de agua de distintos sitios, a fin de detectar indicadores de calidad de riego en el cultivo de arroz.
- Evaluar la presencia de glifosato y AMPA en agua de riego.

DESCRIPCION DE TAREAS DESARROLLADAS

Trabajo a campo:

El trabajo se realizó en el lote llamado “Tacuaral” (Figura 1) situado en la EEA Corrientes- INTA, ubicado en la Ruta Nacional 12, km 1008 El Sombrero, departamento Empedrado (Corrientes)

Los sitios a evaluar fueron cuatro (Tabla 1) con tres repeticiones cada uno.



Figura 1: Ubicación de la EEA Corrientes, INTA (izquierda) y del lote “Tacuaral” (derecha).

Muestreo:

Las muestras de agua para el análisis fisicoquímico se recogieron en botellas de plástico, y se mantuvieron refrigeradas hasta su procesamiento.

Para el muestreo se consideró suficiente una cantidad de 1000 mililitros de muestra, en botellas previamente lavadas.

También se utilizaron elementos para rotular (cinta adhesiva y fibra indeleble), se hizo uso de planillas de registro, lápiz, y conservadora para el traslado de las muestras.

Los envases utilizados se encontraban limpios, y se evitó el uso de detergentes, hipoclorito de sodio (lavandina) u otros reactivos en su lavado. Los envases sólo se enjuagaron con agua y, previo a la toma de la muestra, se enjuagaron por lo menos tres veces con el agua a muestrear. Luego se procedió a la toma de la muestra, con la precaución de refrigerarla y llevarla al laboratorio a la mayor brevedad posible.

Se tomaron 3 muestras de agua por tratamiento, en los siguientes sitios; (1- Zona de Bombeo, 2- canal primario 3- canal secundario y 4- dentro del lote) y momentos (1-a los 45 días de aplicado riego, 2- antes de desaguar el lote).



Figura 2: Zona de Bombeo. Principal toma de agua del río Paraná.



Figura 3: Toma de muestras en canales primarios y secundarios.



Figura 4: Toma de muestras dentro de cada lote en el estadio de diferenciación del primordio floral (DPF) (45 días de inicio de riego) y antes de desaguar el lote.

Trabajo de Laboratorio:

Las muestras tomadas de campo se llevaron al Laboratorio de Suelos, Aguas y Vegetales de la Estación Experimental Agropecuaria Corrientes INTA. Una vez ingresadas las muestras al laboratorio, se las registró en un libro de entradas con su correspondiente número. El cuál se utiliza luego en las determinaciones analíticas.

Antes de comenzar con las determinaciones se procedió al filtrado de las muestras (Figura 5).



Figura 5: Filtrado de muestras de agua.

Una vez filtradas las muestras se procedió al análisis físico químico. Realizando las siguientes determinaciones:

- **pH:** por Potenciometría. Utilizando un potenciómetro marca Adwa, modelo AD110, que consiste en un minivoltímetro con la escala graduada en unidades de pH, que mide la diferencia de potencial existente entre dos electrodos, uno de ellos de referencia, con lectura digital.
- **Conductividad Eléctrica (CE):** por Conductimetría. Utilizando un conductímetro digital marca Hanna, estandarizado a 25 °C, basado en un puente de Wheastone. La conductividad se expresa en $\mu\text{S}/\text{cm}-1$ a 20 °C.
- **Alcalinidad total:** por Volumetría de Neutralización (APHA, 1995). Se determinó mediante volumetría ácido-base con ácido sulfúrico valorado utilizando como indicadores fenolftaleína ($\text{pH}=8,4$) y naranja de metilo ($\text{pH}=3,8$).
- **Calcio y Magnesio:** por Volumetría de Formación de Complejos (APHA, 1995). El fundamento de la técnica se basa en que el EDTA es un agente complejante que reacciona con la mayoría de los metales, formando compuestos denominados quelatos. Acondicionando el pH del medio, se seleccionan los metales a complejar, determinando primero la suma de calcio y magnesio a

pH 10, que da la dureza total, y luego a pH 12, obteniéndose el contenido de magnesio por diferencia (Figura 6).



Figura 6: Determinación de Calcio y Magnesio.

• **Dureza Total:** por Volumetría de Formación de Complejos (APHA, 1995). Se entiende por dureza total a la suma de las concentraciones de calcio y magnesio obtenidas por medio del procedimiento explicado en el punto anterior, y expresados en mg.L-1 de carbonato de calcio.

