

VCH-FC  
Q. Ambiental  
A779  
C1



UNIVERSIDAD DE CHILE- FACULTAD DE CIENCIAS-ESCUELA DE PREGRADO

**“Análisis de la toxicidad de cinco pesticidas de mayor uso en Chile sobre insectos polinizadores y potenciales efectos sobre el medio ambiente.”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

**Químico Ambiental.**

**LILY CLARIE ARRUÉ AYALA**

Director de Tesis  
Co-Director

M.Cs. Sylvia Copaja Castillo  
M.Cs. Héctor Bravo Vergara.

Enero 2017  
Santiago-Chile



UNIVERSIDAD DE CHILE- FACULTAD DE CIENCIAS-ESCUELA DE PREGRADO

## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

**LILY CLARIE ARRUE AYALA**

**“ANÁLISIS DE LA TOXICIDAD DE CINCO PESTICIDAS DE MAYOR USO EN CHILE SOBRE INSECTOS POLINIZADORES Y POTENCIALES EFECTOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE.”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

*M. Cs. Sylvia Copaja.*

**Directora Seminario de Título**

*M. Cs. Héctor Bravo.*

**Co-director Seminario de Título**

*Dr. Richard Toro.*

**Presidente**

*Dr. Edwar Fuentes.*

**Corrector**



*[Signature]*

*[Signature]*

*[Signature]*

*[Signature]*

Santiago de Chile, Enero 2017

## RESEÑA



Lily Clarie Arrué Ayala nació en Concepción, VIII Región del Bío Bío, Chile el 4 de febrero de 1992. Sus padres son Donatila del Pilar Ayala Díaz y Sady Aroldo Arrué Carreño.

Cursó enseñanza básica en el colegio San Agustín de Concepción, donde desarrolló gran parte de las aptitudes y aprendizajes que hoy la definen.

La enseñanza media la realizó en el Instituto de Humanidades Alfredo Silva Santiago de Concepción, donde comenzó a manifestar su interés por la religión y la ciencia de forma paralela.

En el año 2010 ingresó a la carrera de Química Ambiental en la Universidad de Chile. En los primeros años de carrera se dedicó a formar redes de amigos y conocer el ambiente universitario que más adelante le mostraría diferentes caminos para elegir. Dentro de estos caminos escogió el camino de la investigación científica donde ya ha pasado tres años aprendiendo junto a investigadores de diferentes universidades y ha adquirido la pasión que la mueve hoy por la ciencia.

A través de este trabajo pretende conseguir el grado de Químico Ambiental para próximamente desarrollar un doctorado que le permita investigar en diferentes áreas de su interés. Con este trabajo además comienza definitivamente su carrera.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a mi directora de tesis Sylvia Copaja y co-director Héctor Bravo por su orientación y guía incondicional en los momentos de dificultad, y por encontrar a través de su experiencia, conocimientos y humanidad siempre la forma óptima de seguir adelante. A los profesores que participaron como correctores contribuyendo al desarrollo y calidad de este trabajo, Dr. Richard Toro por su increíble disposición y apoyo y Dr. Edwar Fuentes por sus críticas siempre constructivas y gran visión sobre este trabajo. A la profesora Cecilia Labbé por su apoyo y dedicación constante, aún en su periodo de licencia médica. A Marisol Aravena por iluminarme en los momentos que creía todo perdido con el gran ánimo que la caracteriza y la mejor disposición, siempre ayudando a que todo resulte más liviano.

A mi familia universitaria, con quienes aprendí esas cosas que ninguna casa de estudios es capaz de enseñar: Christopher Román por estar conmigo desde el día uno y hasta el último, Maite Fernández por crecer conmigo en esta etapa, Sebastián Salazar por su preocupación y cariño, Benicio y Paula como parte de esta gran familia siempre uniendo y entregando lo mejor, Ignacio Reyes por su infaltable palabra de apoyo y respaldo ante cualquier situación, Tomás Barra por todo y más, por ser tú, mi “support”.

A mi familia verdadera “Arrué Ayala”: a mi madre porque es la única que ha compartido todos mis momentos entendiendo lo importante que han sido para mí, a mi padre, por sus oraciones y permanente apoyo a la distancia, a mi hermano mayor por transmitir alegría y risas de ánimo en cada mensaje y a mi hermano menor por su paz y su cariño en cada abrazo de bienvenida. Nini por tus demostraciones y apoyo incondicional.

Respecto a mi formación académica y como he dirigido mi camino en la ciencia quiero agradecer al profesor Patricio Rivera y Carlos Areche quienes motivaron mi inicio en la curiosidad científica respaldando mi primera idea. Lars Ratjen por tus



enseñanzas, comprensión y apoyo. Eduardo Schott, mi vocación y pasión por la ciencia te la debo a ti.

A quienes han estado a mí alrededor y han sabido dar la palabra precisa en el momento oportuno, animando, apoyando, motivando a más y creyendo en mí: Katterinne Méndez y Ramón Arrué que sin duda son parte de mis logros.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que de alguna forma pusieron un grano de arena en la hermosa construcción que finaliza acá, entregando el material y la base suficiente para la más grande de las construcciones que comienza hoy para mí, la vida.

En términos generales, gracias a Dios por permitirme ser quien soy y bendecirme con la gente que me acompaña, y la vida que gracias a Él he podido llevar.

“A quien ha hecho posible que yo siga aquí, saltando al vacío en cada paso...esto va por ti”.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS.	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.	ix
RESUMEN.	x
ABSTRACT.	xii
<b>I INTRODUCCIÓN.</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes Generales	1
1.1.1 Clasificación de pesticidas según destino de su aplicación.	1
1.1.2 Clasificación de pesticidas según acción específica.	1
1.1.3 Clasificación de pesticidas según familia química.	2
1.1.4 Clasificación de pesticidas según modo de acción.	2
1.1.5 Clasificación de pesticidas según formulación.	2
1.1.6 Clasificación de pesticidas según toxicidad.	2
1.1.7 Efectos combinados de pesticidas.	3
1.2 Pesticidas y medio ambiente.	4
1.2.1 Comportamiento de pesticidas en el suelo.	6
1.2.2 Comportamiento de pesticidas en la atmósfera.	9
1.2.3 Comportamiento de pesticidas en el agua.	9
1.3 Situación actual de pesticidas en el mundo.	10
1.4 Situación actual de pesticidas en Chile.	13
1.5 Abejas como insectos polinizadores.	16
1.5.1 Importancia económica de las abejas.	16
1.5.2 Disminución global de la población de abejas.	16
1.5.3 Situación sanitaria de la apicultura en Chile.	17
1.6 Pesticidas y <i>Apis mellifera</i> .	18
1.7 Modelos matemáticos para estimación de impacto de pesticidas sobre medio ambiente y sobre <i>Apis mellifera</i> .	20
1.8 Objetivos.	22
1.8.1 Objetivo General.	22
1.8.2 Objetivos Específicos.	22
<b>II METODOLOGÍA.</b>	<b>23</b>
2.1 Recopilar antecedentes sobre la situación actual del uso de pesticidas en el mundo y en Chile.	23
2.2 Seleccionar los pesticidas más utilizados en Chile y establecer su	23

comportamiento químico.	
2.3 Analizar parámetros relacionados con el impacto ambiental, efectos sinérgicos y toxicidad aguda de los compuestos seleccionados.	23
2.4 Establecer el impacto potencial de los pesticidas sobre <i>Apis mellifera</i> .	25
<b>III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>27</b>
3.1 Antecedentes de la situación actual de pesticidas en el mundo y en Chile	27
3.1.1 Situación actual de los pesticidas en el mundo.	27
3.1.2 Situación del uso de pesticidas en Chile.	28
3.2 Selección de los pesticidas más vendidos en Chile y su comportamiento químico.	31
3.2.1 Comportamiento químico de los compuestos seleccionados.	31
3.2.2 Metabolitos informados para los pesticidas seleccionados.	40
3.2.2.1 Metabolitos principales de clorotalonil.	41
3.2.2.2 Metabolito principal de clorpirifos.	43
3.2.2.3 Metabolito principal de diazinón.	44
3.2.2.4 Metabolitos principales de indoxacarb.	45
3.2.2.5 Metabolito principal de tebuconazol.	47
3.3 Impacto ambiental de los pesticidas seleccionados y efectos sinérgicos.	48
3.3.1 Impacto ambiental de pesticidas.	48
3.3.2 Efectos sinérgicos de pesticidas.	57
3.4 Impacto potencial de los pesticidas seleccionados sobre <i>Apis mellifera</i> .	59
3.4.1 Cálculo de porcentaje de riesgo del pesticida sobre abejas por contacto y por consumo.	59
3.5 Proyecciones y recomendaciones.	63
<b>IV CONCLUSIONES.</b>	<b>66</b>
<b>V REFERENCIAS.</b>	<b>68</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de pesticidas según toxicidad oral y dérmica en ratas.	3
<b>Tabla 2.</b> Ingredientes activos serie 1000 - total país, año 2009.	29
<b>Tabla 3.</b> Ingredientes activos serie 2000 - total país, año 2009.	30
<b>Tabla 4.</b> Ingredientes activos serie 1000 - total país, año 2010.	30
<b>Tabla 5.</b> Ingredientes activos serie 2000 - total país, año 2010.	31
<b>Tabla 6.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes de clorotalonil.	32
<b>Tabla 7.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes de clorpirifos.	34
<b>Tabla 8.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes de diazinón.	36
<b>Tabla 9.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes de indoxacarb.	38
<b>Tabla 10.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes de tebuconazol.	39
<b>Tabla 11.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes de metabolitos C11, C12 y C13.	42
<b>Tabla 12.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes del metabolito Cf1.	43
<b>Tabla 13.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes del metabolito D1.	44
<b>Tabla 14.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes de los metabolitos I1, I2, e I3.	46
<b>Tabla 15.</b> Propiedades fisicoquímicas relevantes del metabolito T1.	47
<b>Tabla 16.</b> Datos asignados a variables para cálculos según ecuación (1).	51
<b>Tabla 17.</b> Cociente de impacto para componentes ambientales por pesticida.	55
<b>Tabla 18.</b> Cociente de impacto ambiental calculado para cada pesticida.	57
<b>Tabla 19.</b> Cálculo de porcentaje de riesgo para abejas según frecuencia y dosis de residuo de los pesticidas reportados para Europa, Asia y América.	61
<b>Tabla 20.</b> Cálculo de porcentaje de riesgo para abejas según frecuencia y dosis de residuo de los pesticidas reportados para Estados Unidos.	62



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Distribución de los plaguicidas en los sistemas bióticos y abióticos.	5
<b>Figura 2.</b> Introducción de los plaguicidas a la cadena alimentaria.	7
<b>Figura 3.</b> Kilogramos de pesticidas aplicados por hectárea de suelo cultivable por región entre los años 2005 y 2009.	27
<b>Figura 4.</b> Estructura molecular de clorotalonil.	32
<b>Figura 5.</b> Estructura molecular de clorpirifos.	34
<b>Figura 6.</b> Estructura molecular de diazinón.	35
<b>Figura 7.</b> Estructura molecular de indoxacarb.	37
<b>Figura 8.</b> Estructura molecular de tebuconazol.	39
<b>Figura 9.</b> Estructura molecular de metabolito C11.	41
<b>Figura 10.</b> Estructura molecular de metabolito C12.	42
<b>Figura 11.</b> Estructura molecular de metabolito C13.	42
<b>Figura 12.</b> Estructura molecular de metabolito Cf1.	43
<b>Figura 13.</b> Estructura molecular de metabolito D1.	44
<b>Figura 14.</b> Estructura molecular de metabolito I1.	45
<b>Figura 15.</b> Estructura molecular de metabolito I2.	46
<b>Figura 16.</b> Estructura molecular de metabolito I3.	46
<b>Figura 17.</b> Estructura molecular de metabolito T1.	47

## RESUMEN

Con el objeto de determinar el riesgo que conlleva el uso de diversos tipos de pesticidas y las consecuencias que pueden causar sobre el medio ambiente y la toxicidad de estos sobre insectos polinizadores, se estudiará la situación actual del uso de pesticidas a nivel mundial y nacional. Adicionalmente, se presenta el impacto potencial de cinco pesticidas que se encuentran dentro de los diez más vendidos entre los años 2009 y 2010 en Chile, según el informe de declaración de ventas del SAG. Estos plaguicidas fueron seleccionados según criterios de cantidad comercializada en Chile, toxicidad y presencia en colmenas de *Apis mellifera* según literatura. Se propondrá una tendencia predictiva de los tiempos que el pesticida permanecerá en diferentes matrices y la implicancia que tendrá sobre ellas para entender el comportamiento ambiental de cada ingrediente activo de pesticida y se estimará el impacto potencial que pueden causar tanto sobre colmenas de *Apis mellifera* como en el medio ambiente.

Para ello se realizó una revisión bibliográfica sistemática y se investigó en la literatura y otras fuentes de información, cuáles de los diez pesticidas más vendidos en Chile presentan mayor peligrosidad entre los que se han registrado con mayor frecuencia en estudios de medio ambiente y colmenas. Para determinar el potencial impacto ambiental de estos compuestos se analizaron sus características físico-químicas y además se aplicó un modelo matemático establecido en literatura (Kovach y col. 1992) que relaciona las propiedades fisicoquímicas del compuesto y su toxicidad en diferentes especies de organismos vivos permitiendo obtener valores numéricos asociados al impacto potencial de cada compuesto sobre componentes ambientales como aguas, suelos, atmósfera, y ecología comprendido como un grupo de especies determinadas representantes de cada matriz ambiental: peces para representar cuerpos de agua, artrópodos beneficiosos como indicadores biológicos, aves y abejas como polinizadores que se alimentan directamente de fuentes que pueden estar contaminadas, y componente agrícola que involucra a las personas que manipulan los compuestos, quienes los

aplican, quienes cosechan el cultivo ya tratado con el pesticida y quienes disponen de estos cultivos como principales fuentes de obtención de alimentos.

Para estimar el riesgo potencial de estos pesticidas sobre *Apis mellifera* ya sea por contacto o consumo del pesticida se utilizó también un modelo matemático según Sanchez-Bayo y col. 2014 pero que a diferencia del anterior relaciona la presencia del pesticida en la cercanía de la colmena, la concentración en que se encuentra y la dosis letal que tiene este compuesto sobre las abejas, determinando el porcentaje de probabilidad de que la mitad de las abejas que se exponen a este compuesto en las condiciones señaladas sufran consecuencias letales.

Los resultados obtenidos sugieren que dentro de los diez pesticidas más vendidos en Chile los cinco analizados en este trabajo presentan un grado de riesgo para el medio ambiente y para *Apis mellifera*, siendo clorotalonil el de menor riesgo y clorpirifos el de mayor riesgo para el medio ambiente. Tebuconazol resultó ser el de menor riesgo para abejas y clorpirifos el de mayor riesgo para esta especie, según datos de frecuencia y concentraciones promedio utilizados para los cálculos. Estos compuestos no presentan incompatibilidad entre ellos y sus efectos finales dependerán de las condiciones en que se encuentren y de otros componentes disponibles en el medio para futuras interacciones pudiendo provocar consecuencias perjudiciales para los ecosistemas a través de su movilidad, reactividad o generación de subproductos. Es por este motivo que las propiedades fisicoquímicas estudiadas son de gran importancia al momento de elegir un pesticida y programar su manipulación.



## ABSTRACT

In order to determine the risk involved in the use of various types of pesticides, the consequences they may have on the environment and their toxicity on pollinating insects, the current status of pesticides use at the global and national levels will be studied. The potential impact of five pesticides that are among the top ten pesticides in 2009 and 2010 in Chile will be determined according to the SAG sales declaration report. These pesticides will be selected by criteria of quantities sold, toxicity and presence in hives of *Apis mellifera* according to literature. A predictive trend of the environmental performance of each ingredient will be proposed and the potential impact on *Apis mellifera* hives will be estimated.

For this, a systematic literature review will be carried out. It will be determine which of the best-selling in Chile have been registered most frequently in environmental studies and beehives showing greater danger. To determine the potential environmental impact of these compounds their physical and chemical characteristics will be analyzed and a mathematical model established in the literature that relate physicochemical properties of the pesticide and its toxicity on different species of living organisms will be applied allowing to obtain numerical values associated to the potential impact of each compound on environmental components such as water, soil, atmosphere, ecological component, understood as a group of specific species representative of each environmental matrix: fish to represent water, beneficial arthropods as biological indicators, birds and bees as pollinators that feed directly from sources that may be contaminated, and agricultural component involving people who handle the compounds, who applies them, who harvests the crop already treated with the pesticide and who have these crops as the main source of food.

