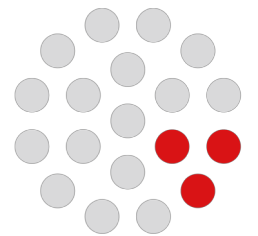


Limnología & Oceanografía

2018

Ciclo Profundización

Licenciatura en Gestión Ambiental



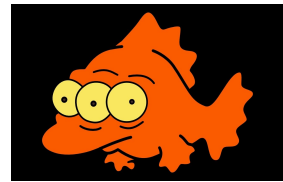
CURE
Centro Universitario
Regional del Este



Modulo 5 Polución

Dra. Gissell Lacerot
Ecología Funcional de Sistemas Acuáticos
glacerot@gmail.com

Contenidos Módulo 5



13-11. Teórico 1. Polución acuática. Conceptos claves (definición, Fuentes y vías de polución a los sistemas acuáticos, bioacumulación y biomagnificación, Capacidad asimilación, tiempo residencia)

Evaluación Módulo 4

16-11. Teórico 2. Tipos poluentes. Sedimentación. Metales pesados. Compuestos orgánicos sintéticos. Plásticos. Impactos antropogénicos y gestión. Preparación práctico y seminarios.

20-11 Práctico 1. Plásticos. Análisis datos

23-11 Práctico 2. Plásticos. Análisis datos

27-11 Seminarios

Examen Jueves 27 de Diciembre a las 11 hrs.

Información general del curso



HORARIO

Inicio – finalización: 14 de agosto al 27 de noviembre

Horario: **11 a 13 hrs**

Frecuencia: **Martes y Viernes**

EVALUACIÓN (12 créditos)

-Prácticos (80 pts). 4 prácticos de 20 pts cada uno

-Preguntas evaluatorias de los módulos (50 pts). 5 preguntas de 10 pts cada una.

-Seminarios (20 pts)

El curso se aprueba con 70% del puntaje total del curso (105/150 pts), y un 75% de asistencia a las clases

**Examen obligatorio. 5 preguntas de 20 pts cada una (1 por cada módulo).
Mínimo 60/100 pts para aprobar el examen**

DOCENTES

Gissell Lacerot (coordinadora, Módulo 1 Intro, 4 Eutrofización y 5 Polución)

Beatriz Yannicelli (Módulo 2- ENSO)

Irene Machado (Módulo 3 – Ciclos de vida & hábitats)

Carolina Lescano (prácticos módulos 3, y 4)



Ecosistemas acuáticos
son complejos
sujetos a perturbaciones naturales
mantienen una alta biodiversidad
mantienen una alta resiliencia

Funcionamiento depende de
estructura
diversidad
integridad





¿Qué es una Función ecosistémica?

Procesos básicos que mantienen la unidad del ecosistema en el tiempo. (Flujos de energía y ciclos de materia a que hace referencia la definición misma de ecosistema)

Ejemplos:

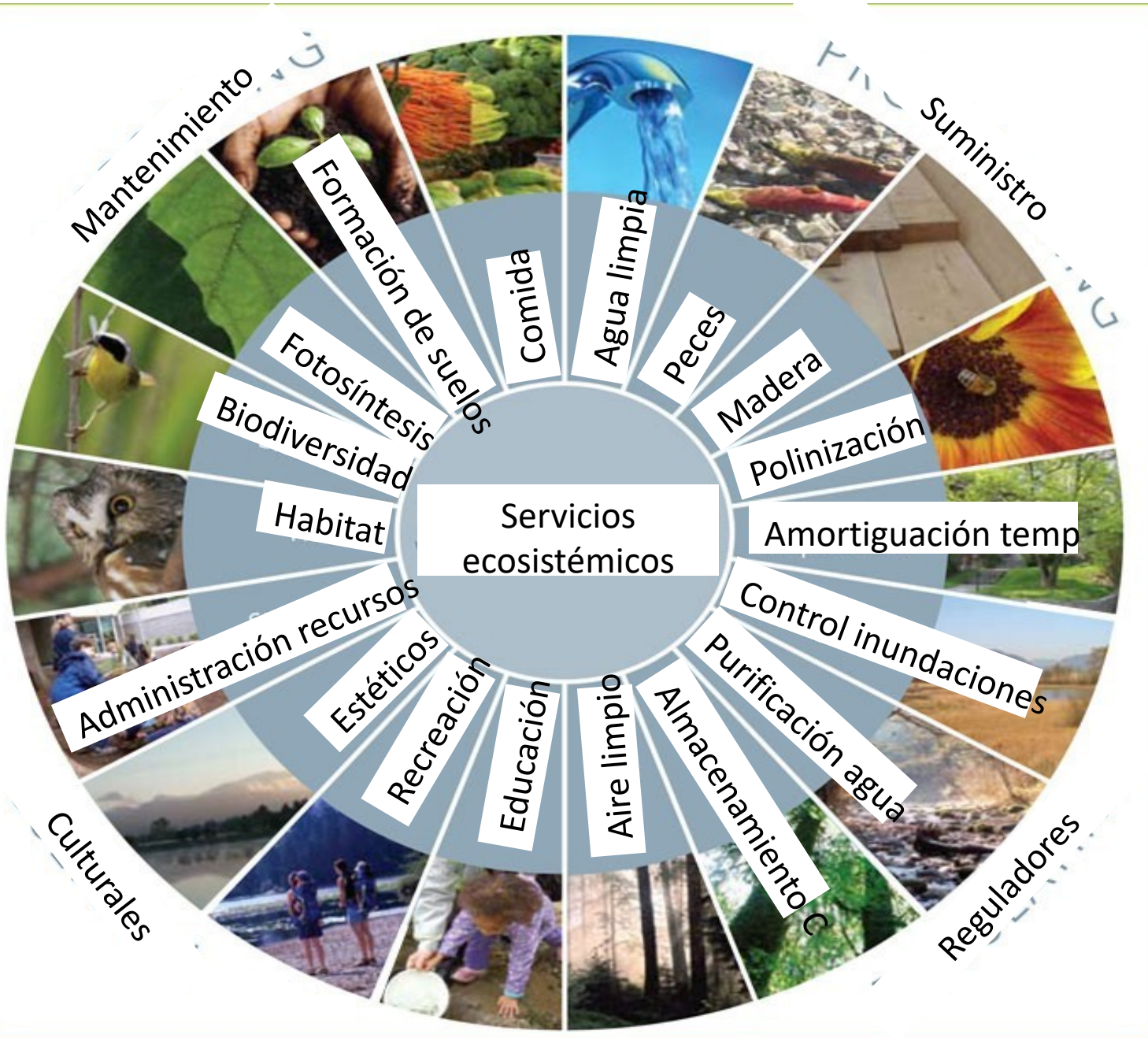
Producción primaria (vegetal)

Producción secundaria (animal)

Descomposición y remineralización de MO



¿Qué son los servicios ecosistémicos?



Beneficios que recibe el Ser Humano derivados de los múltiples recursos y procesos que ocurren naturalmente en los ecosistemas

4 grandes categorías



Recursos y recursos limitantes

Recursos

Cualquier forma de materia o energía necesaria para el desarrollo de las funciones biológicas (e.g. respiración, crecimiento, reproducción)

Puede incluir:

Espacio vital (sustrato)

Alimento (vivo/ no-vivo)

Nutrientes inorgánicos

Luz

Oxígeno

muchos otros...

Recursos limitantes

Aquél(los) cuya disponibilidad es mínima relativa a las necesidades para el desarrollo de una función

Puede dar lugar a competencia intra-específica o inter-específica

Ej: luz



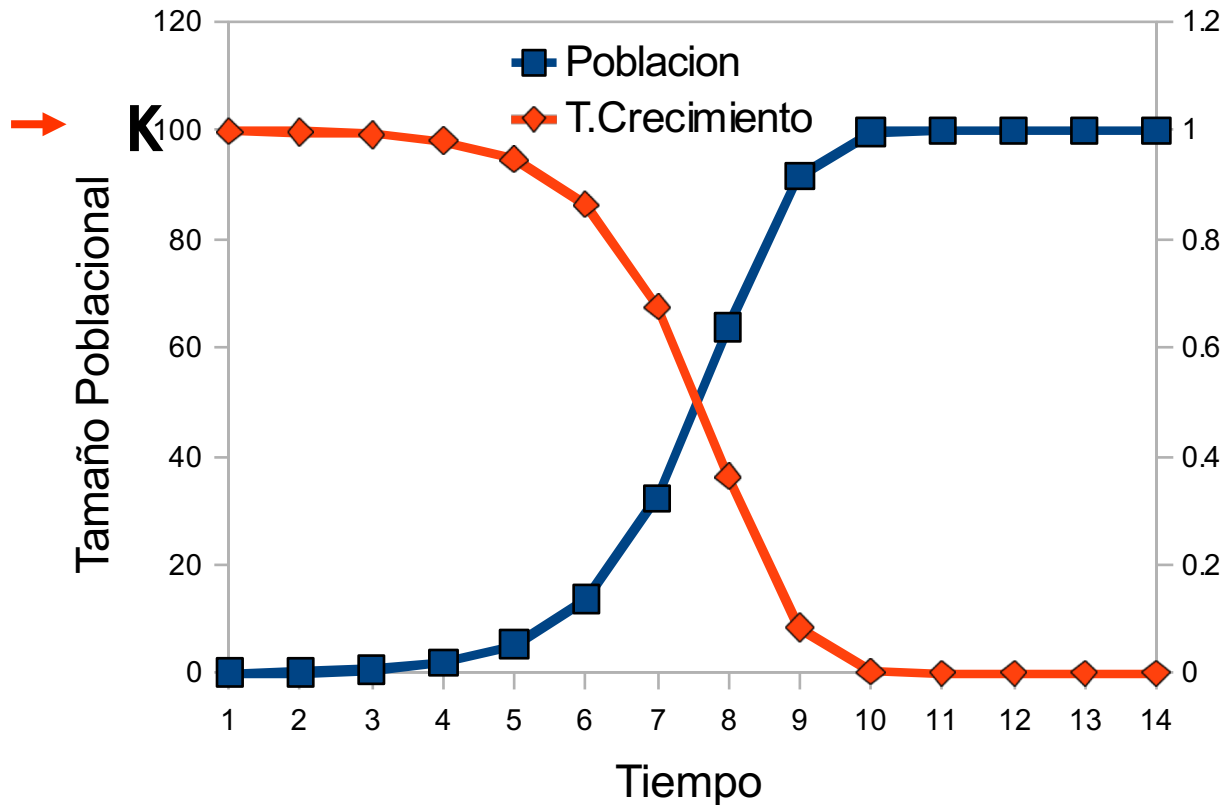
Ej: espacio



Capacidad de carga (K)

Tamaño de la población que un ecosistema puede sostener **indefinidamente** considerando los recursos disponibles (alimento, agua, espacio)

CONCEPTO CLAVE:
Los recursos son **finitos**



Tamaño población < K = Pobl. aumenta
Tamaño población > K = Pobl. disminuye

La capacidad de carga varía para diferentes especies, y no puede tomarse aisladamente para cada población ya que diferentes especies en un mismo ecosistema comparten un cierto número de recursos



Las sociedades humanas,
¿están sujetas a la capacidad de carga del medio
social-económico-ambiental
en el que habitan?

Un poco de historia...

An Essay on the Principle of Population (Malthus 1798)



- Teoría que estableció que:
la población crece más rápidamente que los recursos, conduciendo a una progresiva persistencia de la pobreza
- Postuló que:
 - Existiría un límite al crecimiento de la población humana
 - El límite se relaciona con: la capacidad para producir los bienes necesarios para sustentarla
 -
 - tras un tiempo finito ocurriría la “catástrofe malthusiana”
 -
- Incorpora concepto de recursos y capacidad de carga finitos

¿Estuvimos o estamos frente a una catástrofe malthusiana?

¿La población humana ha dejado de crecer por falta de recursos?

Un poco de historia...

An Essay on the Principle of Population (Malthus 1798)

Teoría se considera errónea (la catástrofe malthusiana no ocurrió)

Sus predicciones no se han cumplido:

- 1) muchas sociedades a partir de un nivel de renta moderaron la tasa de natalidad
- 2) tasa de producción de recursos alimentarios creció más rápido de lo previsto
- 3) incremento de población e incremento de recursos no se comportaron según lo previsto por Malthus:

Desarrollos tecnológicos:

- mecanización de laboreo de la tierra, riego, uso de fertilizantes y pesticidas, mejoramiento genético, otros
- Intensificación en la extracción/ explotación de recursos
- Mayor “eficiencia” en la producción de bienes

→ Fue posible un aumento de la población y el escape a las restricciones inmediatas

Sin embargo...

Sin embargo...

- Los costos de esta mayor producción no son inmediatamente visibles en su totalidad
- Las necesidades humanas son mucho más complejas:

Alimentación
Vivienda y confort
Salud
Educación
Transporte
Cultura
Comunicaciones
Viajes
Infinidad de bienes de consumo



El consumo de recursos no se explica simplemente por la necesidad de satisfacer necesidades básicas

Además del aumento de la población hay un aumento constante de la **tasa de consumo** per cápita

Problema Ambiental

“se refiere a situaciones ocasionadas por actividades o comportamientos humanos, -económicos, sociales, culturales y políticos, entre otros, que modifican el entorno (ambiente) y ocasionan impactos negativos sobre el ambiente, la economía y la sociedad”

- Implica beneficios y perjuicios
- Tensión entre diferentes usos potenciales
- Compromete la calidad y sustentabilidad del ambiente y sus recursos (atenta contra la posibilidad de obtener beneficios a largo plazo)





Preguntas claves para un gestor

Contaminante

¿Para quiénes es malo?

¿porqué es malo?

¿cómo llega a ser malo?

El daño de un contaminante debe ser cuantificado

Preguntas claves para un gestor



¿ Qué **tipo** de materiales son vertidos a los cursos de agua?

¿ Qué **efectos** tienen dichas descargas en el ambiente, la comunidad vegetal y animal que allí habita?

¿ Qué **implicancias** tienen esos efectos para la salud humana, los recursos alimentarios, intereses comerciales, entretenimiento, conservación o funciones ecosistemas en general ?

¿ Qué se ha hecho, puede ser hecho o debería hacerse para **reducir** o **remover** el daño o efectos no deseados?

¿ Cuáles podrían ser las **consecuencias** de no liberar esos desechos al agua?
¿ esas consecuencias podrían ser mejores o peores que la situación actual?

Aportes vs contaminación vs polución

- Algunas sustancias existen naturalmente en el medio acuático:
- materia orgánica
- metales
- petróleo
- material particulado
- agua caliente
- radioactividad

¿ Es lo mismo hablar de contaminación y de polución?



Definiciones

Contaminante

Sustancia cuya concentración se encuentra en valores superiores a los encontrados naturalmente para un área u organismo

Contaminación

Causada cuando el aporte (de las actividades humanas) aumenta la concentración de una sustancia en el agua, sedimento u organismo por encima del nivel natural para esa área u organismo.