• **Cloruros:** por Volumetría de Precipitación, Método de Mohr (APHA, 1995). El fundamento de la técnica se basa en que el ión cloruro forma un precipitado blanco de AgCl, al agregar como valorante una solución de nitrato de plata. El punto final se detecta por la formación de un precipitado rojo ladrillo de cromato de plata, el cual actúa como indicador, siendo este un caso de precipitación fraccionada (Figura 7). El pH de las muestras debe oscilar entre 7 y 10, si no fuera así, se lo debe ajustar con ácidos o álcalis diluidos.



Figura 7: Determinación de Cloruros.

- **Sulfato:** por Turbidimetría (Método ASTM D 516-90) (Annual Book of Standards, 1994). La muestra es tratada con cloruro de bario, en medio ácido, formándose un precipitado blanco de sulfato de bario. Se requiere de un solvente acondicionador, que contiene glicerina y alcohol, para modificar la viscosidad de la muestra, y así permitir que el precipitado de BaSO_4 se mantenga en suspensión, produciendo valores de turbidez estables. La turbidez de este precipitado se mide en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 420 nm (Figura 8) y se determina la concentración de sulfato (SO_4^{2-}) por comparación con la lectura de una curva patrón.



Figura 8: Espectrofotómetro de UV visible marca Metrolab.

- **Sodio:** por Fotometría de llama (APHA, 1995). Se analizaron las muestras calibrando el fotómetro con soluciones patrones. Se utilizó un equipo marca Zeltec (Figura 9).



Figura 9: Fotómetro de llama marca Zeltec.

Glifosato y AMPA: se realizaron mediante un cromatógrafo de ultra alta presión acoplado a espectrómetro de masas en tándem que se muestra en la figura 10 (ESI UPCL-MS/MS (+/-) (Acquity-Quattro Premier) (Lavagnini et al., 2006)).



Figura 10: Cromatógrafo de ultra alta presión acoplado a espectrómetro de masas en tándem.

Resultados

Una vez obtenidos los datos se realizó una estadística descriptiva donde se obtuvieron las medias de los sitios evaluados en cada uno de los momentos evaluados que se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 1: Medidas resumen de los parámetros evaluados.

Momento	Sitio	pH	CE	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Alcalinidad total	RAS	Dureza	Glifosato	AMPA
			µmhos/cm ⁻¹	mg. L ⁻¹						(GHF)	µg. L ⁻¹	
45 días de iniciado el riego	Bomba	7,04	60,00	0,24	32,00	1,33	0,86	43,00	3,09	1,96	ND	ND
	Canal 1°	6,88	70,00	0,36	22,70	0,81	0,88	44,00	2,24	1,76	ND	ND
	Canal 2°	7,21	60,00	0,32	7,20	0,81	0,86	43,00	0,90	1,25	ND	ND
	Dentro del lote	6,96	70,00	0,42	4,67	2,14	0,78	39,00	0,68	1,17	ND	ND
Antes del Desagote	Bomba	7,14	70,00	0,25	32,00	1,33	0,86	43,00	3,09	1,96	ND	ND
	Canal 1°	6,89	50,00	0,24	56,00	1,63	0,74	37,00	3,26	4,01	ND	ND
	Canal 2°	6,88	50,00	0,26	22,20	1,84	0,62	31,00	2,40	1,40	ND	ND
	Dentro del lote	6,90	55,00	0,29	39,71	3,34	0,73	36,50	2,86	2,93	ND	ND

ND: no detectable.

Trabajo de Gabinete

Con los datos de la Tabla 1, se clasificaron las muestras de aguas teniendo en cuenta varios criterios.

Conductividad eléctrica

Para clasificar a las aguas según la peligrosidad de salinización según la propuesta de Riverside, modificado por Thorne y Peterson, quienes establecen 6 categorías de agua de peligrosidad salina, las cuales pueden apreciarse en la Tabla 2. Donde las muestras obtenidas se clasifican todas con C1, es decir, baja peligrosidad salina.

Tabla 2: Clasificación de peligrosidad salina según valores de Conductividad Eléctrica (CE), propuesta por Thorne y Peterson.