To estimate the potential risk of these pesticides on *Apis mellifera*, either by contact or consumption of the pesticide, a mathematical method will be used, but unlike the previous one, it will determine the percentage of probability that half of the bees that are exposed to this compound in the indicated conditions suffer lethal consequences,



establishing the relation through the presence of the pesticide in the vicinity of the hive, its concentration and the lethal dose of this compound on bees.

The results obtained suggest that among the ten most sold pesticides in Chile, the five analyzed in this study present a degree of risk for the environment and for *Apis mellifera*, being chlorothalonil the one of lower risk and chlorpyrifos the one of greater risk for the environment. Tebuconazole was the lowest risk for bees and chlorpyrifos the most at risk for this species, according to data of frequency and average concentrations used for calculations. These compounds do not present incompatibility between them and their final effects will depend on the conditions in which they are and of other components available for future interactions, being able to provoke detrimental consequences for the ecosystems through their mobility, reactivity or generation of by-products. Thus, the physicochemical properties studied are of great importance to choose a pesticide and scheduling its manipulation.

## I. INTRODUCCIÓN.

### 1.1 Antecedentes Generales.

Un pesticida es una sustancia formada por compuestos orgánicos o inorgánicos, naturales, sintéticos o biológicos, así como formulaciones o preparados que contengan uno o varios de ellos destinados a una actividad determinada. Los pesticidas pueden clasificarse de diferentes maneras, principalmente según su destino de aplicación, según el modo de acción, familia química a la que pertenecen, según el organismo que combaten, toxicidad, entre otros (Bartual J. y col. 2006).

#### 1.1.1 Clasificación de pesticidas según destino de su aplicación.

Dentro de esta clasificación los pesticidas pueden tener diferentes categorías que pueden ser:

- a. De uso fitosanitario, sanidad vegetal o control de vegetales.
- b. De uso ganadero, destinados a utilización en el entorno de los animales o en actividades relacionadas con su explotación.
- c. De uso en la industria alimentaria, destinados a tratamientos de productos o dispositivos relacionados con la industria alimentaria.
- d. De uso ambiental, destinados a saneamiento de diversos establecimientos.
- e. De uso en higiene personal, útiles para la aplicación directa sobre el hombre.
- f. De uso doméstico, destinado para aplicación por personas no especialmente calificadas en viviendas o locales habitados.

#### 1.1.2 Clasificación de pesticidas según acción específica.

Luego de determinar el destino de aplicación se puede clasificar el pesticida según la peste que se desea controlar. Estas categorías pueden ser: insecticidas, acaricidas, fungicidas, nematocidas, desinfectantes y fumigantes en general, herbicidas, fitoreguladores y productos afines, molusquicidas, rodenticidas, específicos post cosecha y simientes, protectores de maderas, fibras y derivados, plaguicidas específicos.

### **1.1.3 Clasificación de pesticidas según familia química.**

La presencia de diferentes grupos funcionales en la estructura química del pesticida es fundamental para dirigir la acción, mecanismo y comportamiento que se desea desarrollar en él, de esta forma se clasifican de acuerdo al grupo funcional de prioridad respecto a lo que definirá la acción del pesticida. Esta clasificación implica que todos los compuestos de la misma familia química comparten una parte de su estructura. Se pueden clasificar a los pesticidas en : arsenicales, carbamatos, derivados de cumarina, derivados de urea, organoclorados, organofosforados, organometálicos, piretroides, tiocarbamatos y tiazinas.

### **1.1.4 Clasificación de pesticidas según modo de acción.**

Esta categoría se refiere a la forma en que el compuesto logra el objetivo, para ello se especifica una vía en particular de consumo y luego una reacción bioquímica del compuesto.

- De contacto: con contacto directo.
- Sistémicos: Actúan traslocándose dentro de la planta, siendo transportado desde el follaje por el sistema vascular de la planta.
- De Inhalación: Actúan a través del sistema respiratorio del insecto.
- Digestivos: actúan por consumo a través de las fuentes de alimentación.

### **1.1.5 Clasificación de pesticidas según formulación.**

Se refiere a la forma de presentación o sistema de utilización. Puede ser gaseoso o gaseoso licuado, fumigantes y aerosoles, polvos o sólidos, líquidos, cebos y tabletas. La formulación o sistema de utilización es determinante en la efectividad de la aplicación del compuesto.

### **1.1.6 Clasificación de pesticidas según toxicidad.**

Respecto a la toxicidad de los pesticidas se pueden clasificar en: baja peligrosidad, es decir que no implican riesgos apreciables, nocivos, que tienen una gravedad limitada, tóxicos, que implican riesgos graves agudos o crónicos e incluso la



muerte y muy tóxicos que generan daños extremadamente graves, agudos, crónicos e incluso la muerte. Además se pueden clasificar según efectos como corrosivos: que dañan los tejidos vivos, irritantes: que pueden provocar reacción inflamatoria, y fácilmente inflamables: que ante alguna acción mínima o contacto con aire, agua o temperatura ambiental pueden inflamarse.

De esta forma se presentan cuatro clases de pesticidas según la dosis letal oral y dérmica en ratas como se indica en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Clasificación de pesticidas según toxicidad oral y dérmica en ratas (Escolástico y col. 2003).

	DL <sub>50</sub> vía oral sólido (µg kg <sup>-1</sup> )	DL <sub>50</sub> vía oral líquido (µg kg <sup>-1</sup> )	DL <sub>50</sub> vía dérmica sólido (µg kg <sup>-1</sup> )	DL <sub>50</sub> vía dérmica líquido (µg kg <sup>-1</sup> )
<b>Ia Extremadamente peligroso</b>	<5	<20	<10	<40
<b>Ib Muy peligroso</b>	5-50	20-200	10-100	40-400
<b>II Moderadamente peligroso</b>	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
<b>III Ligeramente peligroso</b>	>500	>2000	>1000	>4000

<sup>a</sup> DL<sub>50</sub>: dosis letal, indica la concentración de compuesto que es capaz de provocar la muerte del 50% de individuos de una población.

### 1.1.7 Efecto combinado de pesticidas.

Uno de los factores que incide en el impacto del uso de los pesticidas es su presencia simultánea con otros pesticidas utilizados para diferentes fines, de diferentes familias químicas y diferentes mecanismos de acción. Se han informado casos en que las mezclas de pesticidas demuestran un mayor impacto que el pesticida solo, casos en que se inhiben y casos en que actúan de forma independiente. Este comportamiento dependerá de la compatibilidad de dichos compuestos que se entiende como la propiedad de un plaguicida de mezclarse con otros sin que se produzcan deterioros en la eficiencia.



Al mezclar dos o más plaguicidas se debe tener en cuenta que el resultado puede no ser el deseado. En algunos casos puede producirse fitotoxicidad, es decir puede dañar a las plantas que se desea proteger.

Las posibles consecuencias o efectos de la combinación de dos o más plaguicidas son:

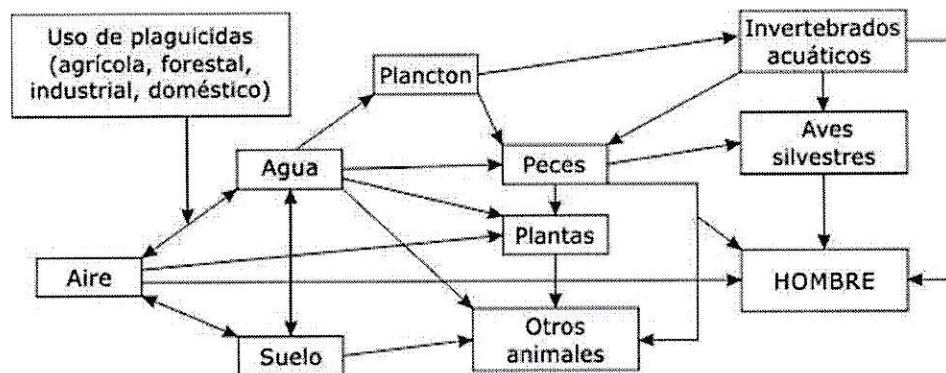
- a) **Efectos independientes**, es decir que cada plaguicida ejerce su acción en forma independiente sin influenciar la de los demás.
- b) **Efectos aditivos**, referido a los plaguicidas que ejercen una acción común y sus efectos serán la suma de cada uno de ellos, en ocasiones significando que se requerirá menor dosis de cada uno de ellos para lograr el mismo objetivo que una dosis más alta en acción independiente.
- c) **Efectos opuestos o neutralizantes**, al existir este efecto, los plaguicidas se inhiben o anulan entre sí, perdiendo poder o eficacia.
- d) **Efecto sinérgico**, es el que exalta o multiplica la acción tóxica de los plaguicidas que se mezclan. La acción total será mayor a la suma de sus partes.

## 1.2 Pesticidas y medio ambiente.

La utilización de pesticidas en agricultura puede provocar efectos indeseados sobre los seres humanos y el medio ambiente en general (Fig. 1), su aplicación desencadena variaciones en la presencia y concentración de estos en las diferentes matrices ambientales (Coalova y col. 2013), si bien se aplican sobre los cultivos principalmente, tienen un contacto directo con los suelos del sector que según sus características y las del compuesto en particular pueden desarrollar distintos tipos de movilidad y persistencia en él, pasando a cuerpos acuosos a través de lixiviación o escorrentía o formando parte de la química atmosférica según condiciones climáticas y volatilidad de cada uno de ellos. Al tratarse de compuestos generalmente tóxicos o dirigidos con un objetivo en particular - anti natural - al funcionamiento de los ecosistemas, se pueden observar diferentes afectos de estos a través de la cadena trófica

por bio-acumulación, contacto o reactividad en su ciclo biogeoquímico (Hayo M.G Van der Werf, 1996).

La dispersión de los pesticidas en el ambiente depende de la forma de aplicación del compuesto que se desea utilizar, en función del tipo de cultivo a tratar, la etapa en que este se encuentra, condiciones hídricas del cultivo y la formulación del pesticida. Dentro de los más comunes se encuentran algunos de aplicación líquida asperjada directamente sobre el cultivo o en el suelo y de aplicación granular directa en el suelo.



**Figura 1.** Distribución de los plaguicidas en los sistemas bióticos y abióticos (Del Puerto A.M y col 2014).

### 1.2.1 Comportamiento de pesticidas en el suelo.

Se pueden observar diferentes procesos que determinarán el comportamiento del pesticida en el suelo:

- Degradación por microorganismos
- Degradación química, biótica y abiótica
- Volatilización
- Dilución y movilidad por efecto del flujo de agua
- Absorción por componentes orgánicos y minerales del suelo
- Absorción en plantas

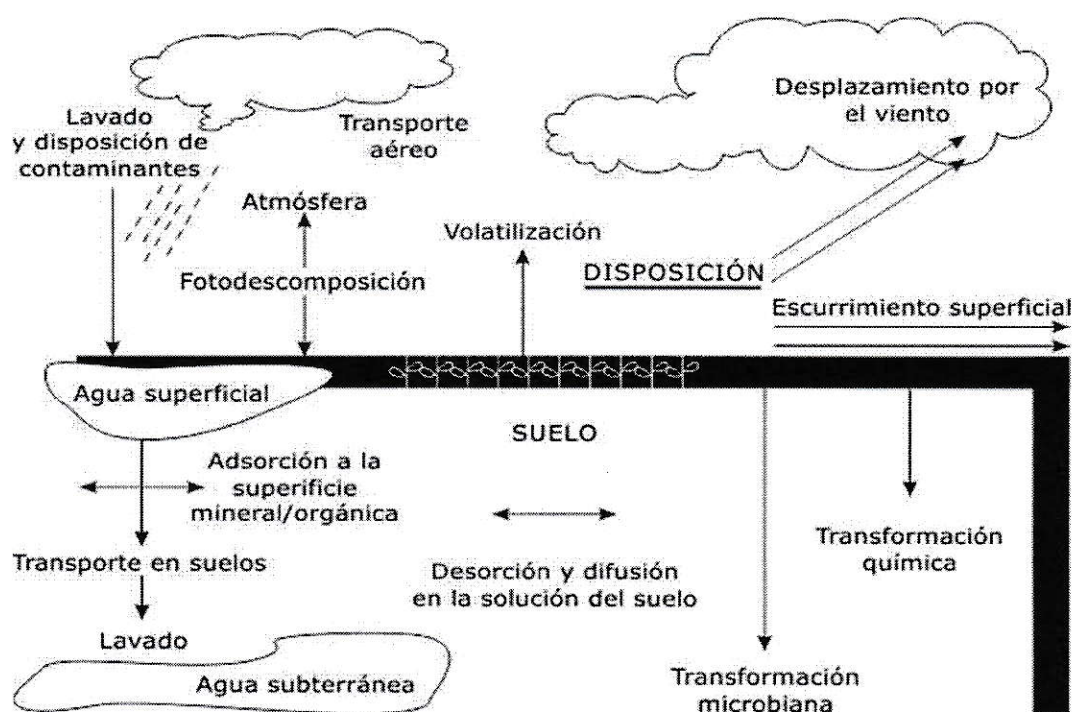
Cada uno de estos procesos será determinado según el tipo de compuesto. Respecto a las degradaciones biológicas y químicas se considera como factor extra a la contaminación directa del pesticida la formación de subproductos o metabolitos que se puedan generar como consecuencia de interacciones microbiológicas, donde ciertos microorganismos pueden utilizarlo como parte de su metabolismo, condiciones meteorológicas que condicionan el ambiente disponible para desarrollar la reactividad del compuesto o reacciones químicas que resultan desfavorables para el medio ambiente.

Las propiedades fisicoquímicas del compuesto y del suelo determinarán la química que puede desarrollar el pesticida en él, pudiendo experimentar reacciones de reducción y oxidación o interacciones de cargas entre otros componentes presentes y el pesticida. Las características físicas y químicas como la capacidad de intercambio de iones, la estructura y permeabilidad según el tipo de suelo serán fundamentales en factores como la fijación del compuesto al suelo y la lixiviación, que entregan una idea de la persistencia de este y de sus próximos destinos en el ciclo ambiental.

La volatilización presenta los mayores porcentajes de pérdida del producto aplicado, que puede ser redepositado en otros cultivos o integrado a la atmósfera, pudiendo desarrollar a su vez otras formas de descomposición en ella. El efecto del flujo de agua en la aplicación de los pesticidas implica también una pérdida de ellos en función de las propiedades físicas y químicas del suelo, el compuesto puede formar parte de la solución suelo jugando un rol importante en el equilibrio de esta, permaneciendo



en él o lixiviando hacia aguas subterráneas. La absorción por los coloides del suelo determina la movilidad y por lo tanto tiene implicancias en la persistencia del pesticida, cuando la absorción es por plantas se da el primer paso al ingreso del compuesto en la cadena trófica, arriesgando propagación y bioacumulación según sus características (Hayo M.G Van der Werf, 1996).



**Figura 2.** Introducción de los plaguicidas a la cadena alimentaria (Del Puerto A.M y col. 2014).

Como se observa en la figura 2, los pesticidas o contaminantes en general pueden seguir un ciclo ambiental que contempla su paso por aguas, atmósfera y suelos, pudiendo tener diferentes comportamientos y resultados de su interacción y presencia en ellos. Considerando el ciclo de un pesticida desde su entrada en el sistema a partir de la atmósfera los primeros pasos consisten en precipitación o deposición sobre aguas superficiales, donde pueden llegar también por fotodescomposición en la atmósfera,



como consecuencia del transporte aéreo o escorrentía desde otros lugares donde se ha aplicado inicialmente.

Desde los cuerpos de agua superficiales pueden transportarse nuevamente por escorrentía, volatilizarse encontrándose disponibles para ingresar a la atmósfera, propagarse y descomponerse en ella, o bien integrarse en el suelo. Este proceso dependerá de las propiedades fisicoquímicas tanto del compuesto como del suelo al que se enfrenta. Estando en el suelo el compuesto puede adsorberse-desorberse y difundirse en la solución suelo, permanecer ahí por fijación a materia orgánica o lixiviar continuando su trayectoria ambiental.