Polución

Introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o energía en el ambiente (acuático) **que ocasionan u ocasionarán efectos deletéreos tales como daños a los recursos vivos y la salud humana, impedimento de actividades acuáticas incluida la pesca, disminución de la calidad de agua, reducción de actividades de recreación**

La diferencia es el efecto negativo

(Artículo 14 Convención de las Naciones Unidas sobre la Ley del Mar, 1982)



Capacidad de asimilación (CA)

Def. 1 Capacidad de un cuerpo de agua (lago, río, mar) para recibir desechos o materiales tóxicos sin sufrir efectos deletéreos y daños en la biota acuática, y en los humanos que consumen su agua

Def 2 Tasa máxima a la cual los ecosistemas pueden ajustar los ingresos de sustancias sin efectos adversos

(Segal 1998)

La CA es excedida si la tasa de ingreso de un poluente incrementa rápidamente o en tal magnitud que los procesos de remoción no son suficientes y la concentración del poluente aumenta a niveles que son negativos para el ecosistema



Tiempo de residencia

Tiempo que una sustancia permanece en un organismo, tejido o compartimento particular de un ecosistema (ej columna de agua, sedimento, atmósfera)

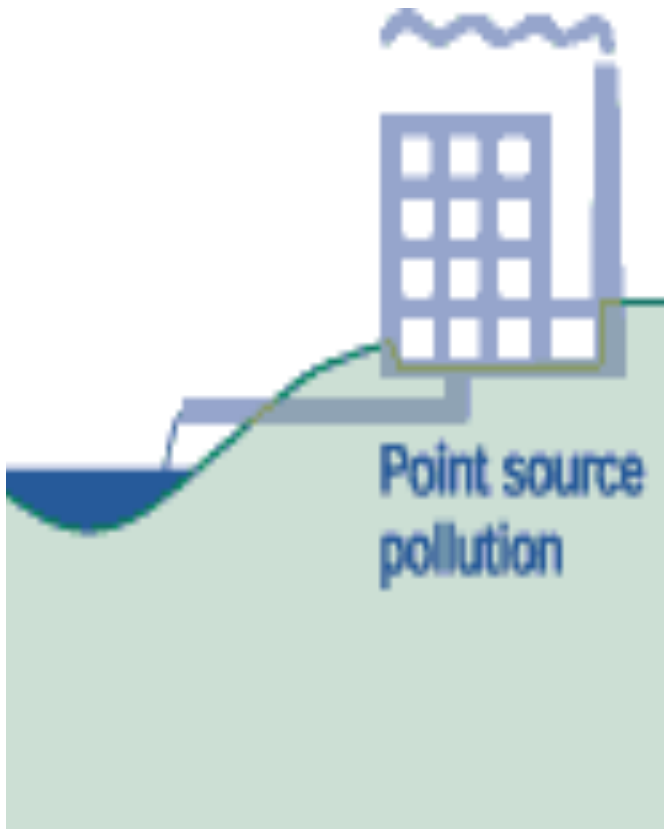
- Las sustancias son procesadas, reducidas y/ o alteradas por organismos y procesos químicos
- Cada sustancia tiene su tiempo de residencia, y sufre diferencialmente los procesos biológicos y químicos de descomposición y remoción
- Las características hidrográficas y morfológicas de los ambientes pueden condicionar el tiempo de residencia (ej. bahía vs océano abierto)

Fuentes y Vías:

formas de ingreso de los poluentes a los sistemas acuáticos

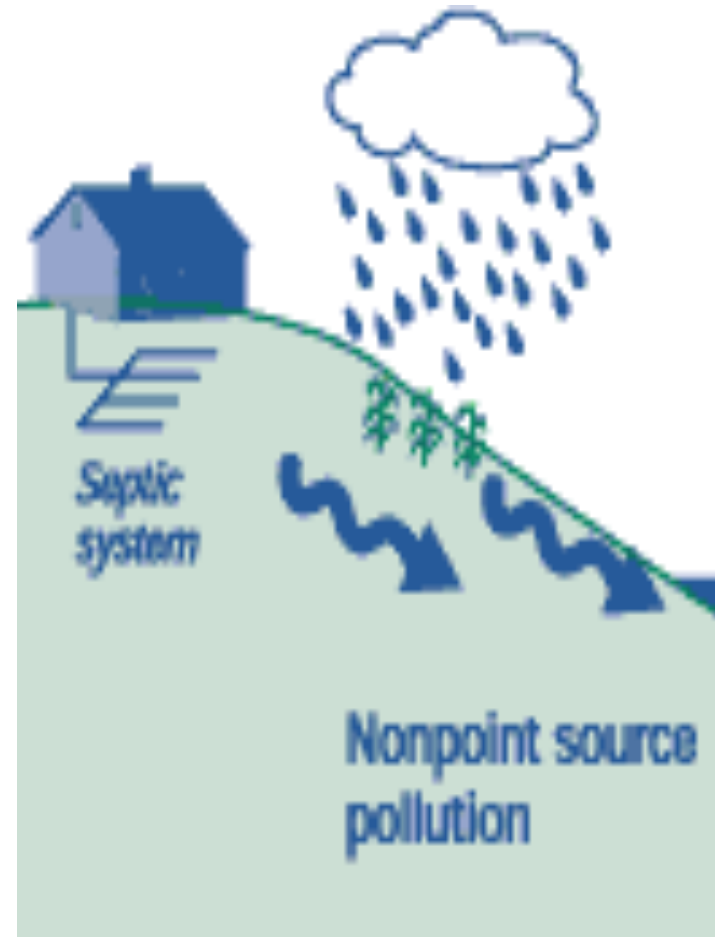
Discretas o puntuales

- son más fácilmente detectables
- es posible tomar una muestra
- es posible controlar su vertido



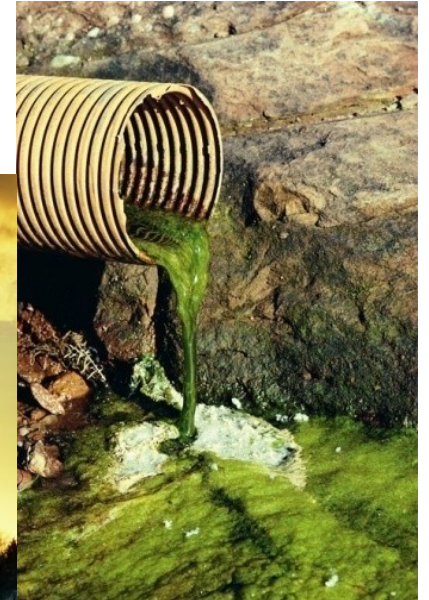
Difusas

- suma de diversas actividades y vertidos no es posible detectar directamente su emisión



Vías

- tuberías; desechos municipales e industriales; actividad agrícola
- Barcos
accidentes, aguas de lastre
- Basurales marinos
(o terrestres cercanos a amb. acuát)
- Dragado
- Extracción de petróleo, minerales
- Atmósfera
(combustión, aerosoles)

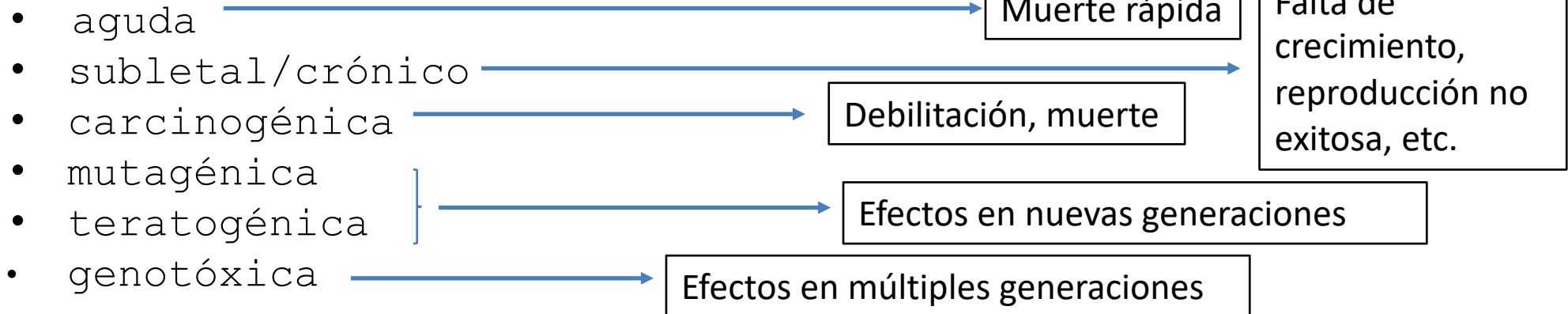




SUSTANCIAS o AGENTES TOXICOS

Tienen 1 o más de cuatro propiedades:

(1) TOXICIDAD



(2) BIOACUMULACIÓN/BIOMAGNIFICACION

- capacidad de entrar en la trama trófica

(3) PERSISTENCIA

- resistencia a la degradación "ambiental"

(4) VOLATILIDAD

- facilidad para evaporarse y ser transportada via atmósfera



Efectos sobre los organismos

Efectos subletales

Sustancias o procesos que no conducen a la muerte inmediata pero causan respuestas que conducen a la muerte en cierto tiempo, o previenen una reproducción exitosa:

estrés fisiológico

tumores

anormalidades en el desarrollo

otros

Ejemplos

- Erosión aletas y presencia de papilomas en peces
(deshechos urbanos, aceites, dióxido titanio)
- Daños a nivel intestinal e hígado y mal funcionamiento glándulas de sal en aves marinas (ingestión petróleo crudo)
- Deformidades del esqueleto en peces (PCBs, metales pesados)
- Deformidades en larvas de invertebrados (poliquetos)
(metales pesados)



Efectos sobre los organismos

Sinergismo y Antagonismo

Compuestos nocivos no suelen actuar en forma aislada sino que interactúan con otras sustancias

El efecto combinado puede ser:

-**sinérgico (sinergismo)**: incremento de la mortalidad por una sustancia en presencia de otra

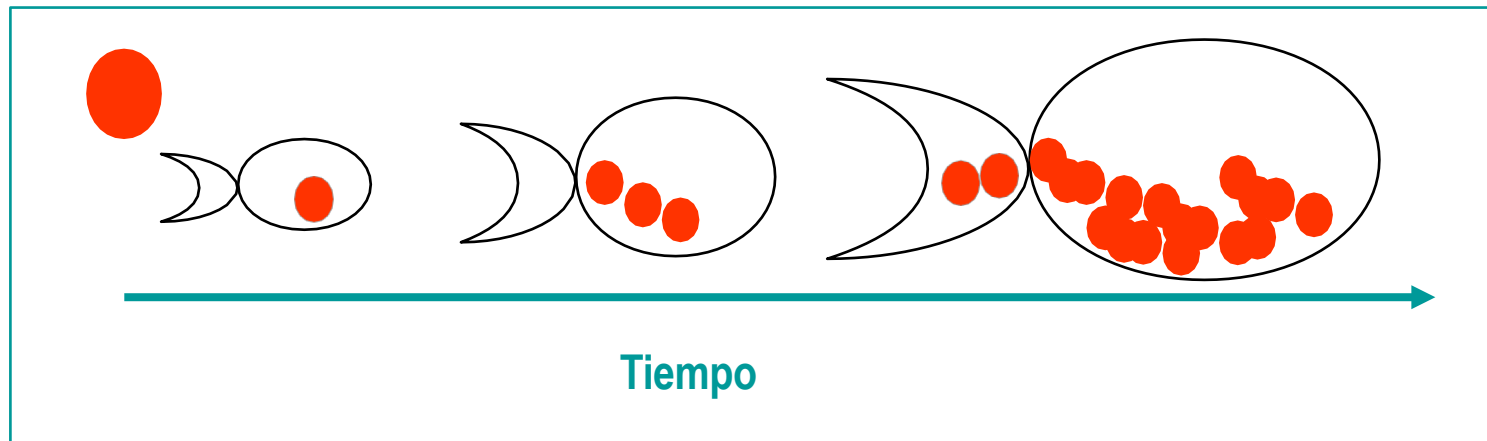
-**antagónico (antagonismo)**: disminución de la mortalidad causada por la presencia de otra sustancia

Vacíos legales respecto a efectos
sinérgicos/antagónicos



Bioacumulación

Acumulación de químicos en un organismo en forma pasiva (a partir del agua) o en forma activa (alimento) y retenido en sus tejidos o partes duras debido a la lipo-afinidad de esas sustancias y a su baja solubilidad en el medio líquido



Cantidad de un químico que se capta del medio externo por parte de un organismo vivo

Bioacumulación

depende del factor de bioconcentración (fB)

$$fB = C_{org} / C_w$$

C_{org} = concentración poluente en el organismo;

C_w = concentración poluente en el agua

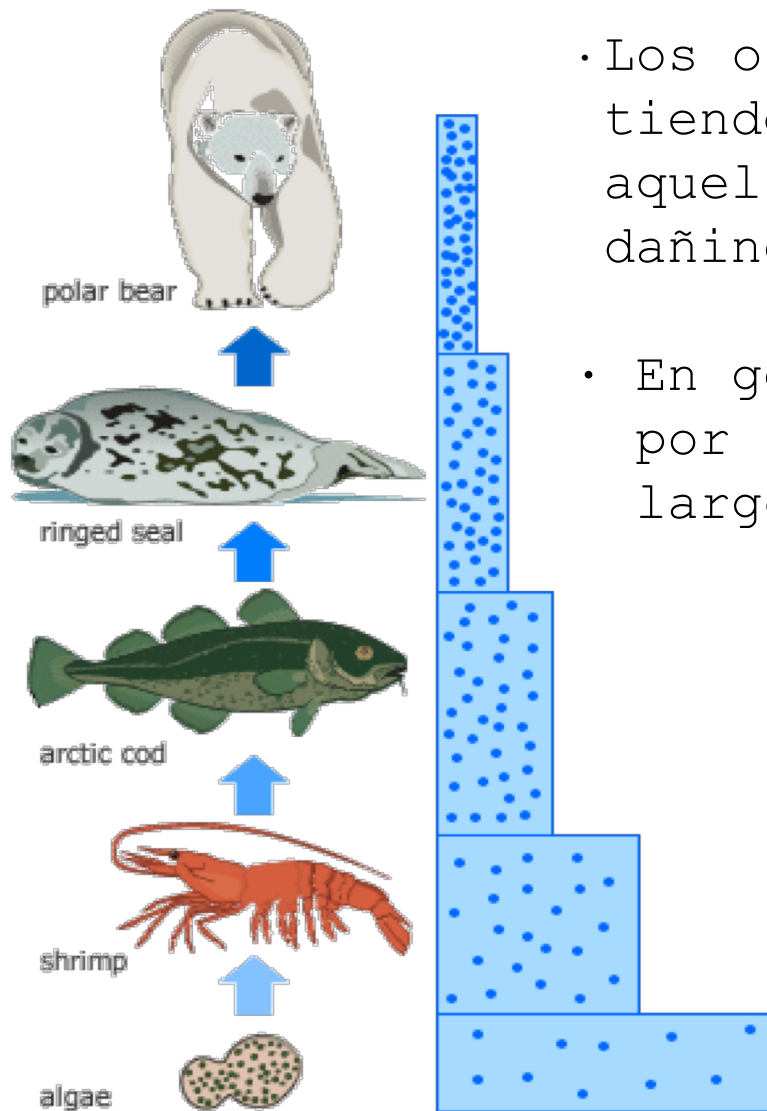
Un mismo compuesto puede presentar diferentes fB:

- naturaleza química del poluente
- tipo de organismo
- estado fisiológico del organismo
- temperatura del agua
- salinidad