Categoría	Peligrosidad salina	CE ($\mu\text{mhos.cm}^{-1}$ a 25°C)
C1	Baja	Hasta 250
C2	Moderada	250-750
C3	Mediana	750-2.250
C4	Alta	2.250-4.000
C5	Muy alta	4.000-6.000
C6	Excesiva	Más de 6.000

Peligro de sodificación

Desde el punto de vista de la peligrosidad sódica del agua de riego interesa establecer la Relación de Adsorción de Sodio “RAS”. Éste índice se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$RAS = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}}$$

Donde Na, Ca y Mg son las concentraciones de iones sodio, calcio y magnesio respectivamente en el agua de riego en meq.L^{-1} .

Para clasificar las muestras de agua en función a este criterio, se utilizó la siguiente propuesta de Riverside:

Tabla 3: Clasificación de las aguas según la relación de Adsorción de Sodio (RAS) según propuesta de Riverside

Clasificación	RAS	Riesgo de Sodificación
S1	< 10	Baja peligrosidad sódica
S2	10-18	Mediana peligrosidad sódica
S3	18-26	Alta peligrosidad sódica
S4	> 26	Muy alta peligrosidad sódica

Las muestras analizadas se clasifican como S1, es decir de baja peligrosidad sódica.

Normas de Riverside

Las Normas de Riverside establecen una relación entre la conductividad eléctrica ($\mu\text{mhos.cm}^{-1}$) y el índice de RAS. Según estos dos valores, en el diagrama de Riverside (U.S. Soil Salinity

Laboratory) se establecen categorías o clases de agua enunciadas según las letras C y S afectadas de un subíndice numérico, para evaluar la calidad de aguas de riego (Figura 11).

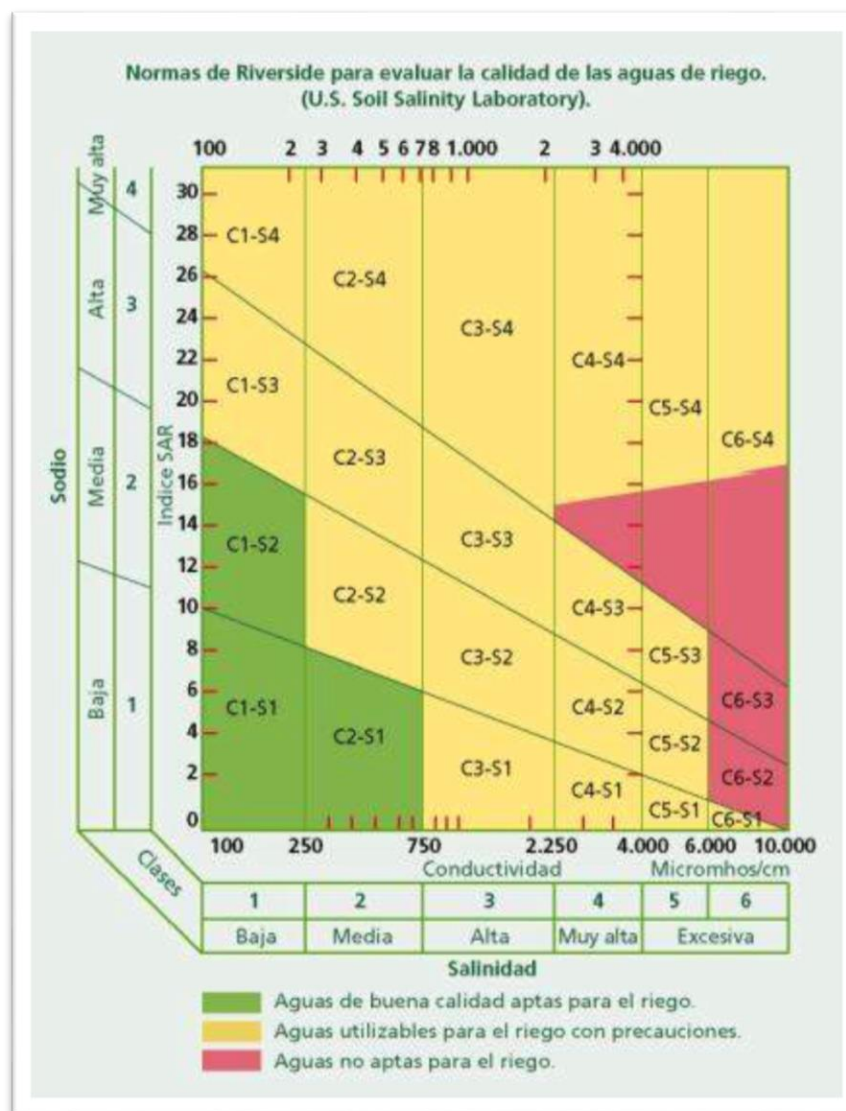


Figura 11: Normas de Riverside. Clasificación para evaluar la calidad de las aguas de riego en función de la CE y el RAS.