La lixiviación es una de las formas en que a modo de “lavado” el compuesto llega a las aguas subterráneas pudiendo permanecer disponible en ellas o descomponerse por alguna vía en función de sus propiedades. Una vez que el compuesto ingresa al suelo puede experimentar descomposición microbiana, como resultado de la interacción con diferentes microorganismos que utilizan el compuesto en sus procesos metabólicos o puede experimentar descomposición química como consecuencia de reactividad en diferentes condiciones. De estas degradaciones surgen diferentes tipos de metabolitos o subproductos que al igual que los pesticidas de los que provienen pueden comenzar un ciclo ambiental independiente con las mismas posibilidades de trayectoria pero con distintas propiedades fisicoquímicas. Por lo tanto, las vías de descomposición que desarrolla un pesticida son la segunda forma de contaminar o impactar el medio ambiente, debido a que si bien un pesticida puede no resultar muy tóxico, un subproducto o metabolito que presenta distinta reactividad y distinta estructura molecular si puede resultar significativo para el medio ambiente, haciendo del pesticida inicial un compuesto más perjudicial.

Este ciclo ambiental demuestra que no es necesario aplicar un pesticida en un radio determinado para que pueda afectar los componentes ecológicos que se encuentran alrededor de él. Por lo que la liberación de un contaminante al medio ambiente aunque pretenda una aplicación controlada y localizada siempre significará el alcance de otras matrices que serán involucradas en su trayectoria y posiblemente contaminadas,

afectando especies aledañas, otros cultivos, y aumentando las probabilidades de continuar la propagación.

### **1.2.2 Comportamiento de pesticidas en la atmósfera.**

La presencia de un pesticida en la atmósfera puede desencadenar reacciones atmosféricas o sufrir fotodescomposición, al igual que en las degradaciones mencionadas anteriormente. El mayor problema que puede generar esta modificación desencadenada es la formación de subproductos indeseados como radicales libres o especies capaces de iniciar otra reacción generando gases de efecto invernadero o gases contaminantes.

La integración del compuesto a la atmósfera es una forma de transporte y propagación del pesticida considerable permitiendo que afecte a otros objetivos distintos a su propósito a través de deposiciones secas o húmedas y las condiciones climáticas ampliando su radio geográfico de acción. (Hayo M.G Van der Werf, 1996). En este sentido la propiedad fisicoquímica que se utiliza como principal indicador de su presencia en la atmósfera es la presión de vapor a través de la Ley de Henry, que para el caso de los pesticidas describe la tendencia de este compuesto a volatilizarse del agua o suelo húmedo. Un valor de presión de vapor alto respecto a su solubilidad en agua hace que la constante de Henry sea alta y quiere decir que el compuesto tendrá tendencia a evaporarse. De forma contraria un valor bajo implica que el compuesto no tendrá tendencia a la evaporación. El valor de la constante de Henry relaciona la presión de vapor, solubilidad y masa molecular del compuesto.

### **1.2.3 Comportamiento de pesticidas en el agua.**

La incorporación de un compuesto no deseado en el ciclo del agua puede ocurrir por suelo, que lo dirige a aguas subterráneas por escorrentía, es decir, que es arrastrado por corrientes acuosas hacia algún otro lugar que no era su destino inicial o por erosión hídrica o eólica. Si un pesticida llega a un cuerpo de agua puede afectar a los organismos que habitan en él y al igual que en el caso de las plantas puede sumarse a la cadena trófica y experimentar bioacumulación por medio de estos organismos.

En el caso de las aguas subterráneas es importante considerar que son una de las fuentes de obtención de agua potable que es ingerida directamente por los seres humanos. El tipo de reactividad que pueda presentar el pesticida en el medio acuoso dependerá también de sus propiedades fisicoquímicas y determinará el tiempo de vida de este en la matriz. De acuerdo a su solubilidad principalmente, el compuesto podría formar subproductos al reaccionar con otros componentes presentes en el agua, podría experimentar ruptura fotolítica en disolución, algún tipo de hidrólisis o bien ser degradado de forma anaeróbica. Características como salinidad, microorganismos presentes, alcalinidad o basicidad del cuerpo de agua receptor del compuesto serán fundamentales en el destino del pesticida. Además de ciertos componentes presentes que pueden actuar como catalizadores de la degradación del pesticida en este medio.

La gravedad de la presencia de los pesticidas en el medio ambiente radica en su afectación a matrices que no son su propósito, debido a que no tienen un sistema de selectividad y por lo tanto generan que la exposición a ellos sea peligrosa e inevitable en caso de organismos vulnerables. (Hayo M.G Van der Werf, 1996).

### **1.3 Situación actual de pesticidas en el mundo.**

La historia de los pesticidas en el mundo ha sido descrita por eventos importantes cómo la introducción de nuevos compuestos, descubrimientos, prohibición y leyes asociadas, que han significado gran trabajo agrícola y científico a través del tiempo. Sin embargo la problemática de contaminación por utilización de estos compuestos indujo necesariamente al establecimiento de acuerdos internacionales que regulen el uso de ciertos pesticidas que pueden ser dañinos para el medio ambiente contribuyendo a grandes fenómenos ambientales.

A continuación se expone una reseña histórica resumida con algunos de los eventos más relevantes en la historia de los pesticidas a nivel mundial (John Unsworth. IUPAC 2010):

1867. En EE.UU, se comenzó a usar el pesticida Paris Green para el control de una especie de escarabajos que dañaba cultivos de papas.



1885. En Francia, se introdujo un pesticida en base a mezclas de cobre producidas por el Profesor Millardet para controlar moho.
1940. Primer herbicida 2,4-D desarrollado por británicos.
1946. Fue descubierto el DDT por un químico Suizo, Paul Muller.
- 1945-1955. Comenzó a aparecer la segunda generación de pesticidas: organofosforados, carbamatos y ureas.
1968. En Hungría se prohibió por primera vez el uso de DDT debido a su peligrosidad.
1985. Pesticides Action Network comenzó a trabajar en "La Campaña contra la Docena Sucia", con el fin de educar respecto al uso indiscriminado de plaguicidas, principalmente 12 extremadamente peligrosos: DDT, lindano, los drines, clordano, heptacloro, paration, paraquat, 2,4,5-t pentaclorofenol, DBCP, EDB, canfecloro, cloridimeformo.
1987. Protocolo Montreal, tratado global para proteger la capa de ozono eliminando gradualmente la producción de sustancias que perjudican la capa de ozono fue negociado en 1987 y entró en vigor en 1989.
1998. Convenio de Rotterdam Sobre Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo (PIC) que contempla en su lista 27 plaguicidas peligrosos: 2,4,5T; Aldrín; Captafol; Clordano; Cloro bencilato; DDT; 1,2 Dibromoetano; Dieldrín; Dinoseb; DNOC; Dicloruro de Etileno; Fluroacetamida; HCH; Heptacloro; Hexaclorobenceno; Lindano; Compuestos de Mercurio; Óxido de etileno; Pentaclorofenol; Metamidofos; Monocrotofos; Metil Parathion; Toxafeno y Fosfamidón. Aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objetos del comercio internacional, que entró en vigor el año 2004.
2001. Se llevó a cabo la convención de Estocolmo con el objetivo de proteger la salud humana y el medio ambiente a través de la regulación de los contaminantes orgánicos persistentes.

La problemática de contaminación a causa del uso de pesticidas es uno de los principales temas de interés actual en investigaciones del área ambiental debido a las graves consecuencias que estos han desencadenado a través de los años. En 1999 se informó que la cantidad de muertes y enfermedades crónicas causadas por



contaminación de pesticidas era cercana a un millón de casos por año, presentando un riesgo significativo principalmente para agricultores, trabajadores del campo y consumidores de los productos contaminados (Environews Forum, 1999).

Se ha estudiado también que estos compuestos contaminan las diferentes formas de vida en la Tierra afectando directamente a peces, a las aves que se alimentan de ellos y a cualquier organismo que tenga acceso a una zona contaminada con pesticidas en alguna forma de exposición, ya sea por contacto, inhalación o consumo (Hurley y col. 1998).

Previamente, en 1996 la Unión Europea estableció un programa denominado "Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union" con el fin de conocer la contaminación de alimentos a causa de pesticidas. Ese año se analizaron siete pesticidas (acefato, clorpirifos, clorpirifos-metil, metamidofos, iprodiona, procimidona y clorotalonil) en manzanas, tomate, lechuga y fresas en 9700 muestras promedio. Este estudio reveló que para cada pesticida o grupo de pesticidas 5,25% de las muestras contenían residuos de estos y que 0,31% de dichas muestras contenían concentraciones más altas del límite de máximos residuales para cada uno de ellos.

En estudios realizados en Valencia, España en el año 2010, se informó la presencia de clorpirifos, clorotalonil y ditiocarbamatos como los de mayor frecuencia en muestras de durazno (Berrada et al, 2010). Luego, en el trabajo de Quijano y col. publicado en el año 2016 se informó que de un total de 753 frutas y vegetales analizados entre los años 2007 y 2011 se encontró que el 63% de ellas presentaba residuos de pesticidas, de donde el 3% excedía de MRLs (máximo nivel de residuo) establecido según la ley. Estas muestras excedidas de MRL correspondían principalmente a tomates, duraznos, manzanas, bananas, espinacas, entre otros. Los pesticidas más frecuentes en estas muestras fueron carbendazim, clorpirifos y lambdacyhalothrin, teniendo a clorpirifos como pesticida común respecto a la investigación de Berrada.

A través de los años el uso de pesticidas ha incrementado a nivel mundial en vista de la necesidad de producir mayor cantidad de alimentos respaldados por los



beneficios económicos que esta producción puede tener para la industria, aumentando también la probabilidad de daños por contaminación de los mismos (Mahmood I. y col. 2016).

Sin embargo, la utilización de pesticidas agrícolas puede afectar también las matrices ambientales, si bien es cierto que se aplican sobre los cultivos tienen un contacto directo con los suelos del sector. Pesticidas como carbamatos, organofosforados y piretroides pueden dañar la biodiversidad de especies y afectar a insectos beneficiosos. Los organofosforados, son además altamente tóxicos para aves, se han informado casos de intoxicación, debido a que incluso en cantidades menores a las dosis letales el pesticida es capaz de afectar el sistema nervioso provocando cambios en la conducta del ave (Pesticides reduce biodiversity 2010). Estos compuestos presentes en suelos según sus características y las propiedades del suelo al que se enfrentan pueden presentar diferentes comportamientos como movilidad y persistencia o volatilidad, pudiendo trasladarse a cuerpos acuáticos a través de lixiviación o escorrentía, generando el desequilibrio y la disminución de poblaciones acuáticas principalmente de plantas que son las encargadas de mantener el nivel de oxígeno disponible que permite las condiciones adecuadas para todas las especies presentes, o formar parte de la atmósfera según condiciones climáticas y volatilidad de cada uno de ellos (Aktar Md. y col. 2009).

#### **1.4 Situación actual de pesticidas en Chile**

Actualmente el organismo encargado de la importación y regulación de la comercialización y uso de pesticidas en Chile es el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG). Tiene como función comprobar la identidad de pesticidas importados, su composición química y cumplimiento de normas establecidas según procedimientos señalados en la Resolución N° 1.038 de 2003. El manejo de plaguicidas y pesticidas en Chile está normado por el decreto n° 158 promulgado el 30 de septiembre de 2014 que establece las condiciones para la seguridad sanitaria de las personas en la aplicación terrestre de plaguicidas agrícolas, y el decreto n° 120 promulgado el 24 de junio de 2014 sobre el reglamento de aplicación aérea de plaguicidas, ambos dirigidos a resguardar la

salud de las personas que están expuestas a estas sustancias, principalmente personal involucrado en las labores de aplicación de los productos en zonas agrícolas y habitantes de zonas aledañas que podrían resultar expuestos. Además existen otros decretos y normas que rigen diferentes aspectos como la resolución de casos de intoxicación y criterios de clasificación toxicológica.

Según un artículo publicado en diario El Mercurio en febrero del año 2016 en base al informe de declaración de ventas del Servicio Agrícola y Ganadero del año 2012 (Díaz. 2016), los fungicidas serían los agroquímicos más vendidos en el país con un 50% de las ventas, seguidos por los que tienen sales que se usan en la impregnación de la madera. Herbicidas e insecticidas registraron 20% de ventas para cada categoría, dentro de los insecticidas los que son fabricados en base a aceite liderarían las ventas y para herbicidas los que tienen como base el glifosfato. Finalmente un 10% de las ventas corresponde a misceláneos. Además se informó que en Chile hay 1188 plaguicidas autorizados de los cuales 71 corresponden a las categorías Ia y Ib, considerados como los de mayor riesgo, donde 41 de estos compuestos se utilizan en la fumigación de suelos e industria de la madera y productos hortofrutícolas en cámara y los otros 30 son insecticidas.

Respecto a la investigación realizada en Chile sobre pesticidas y medio ambiente: En el año 1999 se realizó un estudio sobre la presencia de pesticidas organoclorados en suelos agrícolas en la provincia de Chiloé y los resultados arrojaron que estos se presentaban en bajas concentraciones y situación similar en toda la provincia (Jerez S. 1999).

En el año 2002 se publicó un trabajo de la Universidad Austral donde se estudió la presencia de fluvalinato (pesticida piretroide sintético) en muestras de cera de abeja pertenecientes a la décima región. Los resultados obtenidos se encontraban bajo los niveles máximos de residuos y más bajos que los encontrados en otros países (Sillard S. 2002).



Por otra parte en el año 2005 se realizó un estudio de determinación de pesticidas en muestras de plantas de leche en las regiones novena y décima del país, los resultados arrojaron que los niveles de concentración de los pesticidas encontrados fueron inferiores a los Límites máximos de residuos fijados por el Ministerio de salud en 1999. Se determinó además que no hay gran diferencia de residuos de pesticidas entre ambas regiones y se sugiere que en general la contaminación por pesticidas es relativamente baja en el sector. (Barrientos A. 2005)

Durante el año 2010 se reportaron 379 notificaciones de intoxicaciones agudas por plaguicidas en Chile, siendo la Región Metropolitana la que presenta el mayor número de intoxicaciones, seguida por las Regiones de O'Higgins, Bío-Bío, Maule y finalmente Arica y Parinacota. Dentro de los casos informados, el 23% fue causado por plaguicidas de categoría Ia y Ib. Dentro de los casos de muertes por plaguicidas gran cantidad corresponden a las temporeras y trabajadores agrícolas que son quienes tienen el contacto directo con los productos ya sea por manipulación, exposición dérmica y oral. Además de no tener los cuidados necesarios al momento de manipular los compuestos, se debe considerar que la principal fuente de alimentación de estos trabajadores proviene de los mismos cultivos o cuerpos de agua cercanos al lugar donde aplican los pesticidas.

Como intoxicaciones causadas por pesticidas se consideran los casos de daños severos como enfermedades crónicas desarrolladas a partir de la exposición al compuesto que pueden provocar traumas permanentes o incluso la muerte. Además de accidentes laborales y contacto por derrame o por no contar con las medidas de precaución adecuadas al momento de tratar con compuestos tan dañinos. (RAP-AL. 2010).



## **1.5 Abejas como insectos polinizadores.**

### **1.5.1 Importancia económica de las abejas.**

Las abejas melíferas, abejorros y abejas solitarias son los polinizadores más comunes y económicamente importantes en el mundo ya que el 35% de la producción agrícola de alimentos depende de estos insectos (Klein y col. 2007). La FAO (2014) estima que 100 especies de cultivos proporcionan el 90% de los alimentos en el mundo, de las cuales 71 son polinizadas por abejas, otorgándole un alto valor económico a la participación de la abeja de miel en la producción de alimentos. Además, estos grupos de himenópteros son los principales responsables de la polinización de la flora nativa de cada país, con un impacto directo sobre la mantención de la diversidad biológica que caracteriza las distintas regiones del planeta.

En Chile, entre el 70-90% de la fruta comercializada es polinizada por abejas (ODEPA 2015). En este sentido, el aporte económico realizado por *A. mellifera* no es sólo un reflejo del rendimiento de miel por colmena sino también una contribución mucho mayor, pero a la vez menos evidente, en la producción y exportación de frutas, hortalizas y semillas originadas gracias al servicio de polinización.