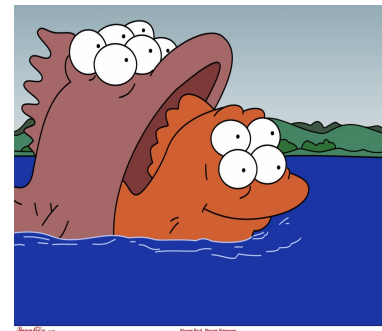


Biomagnificación

Medida de la captación de químicos que resulta de la ingesta de dieta y que se transfiere a lo largo de la trama trófica



- Los organismos tope (aves, mamíferos) tienden a almacenar sustancias tóxicas en aquellos tejidos donde su efecto sea menos dañino (grasa, partes duras, hígado)
- En general la excreción del tóxico es lenta por lo que puede llegar a acumularse a lo largo de la vida del organismo



Tipos de poluentes

Origen natural y biológico (*)

Desechos orgánicos
Nutrientes✓
Sedimentos
Hidrocarburos de petróleo
Metales traza
Radioactividad

Floraciones algales (*)
Especies invasoras (*)
Patógenos de humanos y
de animales domésticos (*)
Sobrepesca (*)
Acuicultura (*)

Origen físico

Termal
Ruido

Origen Artificial

Compuestos de
-alto peso molecular
(pesticidas, PCBs, PAHs)
-bajo peso molecular (freones)
-organometálicos
(pinturas *anti-fouling*)

Contaminantes emergentes:
Plásticos/ nanopartículas,
antibióticos, hormonas

Elementos radioactivos
Estructuras (muelles, diques)

Detritos / sedimentación

- Cambio en el uso de la tierra:
agricultura
construcción
desforestación
minería
- Tasa de movilización sedimentos ocurre 10 veces más rápido que la suma de todos los procesos naturales (Libes 2009):
18-20 x 10⁹ ton/año (natural)
120 x 10⁹ ton/año (antropogénico)
- 70% debido a agricultura;
ca. 30% construcción
- 21 ton sedimentos/persona/año



Detritos inorgánicos/ sedimentación

Fuentes

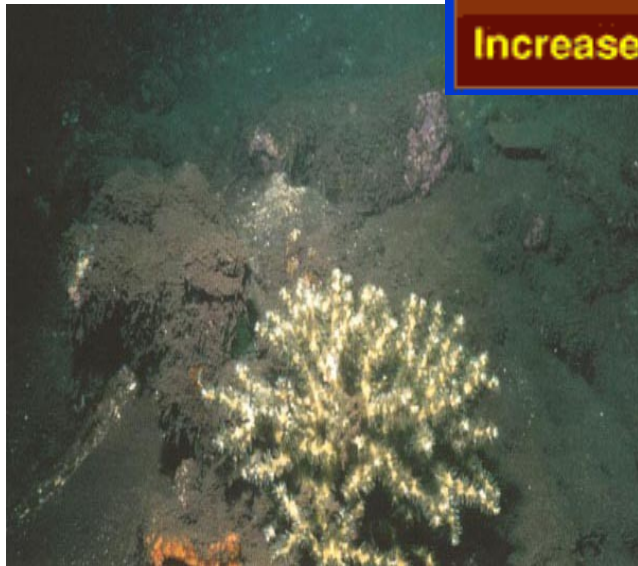
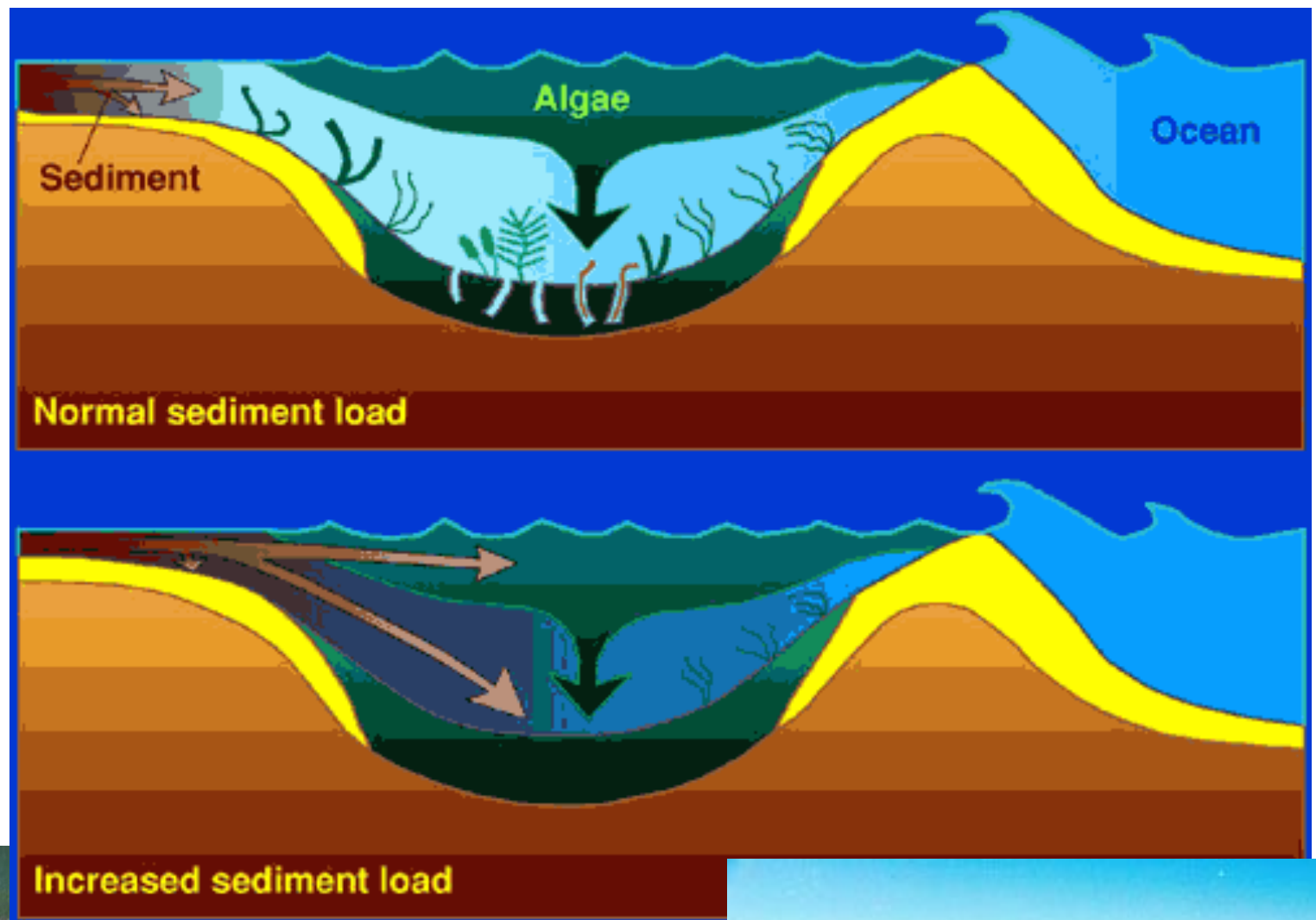
- agricultura
- desforestación
- minería (*dumping* y polvo)
- dragado lecho de ríos o costa
- represas
- incineración (cenizas)
- aguas urbanas
- desertificación (polvo)

Vías

- cursos agua
- atmósfera
- mecánico (traslado por barco o draga)



Turbidez





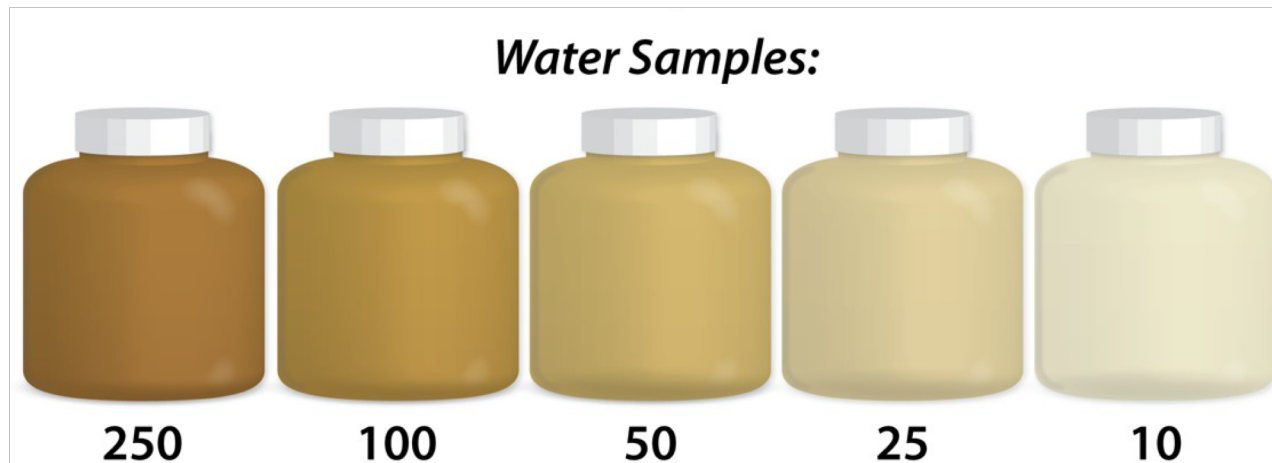
Turbidez

- Turbidez es la medida de partículas en suspensión (orgánicas e inorgánicas, plancton)
- Niveles de turbidez se perciben a partir de 5 NTU* (rangos 10 - 250 NTU)



*NTU = *nephelometric turbidity units*

- Medición: turbidímetro o nefelómetro: mide la *intensidad de la luz* dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua. Alternativa: disco de Secchi



Alteraciones en la tasa de sedimentación

Aumento (por uso intensivo de suelo y agricultura)

- asfixia bentos
- obstrucción branquias y sistemas de filtración de la biota
- turbidez del medio (inhibición de luz: efectos en crecimiento algas y macrófitas)
- inhibición desove en peces (ríos con grava - de deshielo)
- reducción visibilidad en predadores visuales
- deterioro hábitat (arrecifes y lechos de macrófitas)
- adsorción de elementos o compuestos orgánicos tóxicos
- aumento concentración contaminantes

Disminución en zona costera (por efecto represas: trampas sedimentos)

- Pérdida de hábitat, erosión costa, playas y marismas

Metales traza (elementos traza)

- Elementos químicos cuya concentración en agua es $< 100 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$
- Incluye metales y metaloides
- Algunos son esenciales y denominados micronutrientes (ej hierro)
- Se incorporan a partículas (vivas o no) que tienden a sedimentar y ser secuestradas en los sedimentos

Metales pesados

Elementos que no se biodegradan

- **Función**

- pigmentos respiratorios (hemoglobina, hemocianina)
- enzimas
- función estructural (mandíbulas)
- defensa (palatabilidad)

- **Fuentes**

- horadación de rocas (Al)
- actividad volcánica (Hg)
- actividad industrial (Pb, Hg)
- combustibles (Pb)

- **Vías**

atmósfera
escorrentía
efluentes



Metales livianos: no tóxicos (Na, K, Ca)

Metales de transición: esenciales a bajas concentraciones, tóxicos a altas conc. (Fe, Cu, Co, Mn)

Metaloides tóxicos: (Hg, Pb, Sn, Se, Ar)

Fuentes y vías de elementos traza al océano

(1) vía eólica:

Quema combustible (autos y termoeléctricas a base de carbón que lo transforma en gas

(2) minería: exposición de la roca a atmósfera y agua

(3) enterramiento de desechos en el mar

(4) otros:

Explosiones nucleares, deterioro estructuras metálicas (plataformas Petroleras), pinturas anti-fouling

Metales más afectados:

Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Sn, Ni

Metales pesados

Tienen altos factores de enriquecimiento y se bioacumulan y biomagnifican

Daños

- (1) inducción tolerancia/resistencia
- (2) inhibición crecimiento
- (3) desarrollo anómalo
- (4) fallas en la reproducción
- (5) alteración tasas eclosión
- (6) alteraciones neurológicas
- (7) interferencia procesos metabólicos
- (8) inmuno depresores

Especies bentónicas son bioindicadoras o centinelas

Metales pesados

Efectos

Fitoplancton: alteran permeabilidad celular
inhiben división celular
cambios forma celular

Peces: Malformaciones en esqueleto

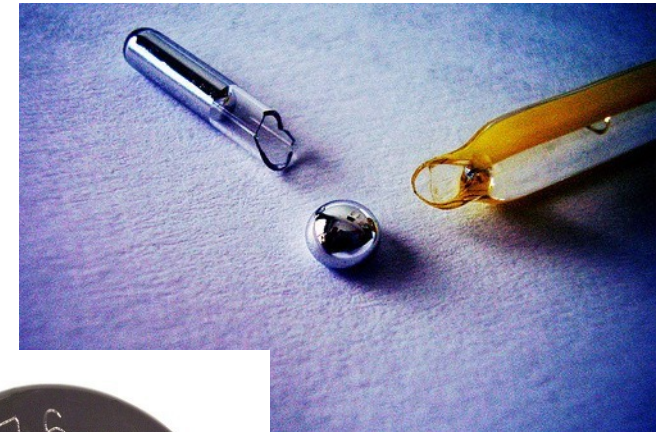
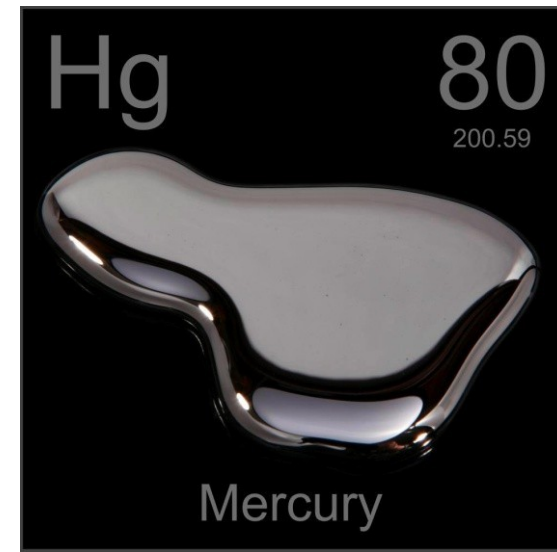
Mamíferos marinos: disminución del estado nutricional
Patología pulmonar

Humanos: Trastornos neurológicos

Mercurio

• Fuentes

- erosión de rocas (N)
- volcanes, fuentes hidrotermales (N)
- quema de productos fósiles
- minería (oro)
- incineración desechos municipales
- procesos industriales (curtiembres, cloro)



Mercurio

• Vías

- atmósfera
- escorrentía
- aguas servidas

- Muy volátil
- transformaciones biológicas (biometilaciones)
- tóxico a muy bajos niveles
- baja tasa eliminación
- bioacumula y biomagnifica
- neurotóxico

humanos y vertebrados: entumecimiento extremidades, fallas en visión periférica, coordinación, habla y escucha, perturbaciones mentales, convulsiones y retardo en bebés (vía materna)



Alicia en el país de las maravillas y el sombrero loco

Forma inorgánica: Hg elemental (Hg^0)

Forma iónica: Hg^+ , Hg^{++} altamente reactivas con materia orgánica

Formas orgánicas:

Mono metil mercurio (MMHg ; CH_3Hg^+)

Dimetil mercurio (DMHg ; $\text{CH}_3\text{Hg}^{++}$)