Según las normas de Riverside, que combinan los conceptos de CE y RAS para la evaluación del agua, las muestras se clasificaron, como aguas de baja salinidad y bajas en sodio, pudiendo usarse para la mayor parte de los cultivos sin riesgo, es decir, que no es necesario tomar precauciones para impedir la potencial acumulación de sales en el suelo.

Riesgo por la toxicidad específica de los iones

Se evalúa por la presencia y concentración de iones fitotóxicos disueltos en el agua, ya que una vez en el suelo representan un grave riesgo para las plantas.

En la Tabla 4 se presentan las clasificaciones de las aguas de riego por el riesgo de toxicidad de acuerdo a la concentración de cloruro, sulfato y sodio (Rodríguez *et al.*, 2004).

Tabla 4: Riesgo de toxicidad según concentración de iones Cl^- , SO_4^{2-} y Na^+

Iones (mg.L^{-1})	BAJO	NORMAL	ALTO
Cloruro (Cl^-)	<300	300-700	>700
Sulfato (SO_4^{2-})	<1000	1000-1500	>1500
Sodio (Na^+)	<200	200-600	>600

Observando los datos de las concentraciones de los iones expuestos en la Tabla 1, se puede decir que todas las muestras presentan bajo riesgo de producir toxicidad por cloruro, sulfato o sodio, encontrándose los valores muy por debajo de los límites establecidos en la Tabla 4.

Alcalinidad

La alcalinidad se expresa en mg.L^{-1} de carbonato de calcio. En la Tabla 5 se presenta la valoración de las aguas de riego en función de la concentración de Carbonato de calcio (mg.L^{-1}).

Las muestras analizadas presentan una alcalinidad total baja. Las aguas que tienen alcalinidades bajas (<75 $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$) se vuelven muy sensibles a la contaminación, dado que no tienen capacidad para oponerse a las modificaciones que generen disminuciones del pH.

Tabla 5: Valoración de aguas en función a la concentración de Carbonato de calcio (mg.L^{-1}).

Valoración	Alcalinidad ($\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)
Baja	<75
Media	75-150
Alta	>150

Fuente: Kevern, 1989.

Dureza

La dureza se expresa en grados hidrotimétricos franceses (G.H.F.). Para su determinación se utiliza la siguiente fórmula, donde la concentración se expresa en mg.L^{-1} .

$$G. H. F. = \frac{([Ca^{2+}] * 2,5 + [Mg^{2+}] + 4,12)}{10}$$

Tabla 6: Clasificación de las aguas de riego en función de los grados hidrotimétricos franceses.

Tipo de agua	Grados hidrotimétricos franceses
Muy blanda	< 7
Blanda	7-14
Semi-blanda	14-22
Semi-dura	22-32
Dura	32-54
Muy dura	> 54

Fuente: Junta de Extremadura, 1992

Análisis de Glifosato

Los análisis de glifosato y AMPA se realizaron en el Laboratorio de Pesticidas de la EEA Balcarce INTA para la detección y cuantificación a nivel de trazas mediante un cromatógrafo de ultra alta presión acoplado a espectrómetro de masas en tándem (ESI UPCL-MS/MS (+/-) (Acquity-Quattro Premier) (Lavagnini et al., 2006)), no detectándose ninguna de las dos moléculas en las 12 muestras de agua enviadas para el análisis, ni siquiera en niveles trazas (Tabla 1).

Conclusiones

Con estos resultados, se llegó a la conclusión que las muestras de agua en las cuatros situaciones analizadas en el lote arrocero no presentan problemas para ser utilizadas para riego, sobre todo en cuanto al peligro de producir salinización y sodificación.

No se evidenció presencia de glifosato ni su metabolito en las muestras aguas analizadas, por lo que podríamos especular con que la molécula y su metabolito no quedan disueltas en el agua de riego.

Se recomienda igualmente el seguimiento periódico de la calidad del agua para constatar que las propiedades se sigan manteniendo dentro de los límites de seguridad.