### **1.5.2 Disminución global de la población de abejas.**

Se ha planteado una disminución de la población de *Apis mellifera* L. en diferentes países (Gallai y col. 2009; Van Engelsdorp y col. 2009; FAO 2014), que se ha atribuido a factores bióticos y abióticos, químicos, biológicos y factores de manejo de la colmena. Tales como:

- a. Agroquímicos utilizados alrededor de la colmena, frecuencias de tratamientos sanitarios en la colmena y disponibilidad de recursos ecológicos como fuente de alimentación.
- b. Aumento creciente de la superficie cultivada de rubros de importancia económica y 100% dependientes de la polinización, por lo que la escasez de abejas disponibles para la polinización podría poner en peligro la producción de frutas,

hortalizas y semillas requeridas por la población mundial (Aizen y col.2009; Lach y col. 2015).

- c. Vectores de enfermedades: El ácaro *Varroa* (*Varroa destructor*) es actualmente una de las más graves plagas que afectan a las poblaciones de abejas y una de las causas de la disminución de las abejas melíferas. El hongo *Nosema* (*N. apis* y *N. ceranae*) junto a *Varroa*, son considerados los principales factores bióticos que afectan negativamente la salud de las abejas en el mundo (EURL 2011; OIE 2012).
- d. Plaguicidas: tanto de uso agrícola como apícola, impactan sobre el rendimiento de las abejas cuando éstas son expuestas a ambientes contaminados. Cualquiera sea el origen de la exposición, tanto los efectos directos como sobre la reproducción y el comportamiento de las abejas, los revela como una importante causa de disminución de las abejas en todo el mundo (Rișcu y Bura 2013).

### **1.5.3 Situación sanitaria de la apicultura en Chile.**

En Chile, la investigación científica en el ámbito de la salud de las abejas analiza muestras de abejas adultas y de cría (Martínez y col. 2012; Rodríguez y col. 2014), sin embargo la evidencia asociada a sanidad apícola es irregular y a menudo pobremente documentada. Por otra parte, no hay datos actualizados sobre el número de apicultores ni el número de colmenas existentes en Chile, por lo que los datos oficiales disponibles que se utilizan como referencia son aquellos registrados en el Censo Agropecuario de 2007. Sin embargo, se sabe de la presencia de ciertos patógenos como *Varroa* y *Nosema* en la zona sur del país principalmente.

Se cree que la ubicación geográfica de la colmena es determinante debido a las condiciones climáticas y a la actividad agrícola que se desarrolla en los alrededores de la colmena que además de ser una fuente de recursos para las abejas puede ser una fuente de contaminación por agroquímicos.

## 1.6 Pesticidas y *Apis mellifera*.

Una de las formas de propagación de los pesticidas es a través de la polinización. Cuando ciertos insectos polinizadores toman contacto con ellos ya sea por tacto o consumo, comienzan a formar parte de la cadena de transporte de pesticidas, llevándolos a su hábitat o contaminando otras de sus fuentes de alimentación. A pesar de realizar un servicio de polinización, la contaminación ambiental puede causar grandes efectos en su calidad de vida provocando enfermedades severas e incluso la muerte. El impacto que causan los pesticidas sobre las colonias de *Apis mellifera* se ha estudiado de forma general a través de la medición de las concentraciones relativas de pesticidas en las fuentes de alimentación de las abejas y se ha comprobado que estas tienen preferencia por fuentes de alimentación que contienen pesticidas de tipo neonicotinoides (Kessler y col. 2015), insecticidas de baja selectividad que afectan al sistema nervioso de los insectos. Las larvas de abeja están directamente expuestas a los plaguicidas a través del consumo de polen y néctar contaminado con los productos químicos aplicados en el campo y en las colmenas, compuestos detectables tanto en las cargas de polen como en el pan de abeja, ya que representan las fuentes de proteínas para las larvas (Chauzat y col. 2011). A través de este sustrato, las abejas pueden estar expuestas a dosis letales o sub letales de plaguicidas, que pueden impactar negativamente su desarrollo o longevidad (Zhu y col. 2014).

Uno de los grandes problemas del alcance de estos pesticidas en las colmenas es que la miel y el pan de abeja pueden retener los compuestos por un largo tiempo aumentando la probabilidad de exposición de estos, acumulándolos por temporada o favoreciendo el sinergismo entre ellos. Se debe considerar que en el pan de abeja está la principal fuente de alimentación de estos insectos polinizadores y que su segunda fuente directa es el polen de vegetación cercana expuesta al mismo tipo de contaminación. En los últimos años y en diferentes países del mundo se han reportado casos de colapso de colmenas, síndrome que consiste en la desaparición repentina de gran porcentaje de abejas que abandonan su colmena. No se conocen las causas aún, ya que no se han observado los cuerpos muertos en los radios cercanos y se ha informado una



disminución global de la población de abejas. Se cree que una de las causas de este síndrome y las enfermedades más graves que puede presentar la colmena tienen relación con los pesticidas utilizados que afectan al medio ambiente (Cepero y col. 2014), debido a que la mayoría de ellos como se mencionó anteriormente funcionan bloqueando el sistema nervioso, memoria, aprendizaje, orientación y diversos factores que son esenciales para la abeja en su ubicación, alimentación y producción eficiente. Además, cuando una colmena tiene problemas de sanidad ya sea por contaminantes externos que se han alojado en las matrices o por abejas que no logran llevar a cabo la protección y mantenimiento de la colmena las principales afectadas son las larvas que según el tipo de problema que las afecta pueden secarse, no desarrollarse, o presentar problemas en su desarrollo.

Hay compuestos que además de perjudicar la calidad de vida de las abejas en general, son capaces de afectar su proceso de reproducción. Estudios han indicado que la abeja reina sufre mutaciones en su aparato reproductivo, disminuyendo el tamaño celular y la cantidad de óvulos en su periodo de vida fértil (Haarman y col. 2002).

Se ha informado además que los efectos sinérgicos de piretroides y triazoles o imidazoles en fungicidas son peligrosos para las abejas (Pilling y col. 1995). Además de neonicotinoides como clothianidin e imidacloprid que afectan incluso en bajas concentraciones de forma negativa, induciendo un extraño comportamiento en las abejas que les impide alimentarse de la forma correcta (Yang y col. 2008) por medio de la pérdida de memoria, olfato o la reducción de su capacidad de aprendizaje (Decourtye y col. 2010).

Actualmente también se están desarrollando estudios que proponen emplear la medición del efecto nocivo de pesticidas en abejas *Apis mellifera* como indicador del impacto en otras especies polinizadoras no domésticas (salvajes), tales como *Bombus terrestris* y *Osmia bicornis*. Se ha concluido que a pesar de las diferencias entre estas especies, un adecuado análisis estadístico es capaz de hacer predicciones acertadas a largo plazo respecto del efecto de pesticidas sobre especies polinizadoras salvajes presentes en la naturaleza (Heard y col. 2016). Se está estudiando además la importancia



de los efectos de los pesticidas sobre abejas aun cuando se encuentran en dosis subletales, a través de diferentes métodos de cromatografía con el fin de desarrollar técnicas con límites de detección más bajos y obtener información más certera (Balsebre y col. 2016). Esto debido a la gran sensibilidad que presenta *Apis mellífera* respecto a otras especies de abejas (Arena y col. 2014).

Considerando la exagerada e indebida utilización de plaguicidas en Chile, que ha aumentado considerablemente con los años (Science Special Section 2013) la importancia de sus ingredientes activos, el ciclo ambiental persistente que pueden desarrollar, y las consecuencias que pueden causar; se hace necesario profundizar en sus propiedades físico-químicas para predecir su comportamiento y estimar el riesgo asociado a su presencia en el medio ambiente con el fin de comprender sus impactos y por lo tanto encontrar un modo de solución a ellos.

### **1.7 Modelos matemáticos para estimación de impacto de pesticidas sobre medio ambiente y sobre *Apis mellifera*.**

Debido a la importancia que representa el conocimiento de los efectos y concentraciones indeseables de un determinado pesticida en las diferentes matrices ambientales y la forma en que pueden afectar a los organismos vivos, junto con el aumento considerable de la utilización de pesticidas en el mundo se han establecido modelos matemáticos que permiten calificar cuantitativamente dichos compuestos según su peligrosidad o que entregan un valor respecto a la probabilidad del daño que puede causar un pesticida sobre una especie determinada.

Uno de los modelos más interesantes que representa una visión cuantitativa de la peligrosidad del compuesto es el de Kovach y col. 1992, donde se calcula el cociente de impacto ambiental para pesticidas según su peligrosidad basada en la relación entre sus características de toxicidad y sus propiedades fisicoquímicas, dando información numérica del impacto que pueden causar en diferentes componentes ambientales como: agricultores que manipulan el pesticida, consumidores, especies de organismos vivos, aguas, suelos y atmósfera. El valor numérico que se obtiene para cada caso se puede relacionar estrechamente con las propiedades fisicoquímicas que determinan el

comportamiento ambiental del pesticida, por ejemplo, si un compuesto tiene alto potencial de lixiviación se podría predecir que al ser aplicado en suelos y según su periodo de persistencia, tardará un rango de tiempo acotado en llegar a aguas subterráneas, donde según los valores numéricos calculados a través del modelo matemático para esta componente se puede discutir si causará un impacto alto o despreciable y cuál será su próximo paso en el ciclo ambiental, si es volátil y una parte de él se propagará por la atmósfera generando o no segundas reacciones en ella, e incluso se podría discutir si puede experimentar bioacumulación afectando la cadena trófica de acuerdo a su lipofilidad y toxicidad asociadas. Al conocer la probabilidad de que un compuesto impacte un componente ambiental y el valor asignado a ese impacto se puede establecer una predicción respecto al comportamiento ambiental del compuesto.

Por otro lado se han desarrollado ecuaciones matemáticas que considerando datos como la presencia de un pesticida en un determinado lugar y la dosis letal del compuesto para diferentes especies como aves, peces, abejas, insectos, entre otros, permiten calcular el porcentaje de riesgo de la presencia de este pesticida en la exposición a estas especies (Sánchez-bayo 2014).

De esta forma, conociendo

- la dosis letal de un compuesto en *Apis mellifera*, es decir la concentración de compuesto que se requiere para que la mitad de la población abejas que se expongan a él tengan consecuencias letales,
- datos numéricos sobre la frecuencia del pesticida en el sector de análisis que se refiere a la cantidad de muestras que contienen trazas del pesticida respecto a un número total de muestras seleccionadas y
- un promedio de la concentración más frecuente o representativa de las muestras analizadas,

se puede determinar la magnitud del impacto de un compuesto en particular en la frecuencia y concentración dadas a través de un porcentaje asignado al riesgo que significa esta situación para las colmenas de *Apis mellifera* que puedan exponerse a él.

En este trabajo el interés principal se enfocó en la estimación cuantitativa del impacto ambiental y de los potenciales impactos sobre la especie *Apis mellifera*, como se expone en la metodología (sección II, pág. 23).

## **1.8 Objetivos.**

### **1.8.1 Objetivo General.**

Determinar el riesgo ambiental que conlleva el uso de cinco pesticidas de mayor uso en Chile y analizar la toxicidad de estos sobre insectos polinizadores específicamente *Apis mellifera* y las consecuencias que pueden causar sobre el medio ambiente.

### **1.8.2 Objetivos Específicos.**

- Recopilar antecedentes sobre la situación actual del uso de pesticidas en el mundo y en Chile.
- Seleccionar cinco de los diez pesticidas más utilizados en Chile y establecer su comportamiento químico.
- Analizar parámetros relacionados con el impacto ambiental, efectos sinérgicos y toxicidad aguda de los compuestos seleccionados.
- Estimar el impacto potencial de los cinco pesticidas seleccionados sobre *Apis mellifera*.



## II. METODOLOGÍA.

### 2.1 **Recopilación de antecedentes sobre la situación actual del uso de pesticidas en el mundo y en Chile.**

Se realizó una revisión bibliográfica sistemática descriptiva y evaluativa con el fin de conocer el comportamiento de diversos pesticidas en el medio ambiente y sus afectos tanto en la vida animal como humana. Esta revisión consideró manuscritos, tesis, y libros sobre la situación actual de pesticidas como documentos primarios y catálogos, fichas técnicas y resoluciones ambientales legislativas de diferentes países como documentos secundarios. Además se revisaron informes de ventas del Servicio agrícola y ganadero de Chile (SAG) para obtener información acerca de los compuestos más vendidos en Chile y las cantidades asociadas.

### 2.2 **Selección de los pesticidas más utilizados en Chile, sus características químicas y usos.**

De la información recopilada, se obtuvo el ranking de los diez pesticidas más vendidos en Chile en los años 2009 y 2010. Dentro de esos compuestos se seleccionaron cinco según criterio numérico de ventas, composición e implicancia ambiental. Se investigaron las propiedades fisicoquímicas más relevantes de cada compuesto, familia química a la que pertenece, metabolitos que puede desarrollar y enfermedades y cultivos en los que se utiliza normalmente según documentos secundarios encontrados en la revisión bibliográfica.

### 2.3 **Análisis de parámetros relacionados con el impacto ambiental, efectos sinérgicos y toxicidad aguda de los compuestos seleccionados.**

Para estimar el ciclo ambiental que desarrolla cada uno de los pesticidas se analizó su comportamiento en las diferentes matrices según propiedades fisicoquímicas.

- Respecto al **Comportamiento en suelos** se discutió la persistencia del compuesto definida en base al tiempo de vida media, es decir, la cantidad de tiempo que demora en disminuir la concentración del pesticida a la mitad.



- Se analizó la **Capacidad de fijación en el suelo** y en materia orgánica a través de la constante  $K_{oc}$  que representa la afinidad de los pesticidas por las partículas de suelo y se determina mediante un coeficiente de partición que relaciona la cantidad de pesticida en el suelo con la concentración del pesticida en la solución suelo.
- Se analizó la **Fijación en grasas animales** a través del coeficiente de partición  $K_{ow}$  entendido como el coeficiente de partición octanol-agua que es una medida de cómo una sustancia se distribuye entre dos solventes inmiscibles entregando un valor relativo a la polaridad del plaguicida para estimar su fijación en grasas animales.
- Se discutió además el **Potencial de lixiviación** según índice de GUS que en base a propiedades fisicoquímicas del agroquímico y propiedades del suelo representa la tendencia de que un plaguicida pueda o no lixiviar a través del suelo estudiado.
- Respecto a su **Presencia en aguas**: se analizaron los valores de solubilidad y estabilidad en solución.
- Respecto a la **Matriz atmosférica**: se discutió el valor de su presión de vapor que permite estimar la volatilidad del compuesto, considerando que un pesticida con una presión de vapor menor a  $7.5 \times 10^{-11}$  mmHg tiene alta afinidad al suelo o agua y bajo potencial para volatilizarse y que un pesticida con una presión de vapor mayor a  $7,5 \times 10^{-6}$  mmHg tiene baja afinidad por suelo o agua y alto potencial de volatilización y por lo tanto su participación en la atmósfera, ya sea por segundas reacciones, descomposición o propagación.

Con los datos obtenidos correspondientes a las propiedades de los compuestos de interés se realizó un cálculo a partir del modelo matemático establecido por Kovach en 1992 (ecuación 1) que permite estimar un **valor del impacto ambiental** de cada uno de estos compuestos separado por diferentes componentes.

$$\{C[DT 5)+(DT P)]+[(C(\frac{S+P}{2})SY)+(L)]+[FR)+(D(\frac{S+P}{2})3)+(ZP3)+(BP5)]\}_3^1 = EIQ$$

(Ecuación 1)

Dónde:

DT:	toxicidad dérmica	S:	vida media en el suelo
C:	toxicidad crónica	Z:	toxicidad en abejas
SY:	sistémico o no sistémico	B:	toxicidad para artrópodos beneficiosos
F:	toxicidad en peces	L:	potencial de lixiviación
P:	vida media en las plantas	R:	potencial de pérdida superficial
D:	toxicidad para aves		

Los valores asignados a cada variable se determinan de acuerdo a su gravedad y otros criterios representados con números del 1 al 5.

Se discutió el efecto combinado de los pesticidas en función de sus modos de acción, familia química y persistencia. De esta manera se estimó la posibilidad de que los efectos desarrollados por la aplicación de dos o más pesticidas sean sinérgicos, aditivos, neutralizantes, opuestos o independientes.