Forma gaseosa, soluto, particulada

Sufre oxidación, reducción y biometilaciones

El ciclo del Hg es complejo y sujeto a una amplia gama de reacciones químicas

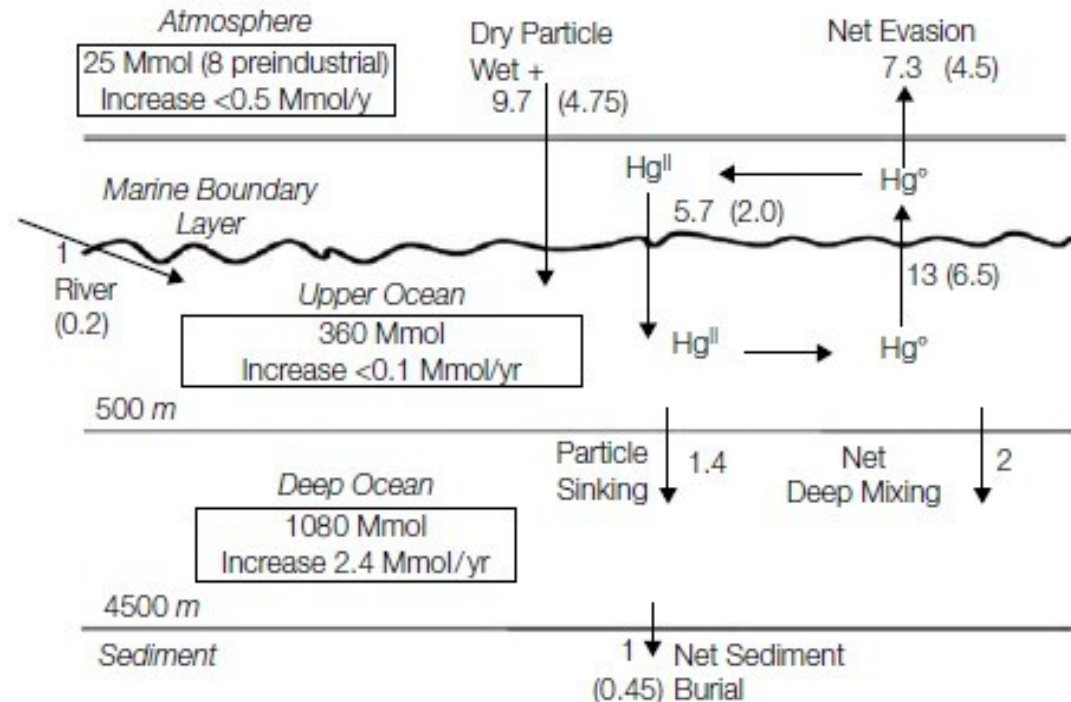
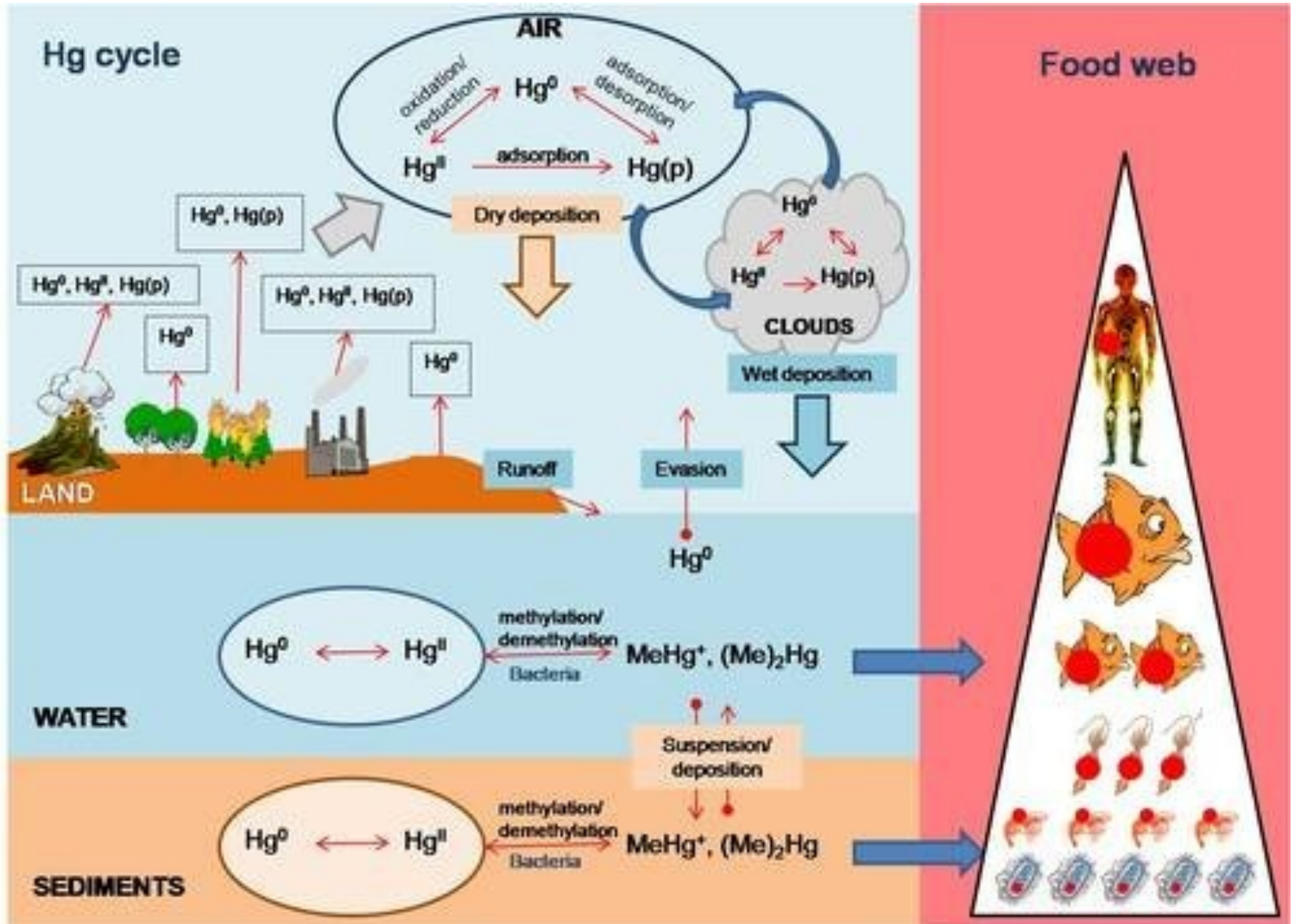


FIGURE 28.27

Marine mercury cycle. All fluxes are in units of Mmol/y. Preindustrial fluxes are in parentheses. The marine boundary layer is the lower part of the troposphere in which mercury transformations associated with the air-sea interface occur. Source: After Mason, R. P., and G.-R. Sheu (2002). *Global Biogeochemical Cycles* 16, GB001440.

Ciclo mercurio: especiación y ciclado



Metilación del Hg y biomagnificación: caso Minamata (Japón)

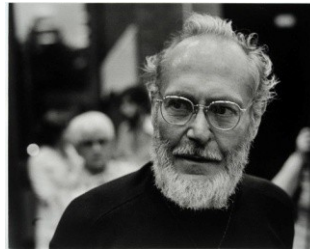
Industria Chisso



- 1932-1968: vertido de 80 ton Hg bahía
- 1953-1965: > 1000 fallecidos
- Malformaciones nacimiento y muerte, trastornos mentales
- 2001: 2955 casos enfermedad Minamata
- 1968 cambio regulación vertidos
- 1995 indemnización a las víctimas



Efluentes hacia bahía Minamata



W.E Smith – 1971
fotógrafo

Tomoko en su baño



Mercurio en lagos

Suecia

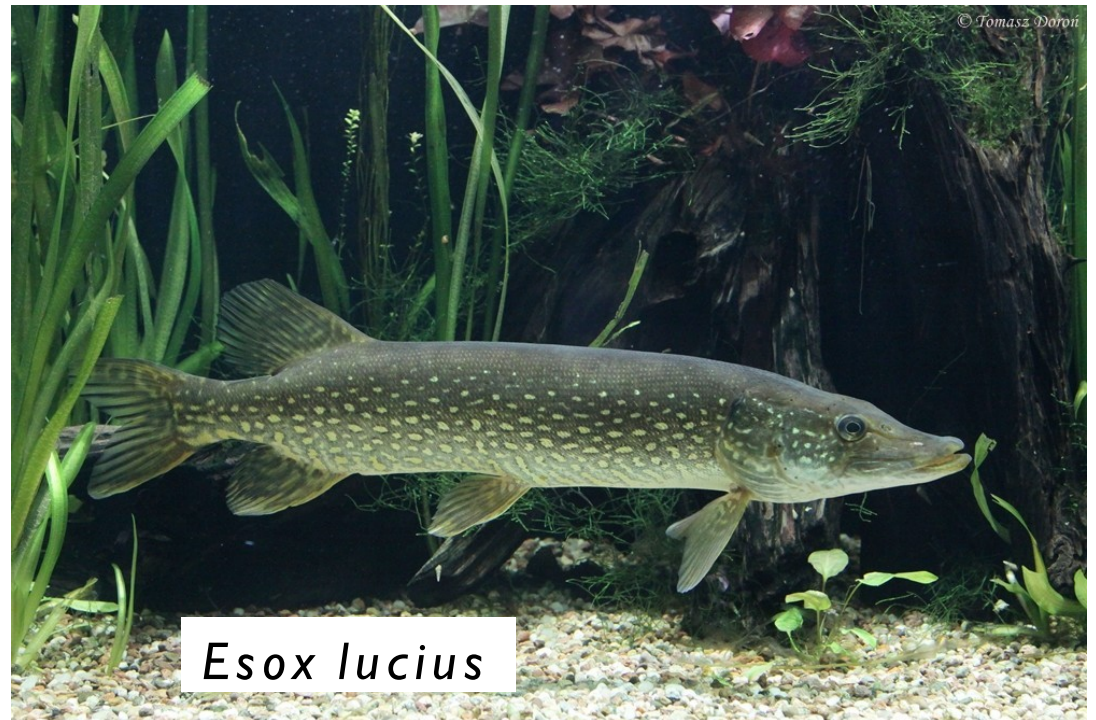
40.000 lagos con Hg > 0.5 mg kg⁻¹ en peces

10.000 lagos con Hg > 1 mg kg⁻¹ en peces

(valores naturales = 0.05 – 0.3 mg kg⁻¹)

N. América

peces lagos con > 1.5 mg kg⁻¹



Factores bioacumulación del Hg

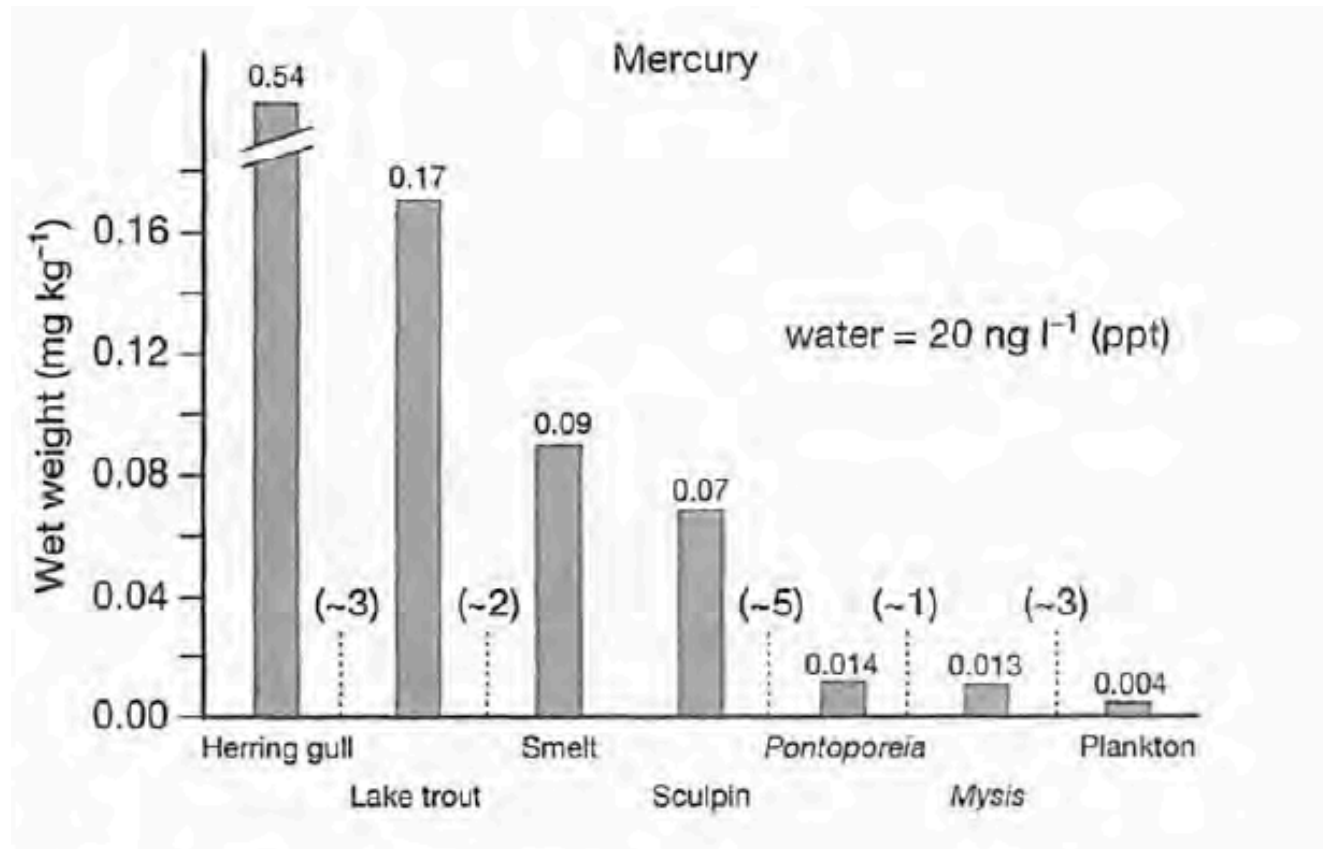


Figure 28-12 Bioaccumulation factors (BAF) of 27,000 for mercury represent the contaminant increase from water (including colloids) to herring gulls (eggs) at the top of the food web. Vertical dashed lines separate the presumed trophic levels. The bioaccumulation factor (BAF) represents the concentration ratio between predator and prey. Approximate biomagnification factors (BMF) between presumed trophic levels are presented in brackets. (Modified from Anon. 1991.)

Hg - Río de la Plata

Los afluentes de la Bahía Samborombón presentan bajas concentraciones de metales pesados y compuestos orgánicos (plaguicidas organoclorados, PCBs e hidrocarburos aromáticos) y bacterias coliformes, excepto aguas arriba en la Ría de San Clemente, donde se observan niveles elevados de PCBs. Con respecto al Frente Marítimo, se observan niveles elevados de mercurio a la altura del Puerto de Mar del Plata y el Río Quequén Grande y altos niveles de bacterias coliformes a la altura del emisario de Mar del Plata y, en menor medida, en la desembocadura del Río Quequén Grande.