Esta experiencia me ha demostrado que las aplicaciones generadas son útiles y significativas, permitiéndome conocer el proceso de los análisis realizados en el laboratorio, para la determinación de calidad de agua para riego y la interpretación de los resultados obtenidos en las muestras.

Comentarios y agradecimientos

La experiencia de realizar ésta Pasantía, la tomo como positiva, ya que me ha servido para aprender del trabajo a campo, en laboratorio y en gabinete, no sólo en la parte de aguas, sino que también participé colaborando con otras actividades como toma de muestras de suelo y en la cosecha del cultivo. Resultando esto muy satisfactorio para mi crecimiento personal y sobre todo profesional.

Es importante aclarar que aprendí a valorar el trabajo en grupo, donde cada uno, desde el lugar que le toque tiene una responsabilidad y se demuestra al momento de lograr los resultados.

Quiero destacar el acompañamiento constante que tuve del parte del grupo de Recursos Naturales, especialmente del Laboratorio de Suelos, Aguas y Vegetales y del grupo de Cultivos Extensivos, especialmente a la Ing. Agr. Luciana Herber de la EEA Corrientes INTA. Agradezco fundamentalmente a mi asesora, Tania Soledad REY MONTOYA que siempre estuvo dispuesta a colaborar y quitarme las incertidumbres que me fueron ocurriendo, como así también siendo la guía para la elaboración del trabajo final de graduación.

Finalizando, creo conveniente agradecer a todo el personal docente y no docente de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional del Nordeste, gracias a esta casa de estudio puedo lograr el propósito que me planteé hace unos años, concluir la carrera y permitirme avanzar día tras día buscando nuevos objetivos profesionales.



Tomando muestras de suelo.



Planta de arroz para ser cosechada.



Lote del cultivo para ingresar a cosecha.



Personal de la EEA Corrientes cosechando.



Equipo de cosecha FCA-INTA



Tarea finalizada con la cosecha en mano.

BIBLIOGRAFÍA

- ACPA, 2015. <http://www.acpaarrozcorrientes.org.ar/>. Fecha de consulta 25 de agosto de 2015. ACPA y Bolsa de Cereales de Entre Ríos. Campaña 2016/17: fin de siembra. Relevamiento arrocerero nacional.
- Calcagno, A., Mendiburo, N., Gaviño Novillo, J.M. 2000. Informe sobre la gestión del agua en Argentina. Buenos Aires. Global Water Partnership. 150 pp.
- Cánovas, J. 1986. Calidad agronómica de las aguas para riego. Ministerio de agricultura, pesca y alimentación. Madrid. 55 pp.
- Dick, R.E. y J.P. Quinn. 1995. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. Appl. Microbiol. Biotechnol. 43, 545-550.
- Herber L. G.; R. D. Kruger y M. L. Fontana. 2017. Informe anual Proyecto Arroz Campaña 2016/17. Vol. XXV. 125 Págs. Lavagnini I., F. Magno, R. Seraglia y P. Traldi. 2006. Quantitative Applications of Mass Spectrometry. ISBN: 9780470025161
- Ligier, D. 2008. Zonas arroceras. En: Guía de buenas prácticas agrícolas para el cultivo de arroz en Corrientes. INTA. Centro Regional Corrientes. 9-14 pags. ISSN 1852-0928.
- Marín, A.R., M.I. Pachecoy, J. Casco, P. Pizzio y O. Romero. 2003. Ensayos Regionales de Cultivares 2012/13. En: Proyecto Arroz. Resultados Campaña 2012-2013. INTA. Centro Regional Corrientes. XXI: 1-12. ISSN 0327-4209.
- Roberts T.R., D.H. Hutson, P.W. Lee, P.H. Nicholls y J.R. Plimmer. 1998. Metabolic pathway of agrochemicals. Part 1: Herbicides and plant growth regulators, first ed. The Royal Society of Chemistry, London, pp. 386-400.
- Rodriguez, S. C.2004. Guía para el análisis de agua. Cátedra de química analítica y agrícola. Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional del Nordeste.16 pp.
- Souza A.P., F.A. Ferreira, A.A. Silva, A.A. Cardoso y H.A. Ruiz. 1999. Respiração microbiana do solo sob doses de glyphosate e de imazapyr. Planta Daninha. 17,387-398.