#### **2.4 Impacto potencial de los pesticidas seleccionados sobre *Apis mellifera*.**

Como una forma de estimar el riesgo que implica la presencia de estos compuestos para la calidad de vida de una de las especies más importantes que realizan servicio de polinización en el mundo, Sánchez-Bayo estableció en 2014 un modelo matemático (ecuación 2. Pág 26) que permite relacionar la frecuencia de contaminación comprendida como la cantidad de muestras que contienen alguna concentración del compuesto respecto a la totalidad de muestras analizadas, y la dosis consumida que se obtiene del promedio de concentración de compuesto encontrado en las muestras y se expresa en su equivalente a la cantidad presente en 1 gramo de muestra.

Considera un gramo debido a que las abejas tienen contacto con un gramo de polen al día. Estos datos se relacionan a su vez con la dosis letal del compuesto, que representa la cantidad de microgramos que debe ser consumida por abejas para que la mitad de su población tenga consecuencias letales, el resultado obtenido se duplica debido a que la dosis letal expresada en  $\mu\text{g Abeja}^{-1}$  corresponde a la exposición por contacto o consumo de la abeja al pesticida en un periodo de 48 horas. Por lo tanto esta fórmula indica el porcentaje de probabilidad de que la presencia de un determinado

compuesto en la frecuencia y dosis hallado sea mortal para al menos la mitad de las abejas que se expongan a estas condiciones.

$$\frac{\text{Frecuencia (\%)} \times \text{dosis de residuo } (\mu\text{g})}{\text{LD}_{50} \left( \mu \frac{\text{g}}{\text{abeja}} \right)} = \text{porcentaje de riesgo} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Dónde:

Frecuencia:	Cantidad de muestras que presentan alguna concentración del compuesto, respecto al total de muestras tomadas.
Dosis de residuo:	Promedio de los valores de las concentraciones que presenta el compuesto, en la equivalencia de compuesto presente, dosis de consumo y contacto por abeja.
LD <sub>50</sub> :	Dosis letal del compuesto.

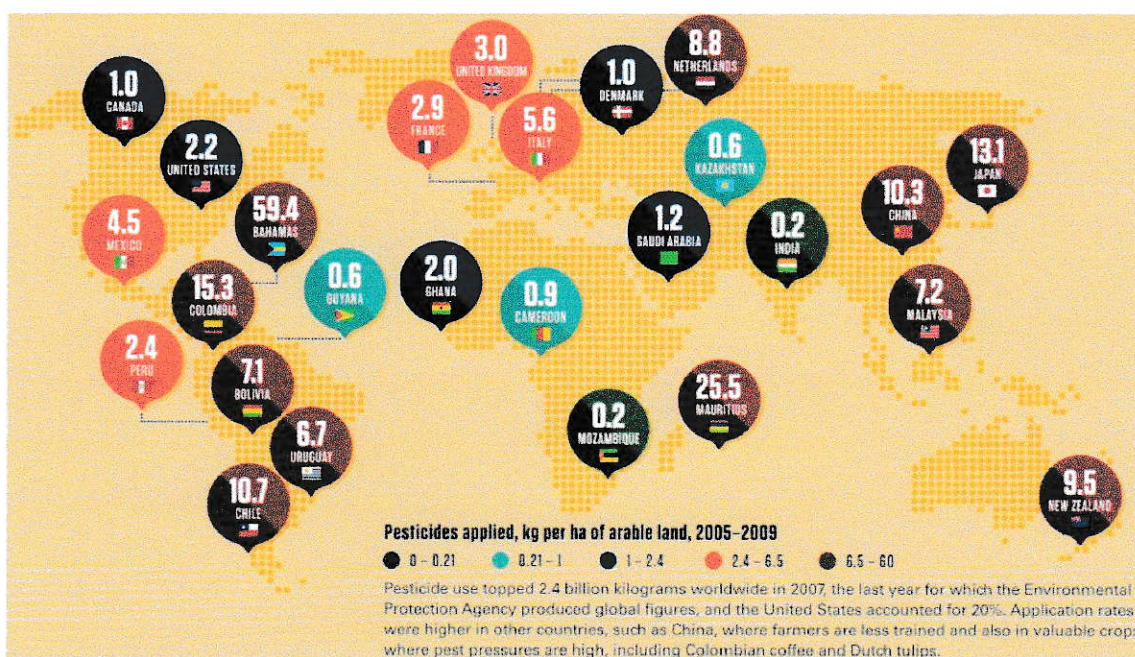


### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Antecedentes de la situación actual de pesticidas en el mundo y en Chile.

##### 3.1.1 Situación actual de los pesticidas en el mundo.

Según la Sección Especial de la revista Science publicada en agosto de 2013, entre los años 2005 y 2009 se han registrado altos niveles de uso de pesticidas por área de suelo cultivable en el mundo. Bahamas, Colombia, Nueva Zelanda, China, Chile, Bolivia, Uruguay, Mauritius, Netherlands, Malaysia y Japón fueron los que registraron mayores valores asociados, mientras que India y Mozambique fueron los que presentaron los números más pequeños, como se indica en la figura 3.



**Figura 3.** Kilogramos de pesticidas aplicados por hectárea de suelo cultivable por región entre los años 2005 y 2009 (Special Section. Science 2013).

Dentro del uso de pesticidas se analizó el promedio de millones de kilogramos de insecticidas usados en estados Unidos, considerando dos categorías: organofosforados y no organofosforados entre los años 1980-2007, donde se observó que en los años 80 la

cantidad de insecticidas usados alcanzaban los 100 millones de kilogramos, cifra que disminuyó en 40% hacia el año 1990, desde ese entonces se ha mantenido relativamente constante hasta el año 2007 con un promedio de 55 millones de kilogramos de insecticidas usados en total por año. En los primeros años, 1980-2001 se registró mayor porcentaje de venta de insecticidas organofosforados y a partir del año 2002 se aumentó el uso de otros insecticidas respecto a los organofosforados. Este cambio en el uso de los insecticidas puede deberse a normas establecidas en vista del daño que significa el uso de los insecticidas organofosforados a nivel mundial que habían demostrado exagerados niveles de toxicidad con graves consecuencias, ocupando los primeros lugares de casos de toxicidad aguda según el centro de información y asesoramiento toxicológico de Uruguay entre los años 1996 y 1998.

Se informó además que el 98% de las intoxicaciones agrícolas en América Central no son reportadas, se registró 42% menos de especies de invertebrados involucrados en contaminación por pesticidas y una disminución del 85% en la cantidad de abejas reinas expuestas a insecticidas en las colmenas. Junto con estos antecedentes se presentó un análisis de la tendencia de ventas de pesticidas en millones de dólares, donde el Medio Oriente y África obtienen los valores menores con un promedio de 1000, Latinoamérica incrementó considerablemente desde el año 2007 alcanzando en promedio 7000 millones de dólares en ventas entre el 2007 y el 2012. Asia y Europa registraron también un aumento constante con su máximo en el año 2008 y un incremento constante posteriormente alrededor de 10 mil millones de dólares. América del Norte comenzó en el año 2000 con 9000 millones de dólares en ventas de pesticidas y se ha mantenido relativamente constante con una tendencia de crecimiento entre 2010 y 2012.

### **3.1.2 Situación del uso de pesticidas en Chile.**

A continuación se presentan en las tablas 2-5 los datos correspondientes a la cantidad total de compuestos vendidos anualmente según los informes de venta de plaguicidas de uso agrícola en Chile en los años 2009 y 2010 para los diez ingredientes activos más vendidos de la serie 1000 que contempla insecticidas, rodenticidas y acaricidas y para los diez ingredientes activos más vendidos de la serie 2000 que



contempla fungicidas y bactericidas. Para este trabajo se seleccionaron pesticidas de serie 1000 y 2000 debido a que según publicaciones científicas sobre presencia y daño de pesticidas en colmenas de abejas estos son más frecuentes respecto a serie 3000 (herbicidas) y serie 4000 (misceláneos) (Mullin y col.2010, Sánchez-Bayo.2014). Esto puede deberse al tipo de cuidado que requieren los cultivos cercanos a las colmenas de abeja estudiadas.

**Tabla 2.** Ingredientes activos serie 1000 (Insecticidas, Rodenticidas, Acaricidas)- total país, año 2009 (SAG 2009).

Ingrediente activo	kg o L (según corresponda)
Aceite parafínico	3.462.793,62
Clorpirifos	746.369,07
Azinfós-metilo	277.717,20
Abamectina	264.114,24
Metidación	260.653,00
Esfenvalerato	239.379,59
Diazinón	201.644,00
Lambda-cihalotrina	137.104,72
Carbarilo	106.646,60
Imidacloprid	100.275,44



**Tabla 3.** Ingredientes activos serie 2000 (Fungicidas, Bactericidas)- total país, año 2009 (SAG 2009)

Ingrediente activo	Kg o L (según corresponda)
Azufre	12.525.268,98
Trióxido de cromo/ óxido cúprico/ pentóxido de arsénico	1.185.115,00
Oxicloruro de cobre	818.224,28
Carbendazima/mancozeb	722.635,43
Oxido cuproso	671.985,00
Óxido cúprico/pentóxido de arsénico/trióxido de cromo	613.985,00
Clorotalonil	468.398,14
Mancozeb	338.133,00
8-Quinolínolato de cobre	279.523,00
Ciproconazol/trifloxistrobina	267.960,00

**Tabla 4.** Ingredientes activos serie 1000 (insecticidas, rodenticidas, acaricidas)- total país, año 2010 (SAG 2010).

Ingrediente activo	Kg o L (según corresponda)
Aceite parafinico	3.389.741,79
Clorpirifos	580.397,35
Azinfós-metilo	368.233,00
Metidati3n	365.658,00
Indoxacarb	339.507,41
Metamidof3s	250.606,06
Imidacloprid	245.201,34
Metomilo	216.646,64
Lambda-cihalotrina	210.162,96
Diazin3n	186.801,60

**Tabla 5.** Ingredientes activos serie 2000 (fungicidas, bactericidas)- total país, año 2010 (SAG 2010).

Ingrediente activo	kg o L (según corresponda)
Azufre	14.814.407,65
Trióxido de cromo/ óxido cúprico/ pentóxido de arsénico	763.437,00
Óxido cuproso	699.577,40
Oxicloruro de cobre	626.317,31
Hidróxido de cobre	617.134,00
Mancozeb	375.977,40
Sulfato cuprocálcico	373.193,00
Óxido cúprico/pentóxido de arsénico/trióxido de cromo	367.400,00
Clorotalonil	287.886,18
Tebuconazol	267.007,73

### 3.2 Selección de los pesticidas más vendidos en Chile y su comportamiento químico.

Dentro de los diez primeros compuestos más vendidos para cada una de las tablas expuestas anteriormente se seleccionaron cinco en total, bajo el criterio de estudiar los que de un año a otro han aumentado sus ventas considerablemente como el caso de indoxacarb, clorotalonil y tebuconazol, y los que se repitieron dentro de los primeros diez lugares en ambos años como clorpirifos y diazinón.

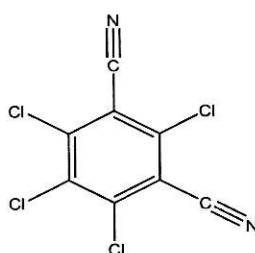
#### 3.2.1 Comportamiento químico de los compuestos seleccionados.

A continuación se presenta el comportamiento químico de los compuestos seleccionados analizado según estructura química, propiedades fisicoquímicas, sus efectos sinérgicos, toxicidad e impacto sobre *Apis Mellifera*, según los criterios y definiciones indicados en la sección II (Pág. 23).

**Clorotalonil.** Es un fungicida que controla la respiración de hongos patógenos utilizado para combatir enfermedades como tizón tardío y temprano, mancha gris de hoja, botritis

alternariosis (*Alternaria cucumerina*), moniliasis (*Monilla laxa*), *Mycosphaerella nubilosa*, *Mycosphaerella madeirae*, en cultivos como papas, tomates, apio, berenjena, ají, pimiento, melón, sandía, zapallo, pepino, cebolla, ajo, chalotas, puerros, repollo, bruselas, brócoli, coliflor, frejol, vides, ciruelo, duraznos, cerezos, frutillas, frambuesas, arándanos, mora, grosella, trigo, eucaliptus, pinos y algunos tipos de moho (*Trichoderma* y *Fusarium*) en madera verde (SAG).

Su estructura molecular es la siguiente:



**Figura 4.** Estructura molecular de clorotalonil.

Corresponde a la familia química de aromáticos policlorados y su mecanismo de acción es a través de la inhibición de la espiración de células del hongo. Tiene un aspecto sólido cristalino incoloro e inodoro. Punto de fusión de 252,1°C. Punto de ebullición de 350°C y solubilidad en agua de 0.81 mg L<sup>-1</sup> a 25°C (ANLA. 2015). Para comprender el comportamiento ambiental de clorotalonil se analizarán las propiedades fisicoquímicas específicas que se presentan a continuación.

**Tabla 6.** Propiedades fisicoquímicas relevantes de clorotalonil (ANLA.2015).

Presión de vapor	Log Kow	Koc	Índice de GUS	DT <sub>50</sub> Suelos	DT <sub>50</sub> Aguas
5,7 x 10 <sup>-6</sup> mmHg	2,94	300-7000 mL g <sup>-1</sup>	2,82	10-70 días	5-15 días por metabolismo anaeróbico. 2 horas -8,3 días por metabolismo aeróbico. 65 días por degradación fotolítica.



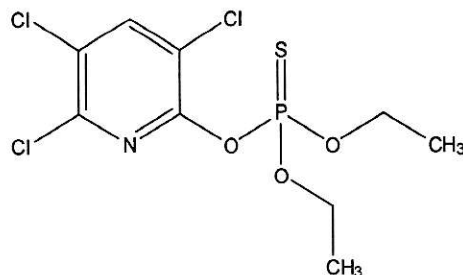
Su comportamiento en suelos indica un tiempo de vida de 10 a 70 días por lo que se considera medianamente persistente. EL valor de Koc es de 300-7000 mL g<sup>-1</sup> que indica una absorción del plaguicida en el suelo de moderada a fuerte relativa al tiempo de permanencia informado. Su coeficiente de partición octanol-agua Kow tiene un valor de log Kow = 2,94 correspondiente a un plaguicida que puede bioacumularse en grasa corporal de animales y en función del rango del valor de Koc puede fijarse o no en materia orgánica.

El índice de GUS con un valor de 2,82 indica que el compuesto es capaz de lixiviar y por lo tanto podría afectar aguas subterráneas. Su solubilidad es de 0,81 mg L<sup>-1</sup> por lo que se considera soluble permitiendo que el compuesto sea degradado en cuerpos de agua por diferentes vías, por metabolismo anaeróbico su tiempo de persistencia es de 5-15 días, considerado como no persistente. Por metabolismo aeróbico su tiempo de persistencia se encuentra alrededor de 2 horas y 8 días, con baja persistencia también y finalmente por fotólisis tiene un tiempo de vida media de 65 días que lo clasifica como medianamente persistente. Respecto a la matriz atmosférica, el compuesto presenta una presión de vapor de 5,7 x 10<sup>-6</sup> mmHg clasificándolo como no volátil. De esta forma la atmósfera no actuaría como un medio de propagación del ingrediente activo de pesticida y no permitiría reacciones de degradación en ella.

Clorotalonil presenta tres metabolitos como consecuencia de su degradación en suelos, que serán presentados en la sección siguiente (PPDB. 2007).

**Clorpirifos.** Insecticida no sistémico de rápida acción y prolongado efecto residual. Con acción de contacto, ingestión e inhalación. Controla un amplio espectro de insectos plaga como chanchito blanco (*Pseudococcus viburni*, *P. longispinus*, *P. affinis*) escamas (*Quadraspidiotus perniciosus*), pulgones (*Aphis illinoisensis*), polilla oriental (*Cydia molesta*) y trips californiano (*Frankliniella occidentalis*) en diversos cultivos como uva de mesa, manzana, frambuesa, ajo, maíz, kiwi, ají, repollo, zapallo, melón, acelga, almendros, cerezos, perales, ciruelos, cebolla, porotos, lechuga, espinaca, sandía, frutillas (SAG).