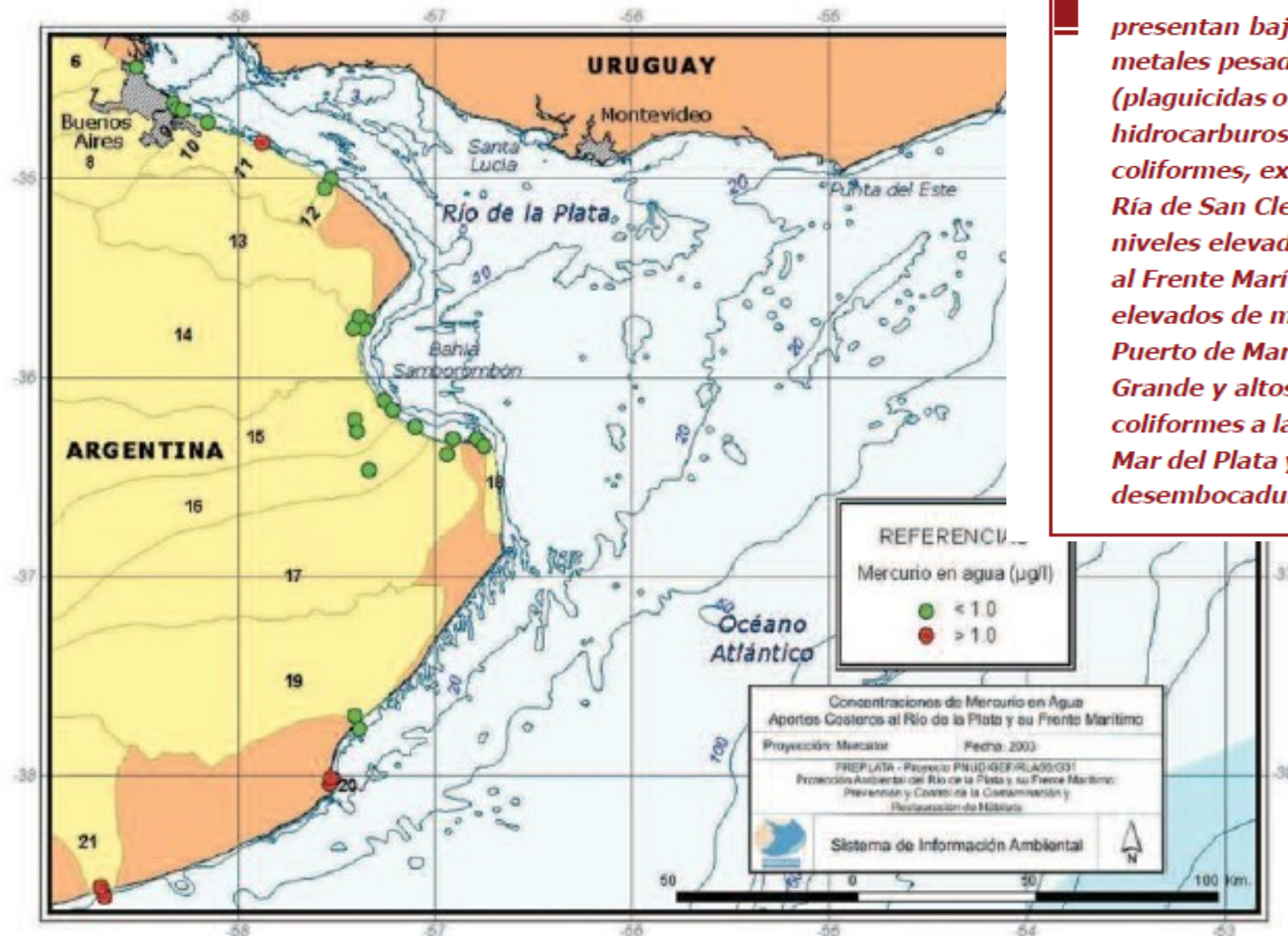


Figura 2.22. Aportes costeros, margen argentina. Concentraciones de mercurio y plomo observadas en muestras de agua correspondientes a afluentes de la franja costera del Río de la Plata y su Frente Marítimo. ■ y ■ concentraciones menores y mayores al nivel guía (NG) de calidad de agua para la protección de la biota (CCME, 1999; MWLAP, 1998). Para mercurio el color verde significa menor al límite de detección analítico. Plomo: NG para ambientes fluvial y fluviomarino/marino 1 y 2 $\mu\text{g/l}$, respectivamente. Por nomenclatura de los tributarios y descargas ver leyenda de la figura 2.21.

Fuente: Pereyra et al. 2003, FCS 1997, PSI 2000, SPA 2001,

Freplata 2005

Se observa que los sedimentos correspondientes a los afluentes de la Bahía Samborombón se encuentran entre levemente y muy contaminados con mercurio y, en menor medida, con plomo (Fig. 2.27). Con respecto a los sedimentos del Frente Marítimo, se observan concentraciones elevadas de plomo a la altura del Puerto de Mar del Plata (94 $\mu\text{g/g}$) (Pereyra et al. 2003), observándose bajas concentraciones para el resto de los metales (Figs. 2.27 y 2.28).

Los peces (pejerrey, lisa y corvina rubia) capturados en el Litoral Costero Norte del Río de la Plata, dentro de la zona de influencia del área Metropolitana de Montevideo, presentan concentraciones de mercurio inferiores a los niveles máximos para tejido comestible (1 mg/kg) (Viana 2001) permitidos por las resoluciones del MERCOSUR (Res N° 102//94).

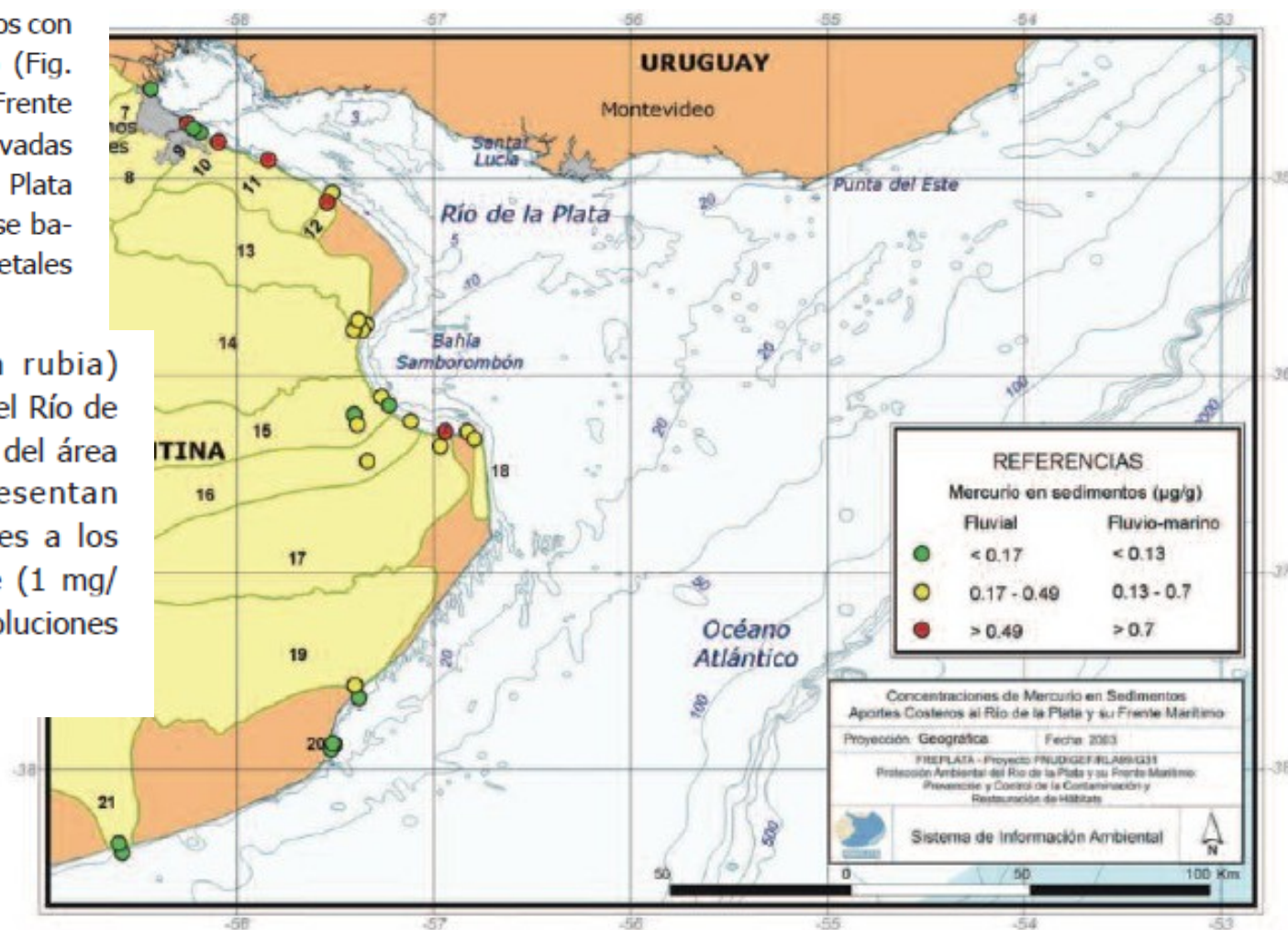


Figura 2.27. Aportes costeros, margen argentina. Concentraciones de plomo y mercurio observadas en sedimentos superficiales correspondientes a afluentes de la Franja Costera del Río de la Plata y su Frente Marítimo.

■ Concentraciones menores al nivel guía (NG) para protección de la biota, ■ concentraciones mayores al NG y menores al nivel de efecto probable (NEP) para protección de la biota y ■ concentraciones mayores al NEP (CCME, 1999). Por nomenclatura de los tributarios y descargas ver leyenda de la figura 2.21.

Fuente: FCS 1997, Pereyra et al. 2003, Frías y Janiot 2000, SPA 2001, Municipalidad de Berazategui 2001.

Mercurio en peces y niveles de referencia para consumo humano

Dosis referencia diaria (Estados Unidos)

US - EPA 0.1 ug Hg/kg peso húmedo

Dosis referencia semanal (Estados Unidos)

US-EPA: si ppm Hg en carne pez = consumo 1.5 onzas de pez x semana

US-FDA: si 1ppm Hg en carne pez = consumo 7 onzas pez x semana

Los depredadores topos acumulan niveles más altos de Hg

Table 28.11 Total Mercury Concentrations in Marine Fish (mg/kg)^a Aggregated by Geographic Region.

Species	FDA		Imports		Atlantic		Pacific	
	(mean ± SD)	No. ^b	(mean ± SD)	No.	(mean ± SD)	No.	(mean ± SD)	No.
Shark	0.99 ± 0.63	351	0.99 ± 0.63	351	0.75 ± 0.70	585	0.80 ± 0.37	35
Swordfish	0.98 ± 0.51	618	1.03 ± 0.54	689	0.98 ± 0.51	618	0.98 ± 0.51	618
Tuna, fresh and frozen	0.38	131	0.48 ± 0.24	422	0.28 ± 0.12	496	0.24 ± 0.10	555

Whale meat for sale in Korean and Japanese markets

North Pacific minke whale	0.01– 0.54	53
Cuvier's beaked whale	0.43	1
Harbour porpoise	0.42– 0.54	15
Finless porpoise	0.11– 1.81	32
Common dolphin	0.44– 1.89	21
Pacific white-side dolphin	1.04– 1.61	4
Risso's dolphin	1.85	18
Blainville's beaked whale	1.71–9.21	2
Stejneger's beaked whale	2.01–3.30	1
False killer whale	1.39–81.0	13
Bottle-nose Dolphin	0.59– 98.9	40
Killer Whale	1.06–13.3	7

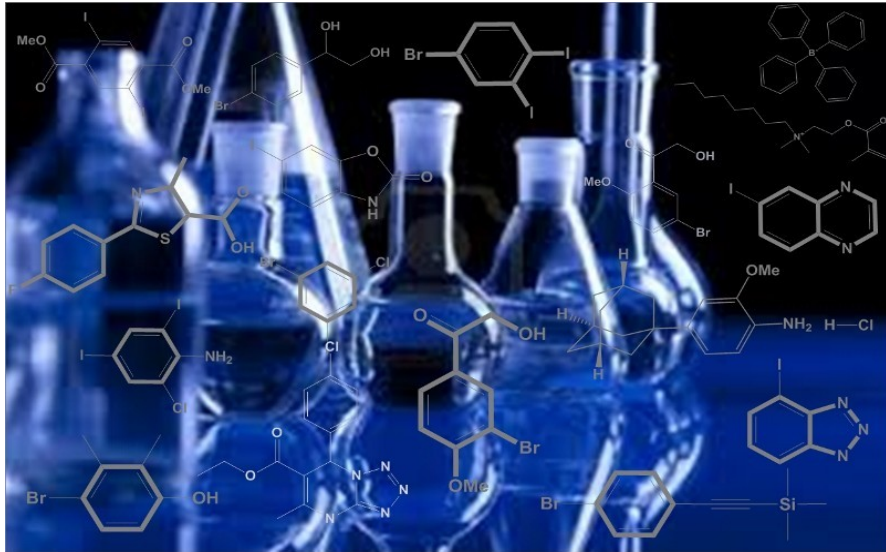
^aWet weight. ^bNumber of samples analyzed.

Values in bold exceed the USEPA's safety threshold of 0.3ppm.

NA = not analyzed

ND = not detectable

Source: After (upper table) Sunderland, E. M. (2007). Environmental Health Perspectives 115, 235–242. Whale data from Endo, T., et al. (2007). Marine Pollution Bulletin 54, 669–677.



Compuestos orgánicos sintéticos

- se producen a una tasa = 1000/año
- actualmente existen 70.000
(50.000 producidos por la ind. Química)

POLUENTES ORGANICOS PERSISTENTES

PESTICIDAS/ HERBICIDAS

POLICLORO BENZENOS PCBs

BIFENILOS

DIBENZODIOXINAS

DIBENZOFURANOS

COMP.ORGÁNICOS VOLÁTILES

PINTURAS ORGANOMETÁLICAS

BASURA

Compuestos orgánicos sintéticos

Fuentes

actividad agrícola y forestal
industria elementos eléctricos y pinturas
industria de celulosa
industria química
quema de combustibles y residuos
aerosoles

Vías

atmósfera
escorrentía
filtraciones subterráneas

Picogramos/l (10^{-12} g L⁻¹)

Partes por trillón (ppt)



Compuestos orgánicos sintéticos

Poluentes Orgánicos Persistentes (POPs)

Poluentes orgánicos cuya vida media en agua o sedimento es mayor a 8 semanas (su concentración decae a menos de la mitad durante ese período)

- altamente tóxicos
- baja solubilidad en agua
- alto factor de bioacumulación
- bajas tasas de degradación (alta recalcitrancia)

ESTRUCTURA ↔ FUNCIÓN ↔ TOXICIDAD

POPs

Naciones Unidas 2001:

12 altamente peligrosos clasificados en 3 grupos:

1- pesticidas/herbicidas

(aldrin, dieldrin, endrin, clordano, DDT, Heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafenos)

N-(fosfometil)-glicina (glifosato) en 2015:
considerado categoría Grupo 1: cancerígeno (IARC)
y categoría Grupo 2: probablemente cancerígeno (OMS)

2 químicos industriales

(hexaclorobenceno, policlorinados bifenilos-PCBs)

3 desechos por procesos industriales

(dioxinas, furanos)

Otros:

- clorinados y lindano; clordanos y endosulfán;
- organometálicos; éteres de difenilo polibromados (PBD)
- Hexabromocyclodecanos (HBC), Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH),
- compuestos orgánicos volátiles de bajo peso molecular (freones)

Pesticidas y herbicidas

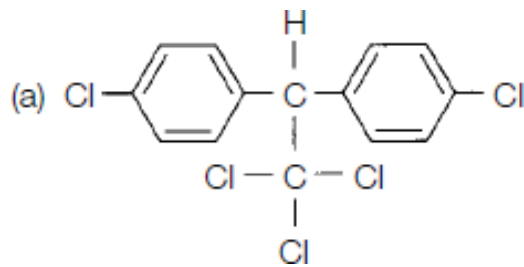
Presentan anillos de C insaturados y halides, o puentes de P con grupos sulfuros unidos a compuestos orgánicos

Son efectivos como biocidas debido a:

(1) no son especie-específicos (matan un amplio espectro de insectos)

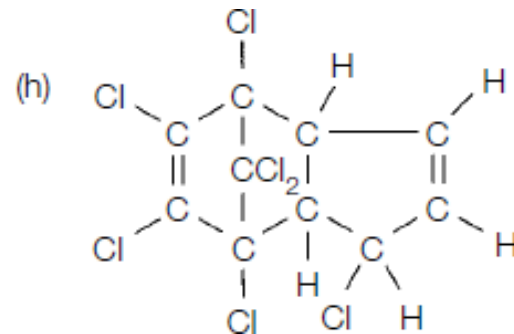
(2) son bastante estables en el ambiente (se degradan lentamente)

Pero también son tóxicos para otras especies...

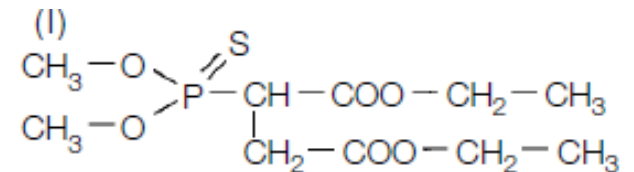


DDT

dichlorodiphenyltrichloroethane



hexacloro



malation

DDT. Usado en la agricultura desde los '50.
Discontinuado por la EPA desde 1972
2004 Convención de Estocolmo. Prohibición global

blitzes bugs!



PESTROY DDT
TRADE MARK REG. U. S. PAT. OFF.



KILLS: ROACHES, BEDBUGS,
MOTHS, FLEAS, LICE,
SILVERFISH, GNATS, TICKS,
WASPS, CRICKETS, ANTS, MANY
OTHER INSECTS.

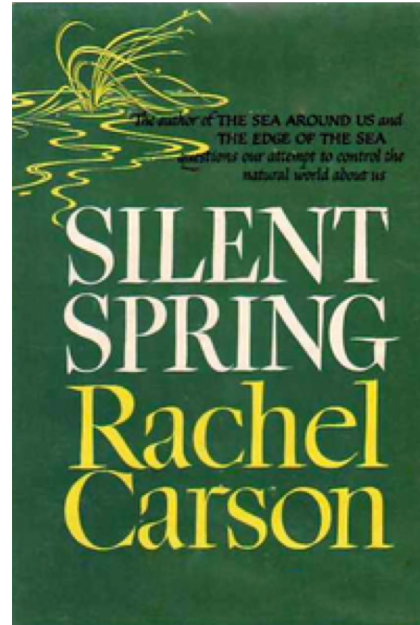
LASTS FOR MONTHS!

69¢ PINT **39¢** 3 OZ. **SAFE! SURE!**

PRODUCTS OF *SHERWIN-WILLIAMS RESEARCH*



Historia Ambiental Moderna



- 1962 Rachel Carson. "La Primavera Silenciosa" ("*Silent Spring*")
- Advierte al público sobre los efectos de químicos tóxicos para los humanos y otras especies. Inicio del movimiento ambientalista.

Uso global de pesticidas

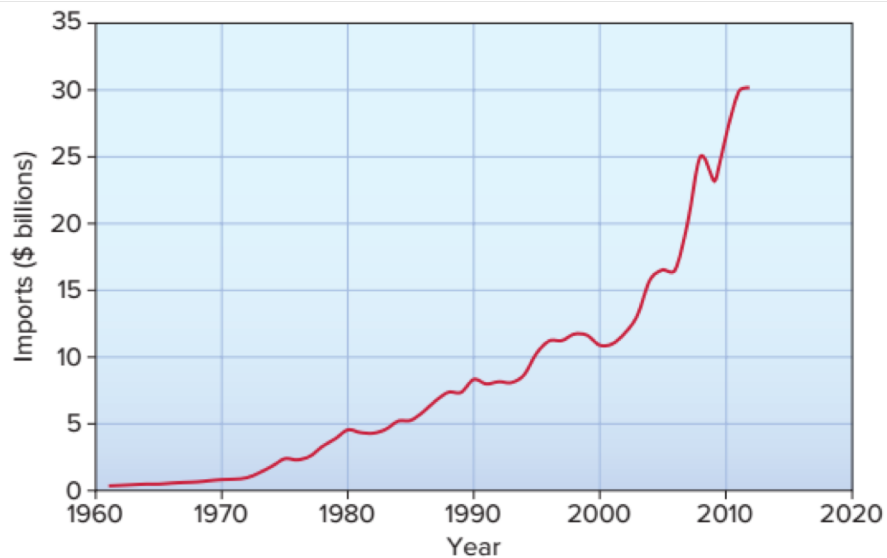


FIGURE 10.18 Value of global trade in pesticides (imports).

Source: Data from the UN Food and Agriculture Organization, 2012

Tipos pesticidas USA

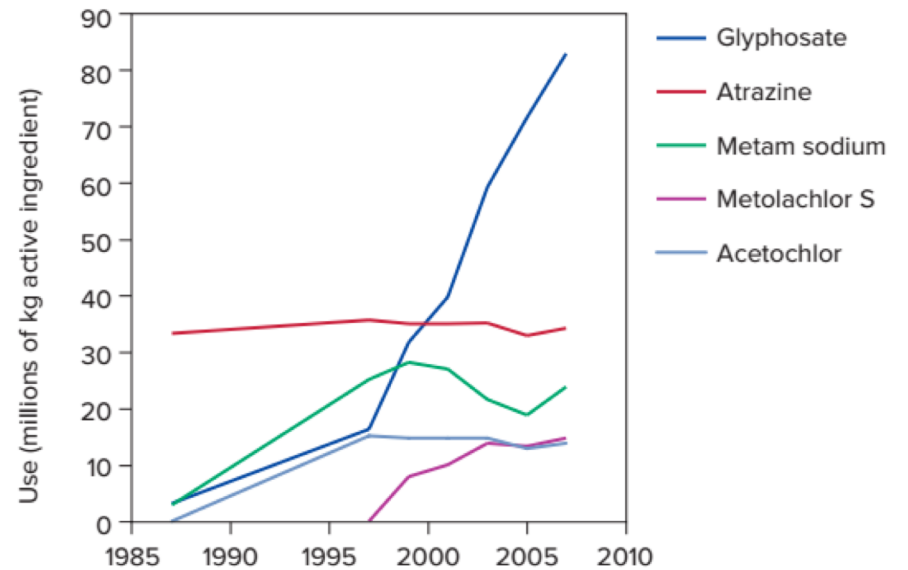


FIGURE 10.19 Usage of the top five pesticides in the United States.

All are herbicides applied to soy, corn, or wheat, or to lawns, except metam sodium, a soil fumigant used mainly on ground crops such as carrots, potatoes, peppers, and strawberries.

Source: USDA, 2009

Poluentes Orgánicos Persistentes (POPs): efectos

• MAMÍFEROS, AVES E INVERTEBRADOS ACUÁTICOS

- depresión sistema inmune
- discapacidad reproducción
- lesiones glándula adrenal
- cáncer
- alteraciones desarrollo óseo y ontogénico
- disrupciones endocrinas:

Def de disruptor endócrino (US-EPA) *Sustancia química exógena o mezcla que altera la estructura o función del sistema endócrino y causa efectos adversos a nivel del organismo, su progenie, población o subpoblaciones*

- disminución espesor cáscara huevos (aves)
- imposex (caracteres masculinos en hembras, infertilidad) (moluscos)*
- desordenes reproductivos (focas)
- hermafroditismo (peces, reptiles, mamíferos)

* Tributyl-Estaño (tributyltin; TBT) Efectos a niveles 1-2 ng/L, y esterilización completa a concentraciones > 3-5 ng/L.

PLANCTON

- Cambios en la permeabilidad de membrana (fitoplancton)

- Ruptura cloroplastos
- Inhibición fotosíntesis
- Reducción hormonas esteroides y reproducción en cladócero
Daphnia magna

• HUMANOS

- incidencia cáncer,
- desordenes en sistema reproductivo masculino:
disminución esperma, criptorquidia, hipospadias
- Malformaciones embrionarias

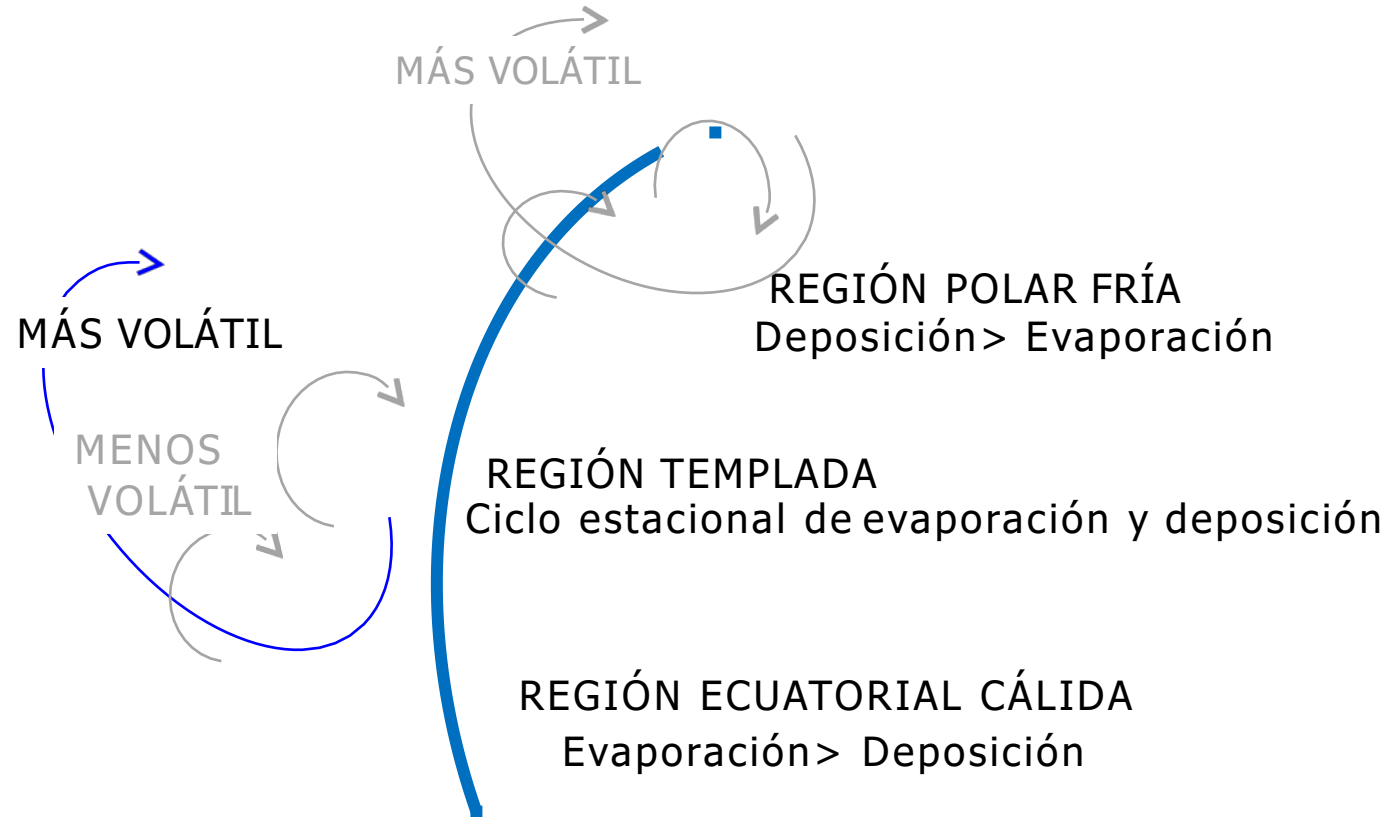
Table 28.13 Chemicals in Common Use Known to Have Endocrine-Disrupting Effects.

Herbicides			
2,4-D	Alachlor	Atrazine	Nitrofen
2,4,5-T	Amitrole	Metribuzine	Trifluralin
Fungicides			
Benomyl	Mancozeb	Tributyltin	Ziram
Hexachlorobenzene	Metiram-complex	Zineb	
Insecticides			
α -HCH	DDT (metabolites)	Methomyl	Parathion
Carbaryl	Endosulfan	Methoxychlor	Synthetic pyrethroids
Chlordane	Heptochlor	Mirex	Toxaphene
Docofol	Lindane	Oxychlordane	Transnonachlor
Dieldrin			
Nematocides			
Aldicarb	DBCP		
Industrial chemicals			
Cadmium	Mercury	Pentachlorophenols	Phthalates
Dioxin	Polybrominated biphenyls	Penta- to Nonylphenols	Styrenes
Lead	Polychlorinated biphenyls		

Source: From Colborn, T., et al. (1993). *Environmental Health Perspectives* 101, 378–384.