Su estructura molecular es la siguiente:



**Figura 5.** Estructura molecular de clorpirifos.

Su mecanismo de acción está asociado a la inactivación de acetilcolinesterasa interviniendo la transmisión de impulsos nerviosos. Su aspecto es de cristales blancos granulares, con ligero olor a mercaptano. Su punto de ebullición es igual a 160 °C. Tiene un punto de fusión de 41,5-42,5°C y solubilidad en agua de 1,05 mg L<sup>-1</sup> a 20° (ANLA. 2015). Para comprender el comportamiento ambiental de clorpirifos se analizarán las propiedades fisicoquímicas que se presentan a continuación.

**Tabla 7.** Propiedades fisicoquímicas relevantes de clorpirifos (ANLA. 2015).

Presión de vapor	Log Kow	Koc	Índice de GUS	DT <sub>50</sub> suelos	DT <sub>50</sub> aguas
2,5x10 <sup>-5</sup> mmHg	4,7	2785-3100 mL g <sup>-1</sup>	1,20	11-146 días	1-15 días por degradación aerobia. 30 días degradado por hidrólisis

El comportamiento de este compuesto en suelos informa un tiempo de vida media de 11-146 días ubicándolo en un amplio rango de no persistente a altamente persistente. Tiene un Koc de 2785-3100 mL g<sup>-1</sup> por lo que se considera que no es una sustancia móvil y un Log Kow de 4,7 que indica que el pesticida puede fijarse firmemente a materia orgánica y suelo y además experimentar bioacumulación. Su índice de lixiviación es de 1,20 por lo que se considera un compuesto que no lixivia,

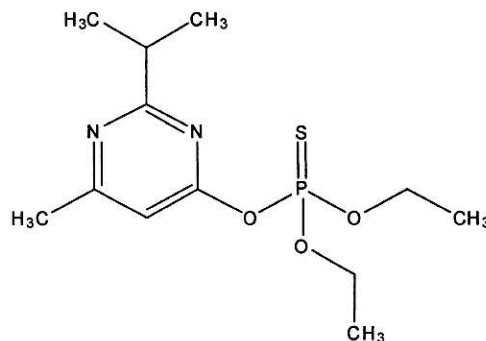
consistente con la volatilidad y firmeza de fijación en el suelo. Con este índice de lixiviación no se esperaría contaminación de aguas subterráneas pero sin embargo podría llegar por algún otro medio de propagación a cuerpos acuáticos donde reporta hidrólisis en 30 días, y que puede descomponerse por degradación aeróbica en 1-15 días lo cual indica que es ligeramente persistente.

Respecto a la matriz atmosférica se informa una presión de vapor de  $2,5 \times 10^{-5}$  mmHg, por lo que se clasifica como una sustancia volátil, indicando que podría experimentar segundas reacciones en la matriz atmosférica y que esta podría ser una vía de propagación.

Clorpirifos presenta un metabolito de formación en suelo que será discutido en la próxima sección (PPDB.2007).

**Diazinón.** Insecticida no sistémico perteneciente al grupo químico de organofosforados (Figura 6) con acción estomacal, respiratoria y por contacto. Actúa sobre escama de San José, conchuela grande café, escama blanca (*Aspidiotus nerii*), polilla oriental de la fruta (*Cydia molesta*), pulgón verde del duraznero, trips de california, chanchito blanco (*Pseudococcus viburni*, *P. longispinus*, *P. calceolariae*) chape del cerezo y burrito (*Naupactus xanthographus*) en cultivos como manzano, peral, membrillo, ciruelo, duraznero, kiwi, almendro, palto, naranjo, limonero, arándano, frutilla, mora, frambuesa, caqui, granado, chirimoyo, damasco (SAG).

Su estructura molecular es la siguiente:



**Figura 6.** Estructura molecular de diazinón.



Su mecanismo de acción implica la inhibición de la acetilcolinesterasa. Su aspecto es incoloro. Tiene un punto de ebullición de 83 - 84 °C y solubilidad en agua de 0,06 g L<sup>-1</sup> a 20°C (ANLA. 2015).

Para comprender el comportamiento ambiental de diazinón se analizarán las propiedades fisicoquímicas que se presentan a continuación.

**Tabla 8.** Propiedades fisicoquímicas relevantes de diazinón (ANLA 2015).

Presión de vapor	Log Kow	Koc	Índice de GUS	DT <sub>50</sub> suelos	DT <sub>50</sub> aguas
8,9x10 <sup>-5</sup> mmHg	3,69	609 mL g <sup>-1</sup>	1,97	27 días	50 días degradado por fotólisis 138 días degradado por hidrólisis

En suelos se determinó un tiempo de vida media de 27 días que lo clasifica como ligeramente persistente, con un Koc aproximado de 413 mL g<sup>-1</sup> que indica que el compuesto puede no ser fijado a la materia orgánica del suelo. Su Log Kow es de 3,69 que advierte fijación de este en la grasa animal y por lo tanto potencial bioacumulación. Su índice de GUS es de 1,14 por lo que se considera que no lixivia y que no representaría un gran riesgo para aguas subterráneas. Sin embargo al estar presente en cuerpos de agua superficiales ha experimentado una degradación de 50 días por fotólisis que lo hace medianamente persistente y de 138 días por hidrólisis que lo hace extremadamente persistente. Esta característica es consistente con una solubilidad muy baja de 0,06 g L<sup>-1</sup> a 20°C e indica que el compuesto puede implicar riesgo por probabilidad de exposición y por su disposición persistente a experimentar segundas reacciones en la matriz acuosa.

Con una presión de vapor de 8,9x10<sup>-5</sup> mmHg este pesticida clasifica como volátil, lo cual es consistente con la vía de exposición inhalatoria que se mencionaba



Para comprender el comportamiento ambiental de indoxacarb se analizarán las propiedades fisicoquímicas que se presentan a continuación:

**Tabla 9.** Propiedades fisicoquímicas relevantes de indoxacarb (ANLA 2012).

Presión de vapor	Log Kow	Koc	Índice GUS	DT <sub>50</sub> suelos	DT <sub>50</sub> aguas
4,5 x10 <sup>-6</sup> mmHg	4,65	4600 mL g <sup>-1</sup>	0,2	3 días	3 días, degradado por fotólisis

Presenta un tiempo de vida medio en suelos de 3 días que lo clasifica como no persistente y un Koc de 4600 mL g<sup>-1</sup> que indica que se puede fijar levemente en materia orgánica, sedimento o biota, considerando el valor de Log de Kow igual a 4,65 se estima que este compuesto más que fijarse en materia orgánica tiene un alto potencial de bioacumulación debido a su alta probabilidad de acumularse en grasas animales. Su índice de GUS de 0,2 indica que el compuesto no lixivia por lo que aguas subterráneas no serían principalmente afectadas y en aguas superficiales puede experimentar fotólisis determinando su tiempo de vida en un periodo de 3 días.

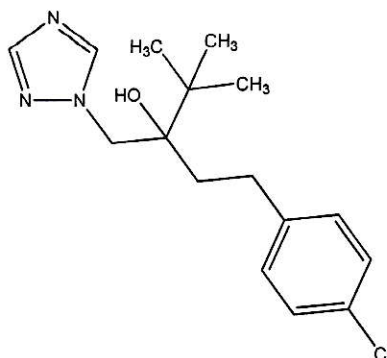
Su presión de vapor es de 4,5 x10<sup>-6</sup> mmHg clasificando como volátil.

Indoxacarb al igual que clorotalonil presenta tres metabolitos como consecuencia de su degradación en suelos que serán presentados en la sección siguiente (PPDB. 2007).

**Tebuconazol.** Es un fungicida agrícola perteneciente al grupo químico de los triazoles combate enfermedades de la madera, plateado (*Chondrosterum purpureum*), cancro europeo (*Nectria galligen*) brazo muerto de la vid (*Botryosphaeria obtusa*) y mal del pie negro de la vid (*Cylindrocarpon destructans*). Se puede utilizar en cultivos de ciruelo, cerezo, damasco, almendro, arandano, frambuesa, peral, manzano, vides, kiwi, entre otros (SAG).



Su estructura molecular es la siguiente:



**Figura 8.** Estructura molecular de tebuconazol.

Su mecanismo de acción ocurre a través de la inhibición de ergosterol. Tiene aspecto sólido de cristales incoloros. Su punto de fusión es de 102.4 °C. Su solubilidad en agua es igual a 32 mg L<sup>-1</sup> a 20 °C (ANLA 2015).

Para comprender el comportamiento ambiental de tebuconazol se analizarán las propiedades fisicoquímicas que se presentan a continuación.

**Tabla 10.** Propiedades fisicoquímicas relevantes de tebuconazol (ANLA 2015).

Presión de vapor	Log Kow	Koc	Índice de GUS	DT <sub>50</sub> suelos	DT <sub>50</sub> aguas
9,8 x10 <sup>-9</sup> mmHg	3,7	102-1249 mL g <sup>-1</sup>	5,54 considerando 610 días y 102 mL g <sup>-1</sup>	610 días	Estable a hidrólisis Estable a fotólisis

Este compuesto tiene un tiempo de vida media en suelos de 610 días, siendo extremadamente persistente, el más alto de los cinco compuestos estudiados. Presenta un Koc con un amplio rango entre 102-1249 mL g<sup>-1</sup> que indica que el plaguicida puede ser fijado en suelo biota y materia orgánica o bien exponerse por vía inhalatoria. Esto en

conjunto con un Log Kow de 3,7 indica el alto potencial de bioacumulación de tebuconazol. Su índice de lixiviación de GUS es de 5,54 que al considerar su Koc más bajo (valores para calcular GUS= 610 días de tiempo de vida media en suelos y 102 mL g<sup>-1</sup> de Koc) indica que el compuesto puede no ser retenido por la materia orgánica y por lo tanto tener un alto potencial de lixiviación. Esto implicaría riesgo de su presencia en aguas subterráneas ya que además se considera fácilmente soluble con un valor de 32 mg L<sup>-1</sup> a 20°C. Su estabilidad en cuerpos de agua es sobresaliente respecto al resto de los pesticidas analizados ya que se considera estable ante hidrólisis y ante fotólisis.

Su presión de vapor es de  $9,8 \times 10^{-9}$  mmHg clasificándose como un compuesto de bajo potencial para volatilizarse, o bien con alta afinidad por suelo y agua, tal como lo indican sus propiedades fisicoquímicas.

Tebuconazol presenta un metabolito como consecuencia de su degradación en suelos, sus propiedades se discutirán en la próxima sección (PPDB. 2007).

### **3.2.2 Metabolitos informados para los pesticidas seleccionados.**

Como consecuencia de la persistencia y reactividad de estos cinco pesticidas en las diferentes matrices ambientales, además de su exposición a organismos vivos se observa la formación de ciertos metabolitos que pueden ser generados a partir de reacciones desencadenadas, condiciones físicas o climáticas o acción microbiológica.

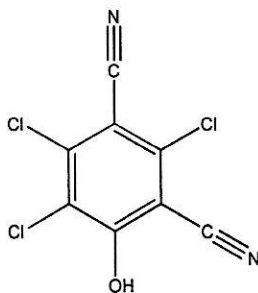
La importancia de la formación de metabolitos radica al igual que en los pesticidas como tales en la toxicidad que puedan presentar, el tiempo de persistencia y el comportamiento ambiental. A partir de su formación es como si fuesen nuevos compuestos liberados al medio ambiente, que si bien representan una rápida o favorable degradación del pesticida inicial que conlleva a la formación de estos metabolitos, pueden ser una amenaza de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas y la implicancia ambiental que puedan tener.

La ruta de degradación de numerosos pesticidas no es bien conocida y actualmente es motivo de diversos estudios. Algunos datos informados en literatura para los pesticidas seleccionados se mencionan a continuación.

Para el caso de los cinco compuestos estudiados se informan metabolitos de formación en suelo en diferentes fracciones, a continuación se presenta la información relevante de estos metabolitos sobre su comportamiento en suelos para comprender sus posibles destinos ambientales.

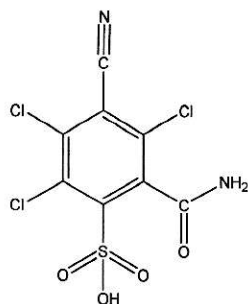
### 3.2.2.1 Metabolitos principales de clorotalonil:

En 1997 Motonaga y col. investigaron los mecanismos de supresión de la degradación de clorotalonil en el suelo, agregando secuencialmente  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso seco de clorotalonil sobre un suelo con condiciones ambientales simuladas en el laboratorio. Al principio se registró formación de ion cloruro en forma relativamente rápida (primeros 14 días) que se producía en la misma proporción que clorotalonil se degradaba, los próximos 14 días la formación de ion cloruro comenzó a disminuir. Observaron la generación de los tres metabolitos que se muestran en las figuras 9-11 y que se describen brevemente en la tabla 11. El resultado obtenido tras la aplicación repetitiva del pesticida fue la supresión de clorotalonil y acumulación del metabolito C11, que tal como se indica en la tabla tiene una mayor fracción de formación. Se observó además que cada una semana disminuía el porcentaje de oxígeno en el ambiente en un 2,1% siendo reemplazado por aire saturado de humedad. Esto demostró que la presencia de clorotalonil junto con su degradación conlleva a una disminución en la respiración del suelo.

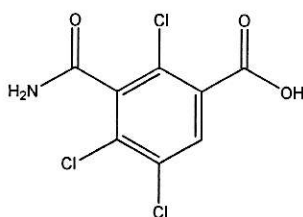


**Figura 9.** Estructura molecular de metabolito C11.





**Figura 10.** Estructura molecular de metabolito Cl2.



**Figura 11.** Estructura molecular de metabolito Cl3.

**Tabla 11.** Propiedades fisicoquímicas relevantes de los metabolitos Cl1, Cl2 y Cl3 (PPDB. 2007).

Metabolito	Nombre de estudio	Fracción	Índice de GUS	Koc	DT <sub>50</sub> Suelos
2,4,5-trichloro-6-hydroxyisophthalonitrile	Cl1	0,320	3,01	380	387 días
2-amido-3,5,6-tricloro-4-cyanobenzenesulphonic acid	Cl2	0,200	6,25	10	120 días
3-(carbamyl)-2,4,5-trichlorobenzoic acid	Cl3	0,132	4,25	77	103 días

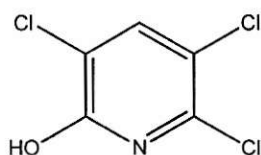
Clorotalonil presenta tres metabolitos de formación en suelo en las proporciones 0,320, 0,200 y 0,132 respectivamente. A pesar de las diferencias en sus parámetros numéricos los tres se encuentran dentro del rango “persistentes” debido a su tiempo de vida en suelos. Sin embargo el metabolito Cl1 tiene una constante de adsorción en suelo que lo clasifica como moderadamente móvil al igual que el metabolito Cl3 y el

metabolito Cl2 se clasifica como muy móvil. El índice de GUS indica que los tres metabolitos tienen alto potencial de lixiviación.

### 3.2.2.2 Metabolito principal de clorpirifos.

Racke y col. en 1996 examinaron la hidrólisis abiótica de clorpirifos en 37 suelos diferentes, con rangos de pH entre 3,8-8,5. Se esterilizaron muestras de suelo mediante irradiación, se trataron con  $[^{14}\text{C}]$  clorpirifos a  $10 \mu\text{g g}^{-1}$ , y se incubaron en condiciones estandarizadas ( $25^\circ \text{C}$ , capacidad de humedad del campo y oscuridad) durante 4 meses. Se observó que la formación de clorhidrato de clorpirifos se producía lentamente ( $<0,008 \text{ día}^{-1}$ ) en suelos ácidos ( $\text{pH} \leq 7$ ), mientras que en suelos alcalinos varió su constante hidrolítica de forma irregular ( $0,004\text{-}0,063 \text{ día}^{-1}$ ). La incubación de clorpirifos tanto con suelos estériles como no estériles reveló que aunque ambos mecanismos microbianos e hidrolíticos contribuyeron a la degradación del clorpirifos, hubo suelos en los que la hidrólisis constituyó la principal vía de degradación.

El principal metabolito que se obtiene por descomposición de clorpirifos en el suelo, según la fracción indicada en la tabla 12 donde se exponen las propiedades fisicoquímicas más importantes que revelan su comportamiento en suelos es el siguiente:



**Figura 12.** Estructura molecular de metabolito Cf1.

**Tabla 12.** Propiedades fisicoquímicas relevantes del metabolito Cf1 (PPDB. 2007).

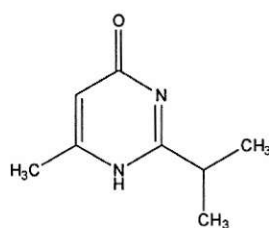
Metabolito	Nombre de estudio	Fracción	Índice de GUS	Koc	DT <sub>50</sub>
3,5,6-trichloropyridin-2-ol	Cf1	0,380	2,90	149	38,5 días

Este compuesto presenta un metabolito de formación en el suelo con una fracción de 0,380 que reporta un tiempo de vida media en suelos de 38,5 días considerado medianamente persistente, un Koc de 149 que lo clasifica como moderadamente móvil y un índice GUS de 2,9 considerado de lixiviación alta.

### 3.2.2.3 Metabolito principal de diazinón

En experimentos realizados con diazinón se determinó que los microorganismos contribuyen a su degradación pero no por metabolismo ni co-metabolismo sino por acción indirecta a través de la disminución del pH del medio. Esto sugiere que la degradación de diazinón en el suelo ocurre principalmente por hidrólisis debido a que la hidrólisis química en pH neutro no se ve muy favorecida, sin embargo al disminuir el pH del medio esta aumenta considerablemente. A pH menor a 4,5 la degradación por hidrólisis tardó menos de un día en ocurrir (Drufovka y col. 2008).

El principal metabolito que se obtiene por descomposición de diazinón en el suelo según la fracción indicada en la tabla 13, donde se exponen las propiedades fisicoquímicas más importantes que revelan su comportamiento en suelos es el siguiente:



**Figura 13.** Estructura molecular de metabolito D1.

**Tabla 13.** Propiedades fisicoquímicas relevantes del metabolito D1 (PPDB. 2007).

Metabolito	Nombre de estudio	Fracción	Índice de GUS	Koc	DT <sub>50</sub> suelos
Pyrimidinol	D1	0,820	6,81	Kfoc 5,7	126 días

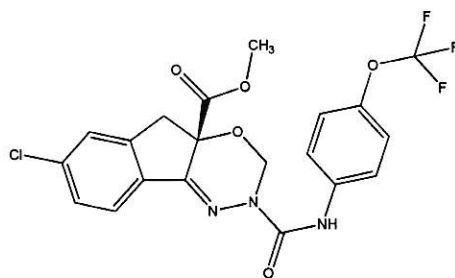


Presenta un metabolito principal formado en suelo con una fracción de 0,820. Su tiempo de vida media es igual a 126 días considerado como persistente, su constante  $K_{foc}$  es igual a 5,7 que indica movilidad del compuesto y su índice de GUS es de 6,81 considerado como un compuesto con un potencial de lixiviación extremadamente alto.

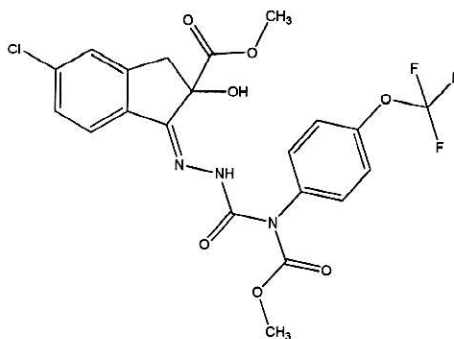
#### 3.2.2.4 Metabolitos principales de Indoxacarb.

Se estudió la degradación enantioselectiva de indoxacarb en suelos bajo condiciones no esterilizadas y esterilizadas. Se observó que en ambos suelos su degradación fue enantioselectiva. En suelos ácidos se degradó aproximadamente 5-10% de la concentración inicial después de 75 días y se prefirió la degradación del enantiómero R (Indoxacarb, Fig.7). En suelo alcalino se degradó aproximadamente la mitad de la concentración inicial debido a hidrólisis básica, donde se prefirió la degradación de S (Metabolito II, Fig 14).

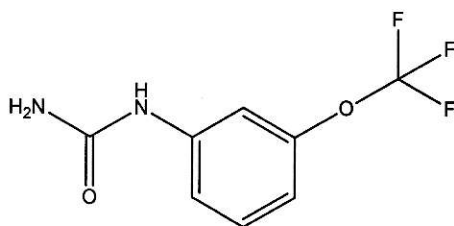
Además se informó que se obtienen otros dos metabolitos (Fig. 15-16) por descomposición de indoxacarb en el suelo, según las fracciones indicadas en la tabla 14, donde se exponen las propiedades fisicoquímicas más importantes que revelan su comportamiento en suelos.



**Figura 14.** Estructura molecular de metabolito II.



**Figura 15.** Estructura molecular de metabolito I2.



**Figura 16.** Estructura molecular de metabolito I3.

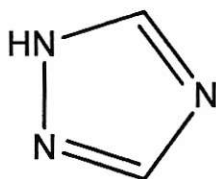
**Tabla 14.** Propiedades fisicoquímicas relevantes de metabolitos I1, I2 e I3 (PPDB, 2007).

Metabolito	Nombre de estudio	Fracción	Índice de GUS	Koc	DT <sub>50</sub> suelos
methyl-7-chloro-2,5-dihydro-2-[[[trifluoromethoxy]phenyl]amino]carbonyl]indeno[1,3,4]oxadiazine-4a(3H)-carboxylate	I1	0,186	0,29	17300	17 días
(E)-methyl 5-chloro-2,3-dihydro-2-hydroxy-1-(((methoxycarbonyl)(4-trifluoromethoxy)phenyl)amino)carbonyl)hydrazono)-1H-indene-2-carboxylate	I2	0,400	0,57	Kfoc 314	24 días
(4-trifluoromethoxy)phenyl urea	I3	0,280	1,07	Kfoc 164	20,5 días

Indoxacarb presenta tres metabolitos formados en suelo con fracciones de 0,186, 0,400 y 0,280 respectivamente. Los tres metabolitos tienen tiempos de vida que los clasifican como ligeramente persistentes e índices de GUS que indican que no lixivian. Sin embargo, su Koc clasifica a los metabolitos I2 e I3 como moderadamente móviles y al metabolito I1 como un compuesto que se puede fijar firmemente en sedimento, biota, materia orgánica e incluso contar con la cadena alimenticia como vía de exposición.

### 3.2.2.5 Metabolito principal tebuconazol.

Este metabolito (Fig. 17) se obtiene por degradación en suelo, según la fracción indicada en la tabla 15, donde se exponen las propiedades fisicoquímicas más importantes que revelan su comportamiento en suelos.



**Figura 17.** Estructura molecular de metabolito T1.

**Tabla 15.** Propiedades fisicoquímicas relevantes de metabolito T1 (PPDB. 2007).

Nombre estudio	Metabolito	Fracción	Índice de GUS	Koc	DT <sub>50</sub> Suelos
T1	1H-1,2,4-triazole	0,09	1,78	Kfoc 112	10 días

Presenta una fracción de formación de 0,09. Este metabolito tiene un tiempo de vida de 10 días que lo clasifica como no persistente, un Kfoc de 112 que indica que el compuesto puede no ser fijado a la materia orgánica del suelo y un índice de GUS de 1,78 que indica que el compuesto no lixivía, estando en el límite numérico (1,8) entre no lixiviar y ser considerado un compuesto de transición.



Además se estudió la degradación enantioselectiva de tebuconazol a partir de una mezcla racémica de este pesticida, donde se demostró que el enantiómero S se degrada más rápido en col, mientras que el enantiómero R se degrada más rápido en fruta de pepino y suelos (Wang y col. 2012).

### 3.3 Impacto ambiental de los pesticidas seleccionados y efectos sinérgicos.

#### 3.3.1 Impacto ambiental.

Se utilizará el método de Kovach y col. establecido en 1992 para estimar el impacto ambiental de los compuestos de interés. Este modelo permite relacionar las propiedades fisicoquímicas ya analizadas en una ecuación (ecuación 1) que entrega un valor cuantitativo del impacto ambiental provocado por los compuestos de interés. Al relacionar sus propiedades fisicoquímicas con la toxicidad se obtienen los valores antes mencionados según la ecuación 1 (pág. 24).

Se asignó el valor a cada variable según las propiedades fisicoquímicas del compuesto. Los valores se expresan del 1 al 5 siendo 1 lo más bajo y 5 lo más alto, según diversos criterios que se exponen a continuación para cada uno de los parámetros que contempla la ecuación de Kovach.

**DT: toxicidad dérmica** se evalúa según daños a través del valor de la dosis letal de contacto para ratas o conejos. Se asigna un valor igual a uno, es decir baja toxicidad dérmica cuando el valor de  $DL_{50}$  es mayor a  $2000 \text{ mg kg}^{-1}$ , un valor igual a 3 cuando  $DL_{50}$  varía entre  $200\text{-}2000 \text{ mg kg}^{-1}$  y un valor de 5, es decir toxicidad dérmica alta cuando  $DL_{50}$  corresponde a un rango entre  $0\text{-}200 \text{ mg kg}^{-1}$

**C: toxicidad crónica** se evalúa en función de la gravedad de daños y tiempos de daño que el pesticida puede causar según estudios realizados en ratas, a pesar de que cualquier tipo de daño que un pesticida pueda causar en un organismo debiera ser considerado como relevante y mantener una alerta en sus posibles impactos, este parámetro de la ecuación también ha sido graduado según el siguiente criterio: Si el compuesto no causa daño o causa un daño reversible no significativo se asigna un valor de 1. Si el compuesto causa un daño poco

significativo no reversible o un daño significativo reversible se asigna un valor de 3 y si el compuesto causa enfermedades graves, que con el tiempo pueden aumentar o perjudicar aún más al paciente o incluso pueden acabar con su vida directa o indirectamente se asigna un valor de 5. Estos parámetros son bastante ambiguos debido a que la “gravedad” de una enfermedad es invaluable y por lo general no se produce solo una sino varias de distintas categorías. En este trabajo no se ha asignado una toxicidad crónica baja debido a que todos los compuestos son capaces de provocar algún tipo de daño en su exposición pero al mismo tiempo ninguno ha provocado la muerte directamente y si provoca algún daño grave lo hace en exposiciones de alta concentración.

- SY:** se refiere al **modo de acción del pesticida**, asignando un 1 a los que actúan como no sistémicos, y un 3 a los que actúan de forma sistémica.
- F:** representa la **toxicidad para peces**, considerados como principales organismos acuáticos evaluados que determinarán la gravedad de la presencia del pesticida en cuerpos de agua. El criterio utilizado se basa en la  $DL_{50}$  para peces y considera la asignación de valor 1 para toxicidades mayores a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor 3 para toxicidad en un rango de  $1-10 \text{ mg kg}^{-1}$  y valor 5 para toxicidad menor a  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- L:** **potencial de lixiviación** se determina en función del índice de lixiviación de GUS, así un compuesto que tiene alto potencial de lixiviación (índice de GUS mayor a 2,8) tendrá un valor asignado de 5, un compuesto que se considera compuesto de transición o que lixivia de forma moderada con un valor del índice de GUS entre 1,8 y 2,8 tendrá un valor para este parámetro de la ecuación igual a 3, finalmente si el compuesto tiene un índice de GUS menor a 1,8 y se considera que no lixivia tendrá un valor igual a 1 para la fórmula.
- R:** **potencial de pérdida superficial**, puede darse por diferentes motivos y se refiere a la factibilidad de propagación del pesticida, en este estudio se considera el valor de R en función del potencial de lixiviación y además de la constante Koc del compuesto que hace referencia a su fijación en suelo. La ecuación propone

un valor de 1 para un potencial pequeño, 5 para uno muy alto y 3 para uno moderado. En este trabajo se consideró que los pesticidas en general tienen un R igual a 3 debido a que si bien algunos lixivian más que otros, no todos tienen la misma constante de fijación al suelo, solubilidad en agua o volatilización. De esta forma, no hay un compuesto que tenga un potencial absoluto ni un compuesto que no se propague, además en la fórmula se considera el R para evaluar la contaminación en cuerpos de agua y daño a los peces, por lo tanto se asignó este valor considerando las probabilidades de que según las propiedades fisicoquímicas del compuesto, este pueda alcanzar el agua. Como el hecho de que un compuesto no sea propagado por aire o escorrentía no significa que sea menos dañino para peces, se asignó un valor de 3 a cada uno de los pesticidas.

- D:** representa la **toxicidad para aves** considerando un valor de 1 para un rango de  $DL_{50}$  mayor a  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ , un valor de 3 para un rango de  $DL_{50}$  entre  $100-1000 \text{ mg kg}^{-1}$  y un valor de 5 para un rango de  $DL_{50}$  entre  $1-100 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- S:** **tiempo de vida media** del compuesto en suelos, se basa en las propiedades de persistencia en suelos del compuesto y asigna un valor de 1 para un tiempo de vida media en suelos menor a 30 días, es decir poco persistente. Un valor de 3 para un tiempo de vida media en suelos que puede estar entre 30 y 100 días, considerado como moderadamente persistente y un valor de 5 para tiempo de vida media en suelos mayor a 100 días, que significa altamente persistente.
- Z:** **toxicidad en abejas**, se consideran como factor importante en el cociente de impacto ambiental debido a su importante función en el equilibrio del medio ambiente en el planeta Tierra. Se asigna un valor de 1 para un compuesto relativamente no tóxico, un 3 para uno moderadamente tóxico y un 5 para uno de alta toxicidad. O bien, 1 para un impacto pequeño, 3 para un impacto moderado o 5 para un impacto severo. Esta diferencia entre la toxicidad y el impacto se debe a que aparte de las dosis letales para estos insectos polinizadores, hay pesticidas que pueden generar impactos a nivel de colmena, enfermedades específicas o daños como la pérdida de memoria, longevidad, perturbaciones en las



capacidades reproductivas de la abeja reina o colapso de colmena. Para los compuestos estudiados se consideraron los valores de  $DL_{50}$  en este parámetro ya que si bien se han reportado casos en que los pesticidas provocan algún impacto como los mencionados recientemente, no se cuenta con la certeza de que sean la causa directa, estos casos serán discutidos al final de esta sección relacionada con el potencial riesgo de impacto de los compuestos sobre *Apis mellifera*.

- B: impacto sobre artrópodos beneficiosos**, considerados como los que ejercen algún servicio de polinización, fabricación de seda, son depredadores de organismos perjudiciales o contribuyen como indicadores biológicos. Para este estudio se han considerado los impactos sobre gusanos y abejas.
- P: tiempo de vida en la superficie de planta**. Este parámetro tiene implicancias en la accesibilidad del pesticida para diferentes insectos y organismos vivos, como aves, abejas y seres humanos debido a que según el tiempo que permanezca en ellas puede ingresar más fácilmente a la cadena trófica. Se evalúa según la etapa del cultivo en el que se debe aplicar el pesticida que se relaciona con la persistencia en la planta y la probabilidad de facilitar su consumo. Así se asignan un valor de 1 a los pesticidas pre emergentes que actúan en etapas iniciales del cultivo y un valor de 3 a los pesticidas post emergentes que actúan cuando la peste ha aparecido.

**Tabla 16.** Datos asignados a variables para cálculos según ecuación (1).

Compuesto	DT	C	SY	F	L	R	D	S	Z	B	P
Clorotalonil	3	3	3	5	3	3	1	3	3	1	1
Clorpirifos	3	3	1	5	3	3	5	5	5	5	3
Diazinón	3	3	1	5	1	3	5	1	5	1	3
Indoxacarb	3	3	1	5	1	3	3	5	5	3	3
Tebuconazol	3	3	3	3	5	3	3	5	3	1	3



**Dónde**

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| DT: toxicidad dérmica         | R: potencial de pérdida superficial       |
| C: toxicidad crónica          | D: toxicidad para aves                    |
| SY: sistémico o no sistémico. | S: vida media en el suelo                 |
| F: toxicidad en peces         | Z: toxicidad en abejas                    |
| L: potencial de lixiviación   | B: toxicidad para artrópodos beneficiosos |
| P: vida media en las plantas  |   |

En resumen, los valores iguales a 1 significan un bajo potencial del compuesto en la característica calificada, ya sea bajo potencial de lixiviación, baja toxicidad, bajo tiempo de vida media (no persistente), entre otros. Un valor igual a 3 significa que califica como “moderado” para la característica asociada y un número igual a 5 significa que tiene alto potencial en el parámetro que se evalúa, ya sea alta toxicidad, alto tiempo de vida media (persistente), alto potencial de lixiviación, entre otros.