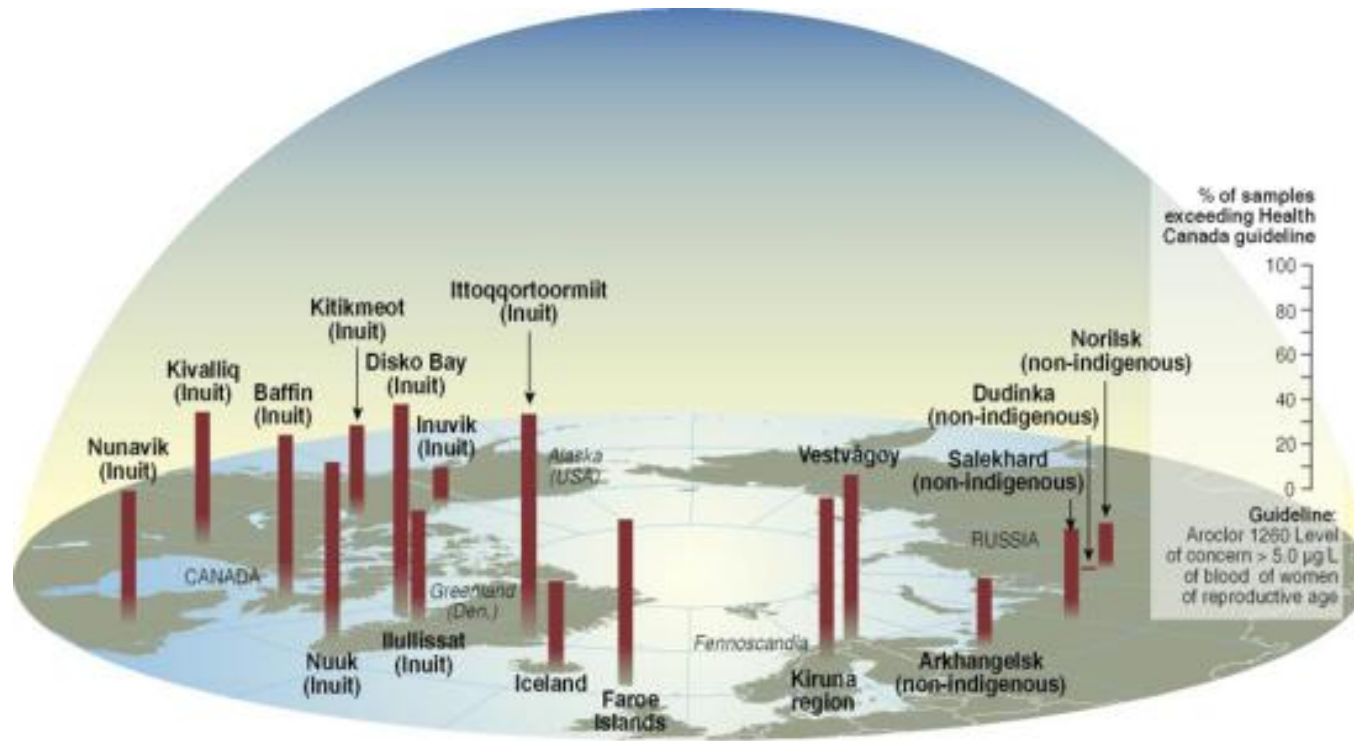


Efecto destilación global (“saltamonte” o “grasshopper”)



compuestos semivolátiles (e.g. hidrocarburos halogenados):

- migración hacia latitudes altas
 - 1 volatilización desde tierra en períodos cálidos
 - 2 transporte atmosférico
 - 3 condensación en latitudes altas
 - 4 regreso a la tierra
- mayoría son lipofílicos: mayor bioacumulación en animales con más grasa (polares)



Source: Arctic monitoring and Assessment Programme (AMAP), 2003. AMAP Assessment 2002: Human Health in the Arctic.

Poblaciones indígenas en el Artico tiene concentraciones de PCBs y pesticidas particularmente altas.

En Groenlandia el 100% de la población tiene concentración en sangre que exceden los niveles mínimos y el 30 % tienen concentraciones para las cuales existe la necesidad de un cambio de dieta.

Table 28.12 Concentration Ranges of Some Organic Contaminants in Marine Organisms (ng/g wet weight).

Organisms	Total DDT	Total PCB	Total PAH	Region	Reference ^a
Edible clams	0.6–3.4	1.6–15.4	2.1–24.5	Europe	Binelli and Provini (2003)
Crustacean (crabs, shrimp)	18–24	6.1–14	98–180	Kara Sea	Sericano et al. (2001)
Deep sea fish (muscle)	7.4–12.6	13.8–24.0	0.2–0.6	Britain	Sole et al. (2001)
Seabird (herring gull)	0.2–18.8	0.4–340	0–333	Arctic	Shore et al. (1999)
Ringed seal blubber	34.8–904	501–6010	65.8–140.7	Northern Alaska	Kucklick et al. (2002) and Holsbeek et al. (1999)
Humpback dolphin blubber	9111–59,542	69–19,979	2762–3275	South China	Leung et al. (2005)

^aFor references, see: Sarkar A., et al. (2006) *Ecotoxicology* 15, 333–340.

Note that the EU minimal risk level (MRL) for chronic exposure to ingested PCB is 20 ng/kg per day. Thus, a 30-kg person should eat no more than about an ounce per day of seafood with PCB concentrations greater than 20 ng/g wet weight. The MRL for DDT is 500 ng/kg/d.

POP: pesticidas y herbicidas – Esteros de Farrapos, Uruguay

Impactos plaguicidas utilizados en soja y forestación – Mariana Ríos (Maestría Cs. Ambientales)

forestación



cultivos soja



Endosulfán
Clorpirifós
 λ -Cialotrina
Fipronil
Cipermetrina
Glifosato

* Peces
Abejas
Suelo

POP: pesticidas y herbicidas – Esteros de Farrapos, Uruguay

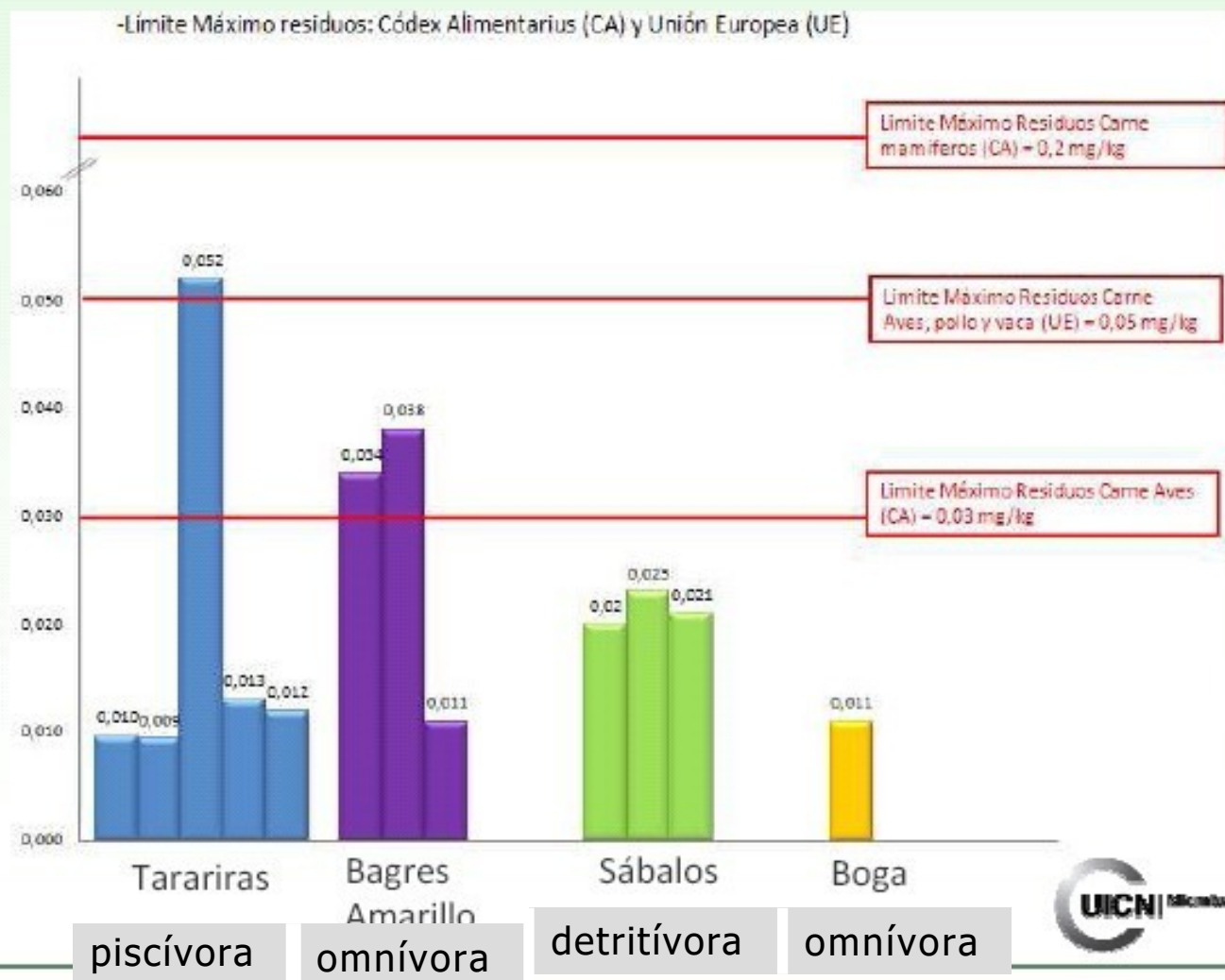
Análisis químicos de plaguicidas

- 8 especies: Tararira, Bagre Amarillo, Bagre Picudo, Surubí, Patí, Sábalo, Boga, Dorado
- 30 individuos (6 T, 3 BA, 3 BP, 3 Su, 3 Pa, 6 Sa, 3 B, 3 D)
- 61 compuestos analizados en músculo de pez

Endosulfán en:

- 5 de las 6 Tarariras
- 3 Bagres amarillo
- 3 Sábalos
- 1 de las 3 Bogas

Niveles de Endosulfán
(mg/kg)



POP: pesticidas y herbicidas – Esteros de Farrapos, Uruguay

Mortandades masivas de peces

-Mortandades masivas en el Río Uruguay y Río Negro, cañadas y humedales afluentes.

- **Al menos 7 casos de mortandades de peces solo en el departamento de Río Negro, desde febrero a julio de 2010.**

- Costas de Bellaco (8 km aguas arriba del sitio RAMSAR): contacto productor y coordinación de colecta de **Sábalos juveniles.**

-APPLICA: **Endosulfán**, niveles entre 0,418 - 1,81 mg/kg músculo.

- Otros casos: **coordinación pescadores-VS-IMRN-DINARA**



Pesticidas en peces del Uruguay

Science of the Total Environment 631–632 (2018) 169–179

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

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

Occurrence of pesticide residues in fish from south American rainfed agroecosystems

Federico Ernst^a, Beatriz Alonso^b, Marcos Colazzo^b, Lucía Pareja^b, Verónica Cesio^a, Alfredo Pereira^c, Alejandro Márquez^{c,e}, Eugenia Errico^c, Angel Manuel Segura^d, Horacio Heinzen^{a,b}, Andrés Pérez-Parada^{a,c,f}

^a Grupo de Análisis de Compuestos Traza –GACT, Facultad de Química, Universidad de la República, General Flores 2124, CP 11800, Montevideo, Uruguay
^b Palo Agroalimentario y Agroindustrial, Departamento de Química del Líquido, CINER Líquido Norte, Universidad de la República, Ruta 3 Km 302, Páguas, Uruguay
^c Dirección Nacional de Recursos Acuáticos – DINARA, Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca (MIGAP), Constituyente 1497, CP 11200, Montevideo, Uruguay
^d Modelación y Análisis de Recursos Naturales – MAREN, Centro Universitario Regional del Este (CURE), Universidad de la República, Ruta 9 y Ruta 15, CP 27000, Rocha, Uruguay
^e Unidad de Microscopía Electrónica de Barrido, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Igual 4225, CP 11400, Montevideo, Uruguay
^f Departamento de Desarrollo Tecnológico – DDT, Centro Universitario Regional del Este (CURE), Universidad de la República, Ruta 9 y Ruta 15, CP 27000, Rocha, Uruguay

HIGHLIGHTS

- Multiple substances approved for agriculture detected at sublethal concentrations.
- Spatial differences are observed for non-migratory fishes depending on land use.
- Bioaccumulation positively associated to log Kow and trendy active ingredients.
- Trifloxystrobin exhibited higher occurrence in fish in spite of its reduced persistence.

GRAPHICAL ABSTRACT

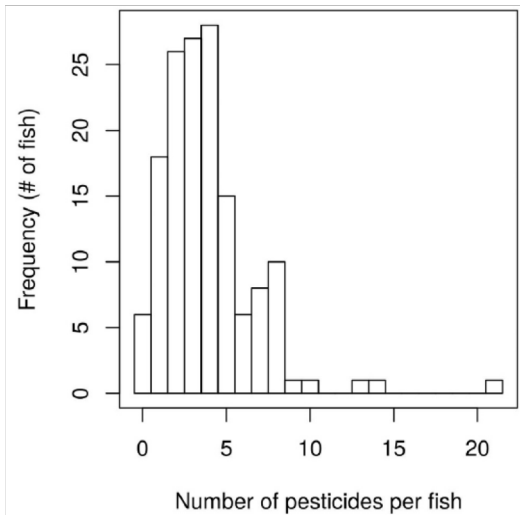
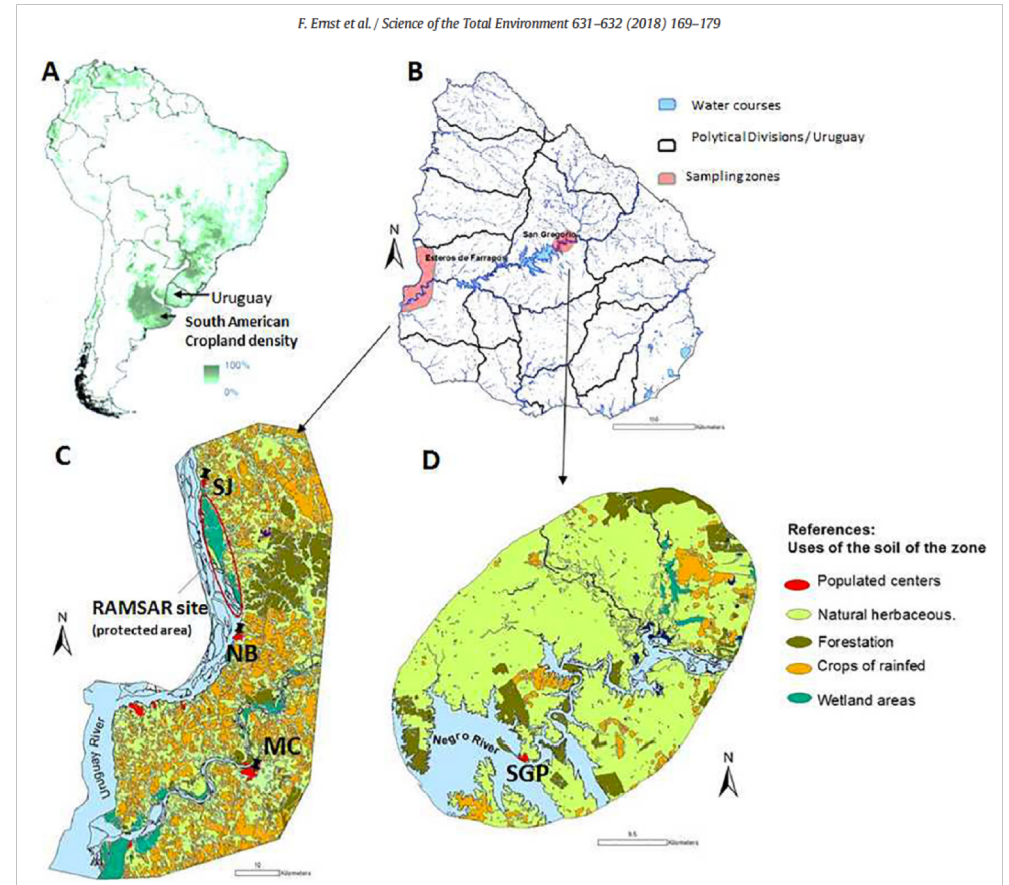


Fig. 2. Frequency of detection of pesticides per fish in the whole dataset ($n = 149$).

Moda de 4 pesticidas por pez



149 muestras

Pesticidas detectados en un 96% de las muestras

Pesticidas en peces del Uruguay

Table 2

FO: Frequency of occurrence; FO_Q(%): frequency of occurrence for quantified values; Mean_Q: average concentration when quantified; NC: not classified; NQ: not quantified. The classification into four classes was done following the Olmsted-Tukey diagram (see Fig. 3). Physicochemical properties, environmental fate and ecotoxicological data obtained from IUPAC Foot-print. *Reference fish species: *Oncorhynchus mykiss*. S:soybean; SG: sugarcane; SGH: sorghum; AB: Animal breeding; R:rice; W:wheat; B:Barley; F: Forestry; M:Maize; NR: Not Registered. **Annual statistics of kg of active ingredient for season 2014 (DGSA, 2017).

Code	Pesticide	FO(%)	FO _Q (%)	Mean _Q	Classification	Pesticide data			Pesticide use in Uruguay	
						log Kow	Soil degradation (days,erobic) DT ₅₀	Fish* Acute 96 h (LC50 mg L ⁻¹)	Approved for use in:	kg of active ingredient (2014 season)
1	Acetamiprid	0.7	0	NQ	NC	0.8	1.6	100	S	1100
2	Ametryd	2.7	2.7	1.1	RARE	2.63	37	5	SG,R	34,346
3	Amitraz	2	0	NQ	NC	5.5	0.2	0.74	AB	no data
4	Atrazine	16.1	12.8	1.6	FREQUENT	2.7	174	4.5	M/SGH/SG	312,385
5	Azinphos_methyl	1.3	0.7	1.9	RARE	2.96	10	0.02	NR	8820
6	Azoxystrobin	16.8	4.7	1.7	FREQUENT	2.5	78	0.47	S/R/W/B/F	259,233
7	Boscalid	0.7	0.7	5.5	OCCASIONAL	2.96	200	2.7	S/W/B	968
8	Carbaryl	5.4	1.3	1.2	RARE	2.36	16	2.6	S/R/W/B/F	4798
9	Carbendazim	20.1	19.5	4.2	DOMINANT	1.48	40	0.19	S/R/W/B	93,454
10	Carbofuran	1.3	0.7	1.1	RARE	1.8	29	0.18	S/R/W/B/F	1560
11	Cyproconazole	1.3	0.7	2.1	OCCASIONAL	3.09	142	19	S/R/W/B	178,086
12	Clomazone	5.4	4.7	2.2	OCCASIONAL	2.54	83	15.5	R	128,130
13	Chlorpyrifos	5.4	0.7	193.8	OCCASIONAL	4.7	50	0.0013	M/SGH/S/W/B	181,738
14	Difenoconazole	15.4	5.4	1.9	FREQUENT	4.36	130	1.1	S/R/W/B	26,181
15	Epoxiconazole	12.1	0.7	2.9	DOMINANT	3.3	354	3.14	S/R/W/B	16,857
16	Flusilazole	4.7	0.7	3.1	OCCASIONAL	3.87	300	1.2	S/W/B	no data
17	Imazalil	0.7	0	NQ	NC	2.56	76.3	1.48	W/B	1084
18	Malathion	0.7	0.7	1.9	RARE	2.75	0.17	18	M/SGH	2160
19	Metaxyl	17.4	0.7	1.3	FREQUENT	1.65	36	100	S/W/B	11,847
20	Methidathion	0.7	0.7	2.5	OCCASIONAL	2.57	10	0.01	S	no data
21	Metolachlor	56.4	1.3	1.2	FREQUENT	3.4	90	3.9	S/M/SGH	98,880
22	Pendimethalin	0.7	0.7	4.3	OCCASIONAL	5.4	182.3	0.196	S/R/W/B	660
23	Pirimicarb	16.8	0	NQ	NC	1.7	86	100	SG/W/B	500
24	Pirimiphos_methyl	17.4	0.7	2	FREQUENT	3.9	39	0.404	AB	1386
25	Propiconazole	2	1.3	4	OCCASIONAL	3.72	71.8	2.6	S/R/W/B	350
26	Pyraclostrobin	51	4	3.6	DOMINANT	3.99	32	0.006	W/B/S	33,556
27	Tebuconazole	20.1	9.4	1.4	FREQUENT	3.7	63	4.4	W/B/S/R/F/SG	103,359
28	Thiabendazole	0.7	0.7	1.2	RARE	2.39	500	0.55	R/W/B	900
29	Tricyclazole	7.4	0	NQ	NC	1.4	450	7.3	R/W/B	121,570
30	Trifloxystrobin	83.9	3.4	2.1	DOMINANT	4.5	1.69	0.022	W/B/S/R	199,525

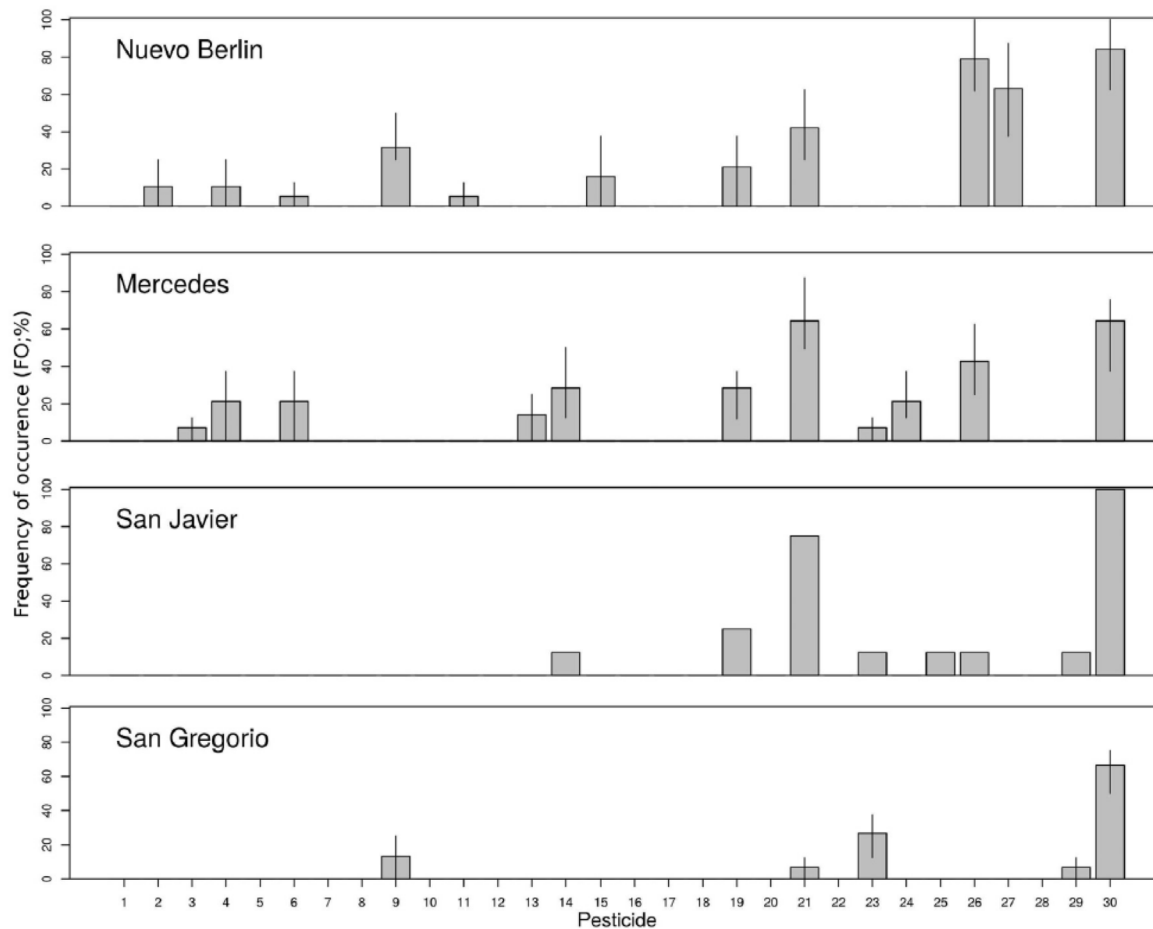


Fig. 3. Frequency of detection of thirty pesticides in non-migratory species in the four sampling sites. Vertical lines are the bootstrap estimate ($n = 8$) of the FO for the sites with >8 cases.

Pesticidas en peces del Uruguay

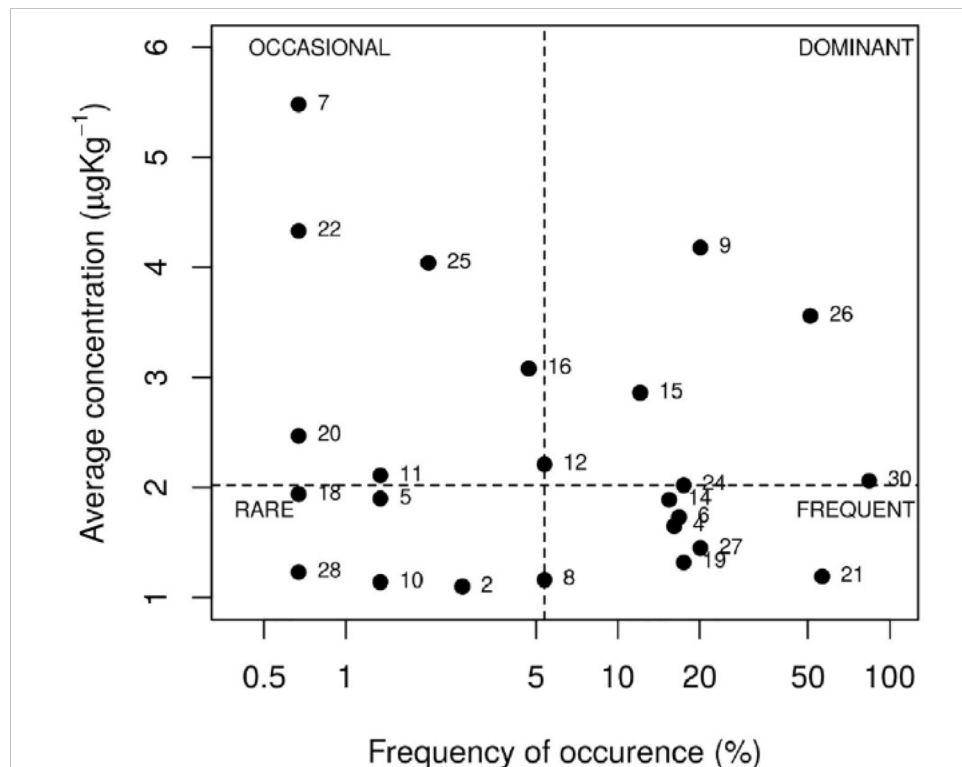


Fig. 4. Olmstead-Tukey diagram for the pesticides found at sampling sites. FO (%) vs the average concentration of the quantified pesticides ($\mu\text{g kg}^{-1}$) for the whole data set. Notice that clorpyrifos was removed for the diagram for easier interpretation because it presented an extreme average concentration ($193.8 \mu\text{g kg}^{-1}$). Dashed lines represent the median value of FO (%) and concentration and delimited four quadrants to classify substances into Dominant, Frequent, Rare and Occasional classes.

Table 2

FO: Frequency of occurrence; FO_Q(%): frequency of occurrence for quantified values; Mean_Q: average concentration when quantified; NC: not classified; NQ: not quantified. The classification into four classes was done following the Olmstead-Tukey diagram (see Fig. 3). Physicochemical properties, environmental fate and ecotoxicological data obtained from IUPAC Foot-print. *Reference fish species: *Oncorhynchus mykiss*. S:soybean; SG: sugarcane; SGH: sorghum; AB: Animal breeding; R:rice; W:wheat; B:Barley; F: Forestry; M:Maize; NR: Not Registered. **Annual statistics of kg of active ingredient for season 2014 (DGSA, 2017).

Code	Pesticide	FO(%)	FO _Q (%)	Mean _Q	Classification	Pesticide data		Pesticide use in Uruguay		
						log Kow	Soil degradation (days,erobic) DT ₅₀	Fish* Acute 96 h (LC50 mg L ⁻¹)	Approved for use in:	kg of active ingredient (2014 season)
1	Acetamiprid	0.7	0	NQ	NC	0.8	1.6	100	S	1100
2	Ametryn	2.7	2.7	1.1	RARE	2.63	37	5	SG/R	34,346
3	Amitraz	2	0	NQ	NC	5.5	0.2	0.74	AB	no data
4	Atrazine	16.1	12.8	1.6	FREQUENT	2.7	174	4.5	M/SGH/SG	312,385
5	Azinphos_methyl	1.3	0.7	1.9	RARE	2.96	10	0.02	NR	8820
6	Azoxystrobin	16.8	4.7	1.7	FREQUENT	2.5	78	0.47	S/R/W/B/F	259,233
7	Boscalid	0.7	0.7	5.5	OCCASIONAL	2.96	200	2.7	S/W/B	968
8	Carbaryl	5.4	1.3	1.2	RARE	2.36	16	2.6	S/R/W/B/F	4798
9	Carbendazim	20.1	19.5	4.2	DOMINANT	1.48	40	0.19	S/R/W/B	93,454
10	Carbofuran	1.3	0.7	1.1	RARE	1.8	29	0.18	S/R/W/B/F	1560
11	Cyproconazole	1.3	0.7	2.1	OCCASIONAL	3.09	142	19	S/R/W/B	178,086
12	Clomazone	5.4	4.7	2.2	OCCASIONAL	2.54	83	15.5	R	128,130
13	Chlorpyrifos	5.4	0.7	193.8	OCCASIONAL	4.7	50	0.0013	M/SGH/S/W/B	181,738
14	Difenoconazole	15.4	5.4	1.9	FREQUENT	4.36	130	1.1	S/R/W/B	26,181
15	Epoxiconazole	12.1	0.7	2.9	DOMINANT	3.3	354	3.14	S/R/W/B	16,857
16	Flusilazole	4.7	0.7	3.1	OCCASIONAL	3.87	300	1.2	S/W/B	no data
17	Imazalil	0.7	0	NQ	NC	2.56	763	1.48	W/B	1084
18	Malathion	0.7	0.7	1.9	RARE	2.75	0.17	18	M/SGH	2160
19	Metalaxyl	17.4	0.7	1.3	FREQUENT	1.65	36	100	S/W/B	11,847
20	Methidathion	0.7	0.7	2.5	OCCASIONAL	2.57	10	0.01	S	no data
21	Metolachlor	56.4	1.3	1.2	FREQUENT	3.4	90	3.9	S/M/SGH	98,880
22	Pendimethalin	0.7	0.7	4.3	OCCASIONAL	5.4	182.3	0.196	S/R/W/B	660
23	Pirimicarb	16.8	0	NQ	NC	1.7	86	100	SG/W/B	500
24	Pirimiphos_methyl	17.4	0.7	2	FREQUENT	3.9	39	0.404	AB	1386
25	Propiconazole	2	1.3	4	OCCASIONAL	3.72	71.8	2.6	S/R/W/B	350
26	Pyraclostrobin	51	4	3.6	DOMINANT	3.99	32	0.006	W/B/S	33,556
27	Tebuconazole	20.1	9.4	1.4	FREQUENT	3.7	63	4.4	W/B/S/R/F/SG	103,359
28	Thiabendazole	0.7	0.7	1.2	RARE	2.39	500	0.55	R/W/B	900
29	Tricyclazole	7.4	0	NQ	NC	1.4	450	7.3	R/W/B	121,570
30	Trifloxystrobin	83.9	3.4	2.1	DOMINANT	4.5	1.69	0.022	W/B/S/R	199,525