A modo de ejemplo se presenta a continuación el cálculo de impacto ambiental para clorpirifos según la ecuación 1.

$$\{C[DT 5)+(DT P)]+[(C(\frac{S+P}{2})SY)+(L)]+[FR)+(D(\frac{S+P}{2})3)+(Z P 3)+(B P 5)]\} \frac{1}{3}=EIQ$$

Con los datos asignados para cada variable (tabla 16. Pág. 51) en base a propiedades fisicoquímicas del compuesto se desarrolla la ecuación reemplazando según corresponde.

$$\{3[3x5) + (3x3)] + [(3x(\frac{4}{2})x3) + (3)] + [(5x3) + (5x(\frac{4}{2})x3) + (5x3x3) + (5x3x5)]\} \frac{1}{3} = 86$$

El valor obtenido para cada uno de los pesticida permite establecer una escala de comparación entre ellos de acuerdo a como afectan a cada componente ambiental y su cociente de impacto ambiental como valor final, este cálculo representa gran utilidad ante la necesidad de tomar decisiones respecto a los compuestos que se pueden utilizar en un cultivo y las condiciones ambientales que lo rodean.

Esta fórmula se puede subdividir en diversos componentes entregando un valor asociado al impacto más específico sobre matrices y organismos vivos de la siguiente forma:

- **Efecto sobre el aplicador:** Unos de los principales afectados directamente con el uso de pesticidas son los granjeros o trabajadores del campo que están encargados de la manipulación de los pesticidas. A pesar de que los pesticidas contienen indicaciones sobre las precauciones que se deben considerar, por lo general no se consideran y aun dependiendo del compuesto y tiempo de exposición pueden representar un riesgo para el aplicador. Dentro de esta fórmula se consideran las siguientes relaciones para estimar el impacto sobre el aplicador:

$$C[(DT * S) + (DT * P)]$$

Dónde se relaciona la toxicidad dérmica y la vida del compuesto en plantas en función de la toxicidad crónica. Representando las dos principales formas de alcance del compuesto sobre el aplicador que son la toxicidad por contacto, enfermedades por exposición en general y el ingreso a la cadena trófica del compuesto a través de las plantas.

Dentro de este componente se encuentra también el efecto sobre el colector del cultivo considerando principalmente el contacto y el factor de cadena trófica ya que no necesariamente estará expuesto a inhalación y manipulación permanente del pesticida, además dependerá de si al momento de coleccionar aún está presente el pesticida o no, el efecto sobre el colector está determinado por

$$DT * P$$

- **Efecto sobre el consumidor:** debe relacionar directamente los factores de toxicidad crónica y modo de acción del pesticida, además el tiempo de vida en suelos y su disponibilidad en plantas debido a que estos dos factores son determinantes en que el alimento contenga el pesticida al momento de ser consumido, este impacto se expresa de la siguiente manera.

$$C * \left( \frac{S + P}{2} \right) * SY$$



- **Impacto sobre aguas subterráneas:** Está directamente relacionado con el potencial de lixiviación ya que representa la probabilidad de que el compuesto alcance a cuerpos de agua subterránea. Se representa dentro de la ecuación como:

$$L$$

- **Efecto sobre cuerpos de agua:** esta componente se calcula en función del daño que puede causar el pesticida sobre sistemas acuáticos medido en la toxicidad del pesticida sobre peces y relacionado con la probabilidad de que según propiedades de movilidad el compuesto pueda llegar a los cuerpos de agua. En la ecuación se calcula como:

$$F * R$$

- **Efecto en aves:** relaciona la toxicidad para aves junto con la posibilidad de que accedan al compuesto ya sea por encontrarse en el suelo o en las plantas, por lo tanto considera la persistencia del compuesto en estas matrices y se expresa como:

$$D * \left( \frac{S + P}{2} \right) * 3$$

- **Efecto en abejas:** se estima en función de su toxicidad en abejas y la disponibilidad del compuesto en plantas que es la principal fuente de alimentación de los polinizadores. Dentro de la ecuación este componente se representa por:

$$Z * P * 3$$

- **Efecto sobre artrópodos beneficiosos:** al igual que en el caso de las abejas considera su disponibilidad en plantas pero se acompaña con un factor mayor ya que las abejas cuentan con otras fuentes de alimentación como la cera dentro de la colmena a diferencia de otros insectos beneficiosos que solo se alimentan de nutrientes encontrados en el suelo intercambiados por raíces de plantas o directamente de ellas. Por lo tanto el componente de artrópodos beneficiosos se expresa como:

$$B * P * 5$$

- **Componente agrícola:** considerando los efectos sobre consumidor y aplicador se realiza la suma de ambos impactos y se determina el componente agrícola.
- **Componente consumidor:** Se obtiene a partir de la suma del efecto sobre el consumidor y el impacto sobre aguas subterráneas ya que representan la principal fuente de donde un consumidor puede abastecerse de agua y su contaminación sería de acceso directo.
- **Componente ecológico:** corresponde a la suma de impacto sobre cuerpos de agua, aves, abejas e insectos beneficiosos como una forma de representar el daño que un pesticida puede ejercer sobre la ecología en conjunto.

Con los valores asignados se realizaron los cálculos a partir de la ecuación y se obtuvieron los siguientes resultados para cada uno de los componentes ambientales.

**Tabla 17.** Cociente de impacto para componentes ambientales por pesticida.

	Clorotalonil	Clorpirifos	Diazinón	Indoxacarb	Tebuconazol
Aplicador	54	72	72	72	72
Colector	3	9	9	9	9
Consumidor	18	18	6	12	36
Aguas subterráneas	3	3	1	1	5
Cuerpos de agua	15	15	15	15	9
Aves	6	30	30	36	36
Abejas	9	45	45	45	27
Insect. beneficiosos	5	75	15	45	15
Agrícola	57	81	81	81	81
C. Consumidor	21	21	7	15	39
C. Ecológico	35	165	105	141	87

A través de los cálculos realizados se puede establecer la relación directa que existe entre las propiedades fisicoquímicas previamente analizadas para cada compuesto

y su comportamiento ambiental, y por lo tanto su peligrosidad o magnitud de daños potenciales, entregando un valor cuantitativo del impacto que genera en cada uno de los componentes ambientales.

Dentro de los valores obtenidos se observa que para el **impacto en el componente agrícola** que contempla el efecto sobre el aplicador y el colector del cultivo del pesticida en los campos todos presentan un alto impacto con un valor de 81 a excepción de clorotalonil que es un poco más bajo con un valor de 57. Esta diferencia corresponde a la fijación de los pesticidas en plantas que representan el tiempo que permanecerán en exposición y la accesibilidad que el aplicador o trabajador del cultivo puede tener sobre el ingrediente activo del pesticida.

**Para el consumidor de los cultivos** tratados con el pesticida se obtuvieron valores de 18 para clorotalonil y clorpirifos y 6, 12 y 36 para diazinón indoxacarb y tebuconazol, respectivamente. Esta componente se calcula en base la toxicidad crónica del compuesto, su tiempo de vida en suelos, persistencia en plantas y modo de acción por lo que diazinón al tener el menor tiempo de persistencia en suelos resulta ser el que tiene un menor valor de impacto para el consumidor, y tebuconazol al contrario presenta el valor más alto. De todas maneras, considerando los valores con un mínimo de 6 y máximo de 36 se puede aseverar que el impacto sobre el consumidor no es tan alto como en el componente agrícola referido a quienes manipulan el compuesto o el componente ecológico que recibe finalmente los diferentes destinos de los pesticidas.

El **componente ecológico** presenta valores sobre 87 y hasta 165 en todos los compuestos a excepción de clorotalonil que tiene un valor de 35. Esto se debe principalmente a que clorotalonil representa menor peligrosidad para aves y artrópodos beneficiosos respecto al resto, además de un corto tiempo de persistencia en plantas y potencial de impacto mediano en abejas, de esta manera su disponibilidad y contacto directo con componentes ecológicos es potencialmente menos dañina que para el resto de los compuestos que tienen dosis letales menores en las especies evaluadas o mayor tiempo de residencia en plantas, de esta forma clorpirifos es el más peligroso con un impacto de 165 sobre el componente ecológico.



Para las **aguas subterráneas** los valores obtenidos se expresan directamente como el potencial de lixiviación. Este dato se informó en la segunda sección de resultados donde se clasifica el compuesto según el valor correspondiente al índice de GUS, que permite determinar si el compuesto no lixivía, lixivía de forma moderada o lixivía de forma considerable, estableciendo su contribución a la fórmula de impacto ambiental con valores de 1, 3 y 5 respectivamente.

Finalmente se calculó el valor del impacto ambiental, según la ecuación 1 para cada uno de los pesticidas de interés como se indica en la tabla 18.

**Tabla 18.** Cociente de impacto ambiental calculado para cada pesticida.

	<b>Clorotalonil</b>	<b>Clorpirifos</b>	<b>Diazinón</b>	<b>Indoxacarb</b>	<b>Tebuconazol</b>
EIQ	36	86	61	75	67

El valor final de cociente de impacto ambiental representa un valor intermedio entre los obtenidos para cada componente y establece que **clorotalonil** sería el pesticida con menos impacto, con un valor de 36 seguido por **diazinón** con un valor de 61 tebuconazol con 67, indoxacarb con 75 y clorpirifos con 86. Es importante considerar que estos valores en escala cualitativa de comparación se obtienen tras la conjugación de varios factores que son determinantes en cuanto a la gravedad de la exposición de una especie determinada al compuesto y de la facilidad que tendrán para acceder a él.

### 3.3.2 Efectos sinérgicos.

En términos generales para los compuestos estudiados en este trabajo no se reporta directamente el sinergismo entre ellos, sin embargo se han desarrollado investigaciones de alguno de los compuestos estudiados con otra clase de pesticida que sin duda se encuentran presentes en el ambiente, no necesariamente respecto a daños sobre las plagas de tratamiento sino a su comportamiento en el suelo. Se estudió que en la combinación de clorotalonil con clorpirifos, este último reduce su tasa de degradación y se extiende la vida media de clorotalonil. La dinámica de los metabolitos

correspondientes a cada pesticida y los parámetros microbianos (enzimas y biomasa) se vieron afectados negativamente y se mantuvieron estables por 90 días (Singh y col. 2002).

Es de esperar que los pesticidas experimenten efectos combinados según sus estructuras químicas, las matrices donde se concentran principalmente y el modo de acción con el que trabaja cada uno, de esta forma si hay dos pesticidas que trabajan atacando el sistema nervioso como en el caso de **clorpirifos**, junto a **diazinón** que corresponden a familia de organofosforados y los dos actúan por contacto, se podría esperar un efecto independiente o aditivo en su exposición debido a que ambos actúan por inhibición de la enzima acetilcolinesterasa encargada de inhibir la acción de neurotransmisores esenciales para la transmisión de impulsos nerviosos, por lo que pueden colaborar de forma constructiva, pero no deberían actuar como inhibidores entre ellos.

Como se ha observado anteriormente, todos los compuestos analizados presentan potencial bioacumulación que aumenta la probabilidad de que experimenten un impacto sinérgico debido a que todos trabajan en la inhibición de algún componente importante del metabolismo. Para efectos ambientales y de los consumidores, la sinergia de estos compuestos puede tener efectos adversos en toxicidad sobre diversos ecosistemas debido a la falta de selectividad de estos.

Independiente a los ingredientes activos de un pesticida, su efecto conjunto puede estar condicionado por el ambiente en el que actúan, que es modificado a su vez por otros pesticidas aplicados debido a la formulación y aditivos que integran el cultivo. De esta forma, un ingrediente activo puede ser compatible con otro ingrediente activo pero no con los aditivos oleosos que se agregan en su formulación, haciendo que tras la aplicación del producto oleoso el ingrediente activo de otro pesticida pierda la efectividad. Motivos como cambio de pH o presencia de compuestos específicos pueden determinar la acción conjunta de los pesticidas, o verse influenciado por otros compuestos presentes en el cultivo como fertilizantes, distintos tipos de abono o exceso de agua con los que no son compatibles.

- **Clorotalonil:** es compatible con insecticidas, fungicidas y acaricidas de uso común, excepto los de reacción alcalina (SAG. 2012).
- **Clorpirifos:** presenta incompatibilidad con caldo bordeles, cal y polisulfuro de calcio, preparados de cobre y productos de reacción alcalina (SAG. 2012).
- **Diazinón:** Es compatible con la mayoría de los productos fitosanitarios de uso común y es incompatible con productos que contengan cobre (SAG. 2012).
- **Indoxacarb:** Es compatible con los productos habitualmente usados en los cultivos que se aplica y no presenta incompatibilidades conocidas con otros plaguicidas comúnmente usados (SAG. 2012).
- Finalmente, **tebuconazol** es incompatible con productos de reacción alcalina, y no se debe mezclar con productos que sean concentrados emulsionables (SAG. 2012).

### 3.4 Impacto potencial de los pesticidas seleccionados sobre *Apis mellifera*.

#### 3.4.1 Cálculo de porcentaje de riesgo del pesticida sobre abejas por contacto y por consumo.

Una de las principales causas a las que se atribuye la disminución de la población de abejas en el mundo es la diversidad y abundancia de compuestos químicos de diferentes usos que se presentan en el medio ambiente.

En este trabajo se presentan cálculos para valores promedio de concentraciones y frecuencias de compuestos reales encontrados en Europa, Asia y América (Tabla 19) y en Estados Unidos (tabla 20).

A modo de ejemplo se expone a continuación el cálculo del porcentaje de riesgo en abejas para contacto y consumo oral del pesticida clorotalonil correspondiente a datos de frecuencia y concentración reportados para Europa, Asia y América, según ecuación 2 (pág. 26).



$$\frac{\text{Frecuencia (\%)} \times \text{dosis de residuo } (\mu\text{g})}{\text{LD50 } \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{abeja}} \right)} = \text{porcentaje de riesgo}$$

La frecuencia es de 26,7% y la dosis de residuo es 802,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  por lo que se debe dividir por mil para obtener la cantidad de microgramos que la abeja consume en un día. Además esta cantidad se duplica debido a que la dosis letal del pesticida sobre abejas está estimada en 48 horas pero el cálculo se realiza para 1 gramo que es la cantidad estimada de polen contaminado al que accede una abeja en 24 horas ya sea por contacto o consumo (Mattila y col. 2001).

Porcentaje de riesgo de **clorotalonil** sobre abejas por contacto:

$$\frac{26,7 (\%) \times \left( \frac{802,3 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}}{1000} \times 2 \right)}{60 \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{abeja}} \right)} = 0,64 \%$$

Porcentaje de riesgo de **clorotalonil** sobre abejas por consumo:

$$\frac{26,7 (\%) \times \left( \frac{802,3 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}}{1000} \times 2 \right)}{40 \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{abeja}} \right)} = 1,1 \%$$

**Tabla 19.** Cálculo de porcentaje de riesgo para abejas según frecuencia y dosis de residuo de los pesticidas reportados para Europa, Asia y América (Sánchez-Bayo.2014).

Pesticida	DL <sub>50</sub>	Frecuencia (%)	Promedio de concentración de residuo de pesticida $\mu\text{g kg}^{-1}$	% de riesgo para abejas
Clorotalonil	Contacto >63	26,7	802,3	0,64
	Oral >40	26,7	802,3	1,1
Clorpirifos	Contacto 0,25	14,3	32,6	3,7
	Oral 0,0590	14,3	32,6	15,8
Diazinon	Contacto 0,13	3,1	8,5	0,40
	Oral 0,090	3,1	8,5	0,58
Indoxacarb	Contacto 0,070	2,2	108,4	6,8
	Oral 0,194	2,2	108,4	2,5
Tebuconazol	Contacto >200	2,8	16,5	0,00046
	Oral 83,05	2,8	16,5	0,0011

A partir de los cálculos realizados según la ecuación 2 se obtuvo el porcentaje como probabilidad de que el 50% de las abejas expuestas a un pesticida en la condición y frecuencia dada tengan consecuencias mortales. Como se observa en la tabla 19 respecto a la situación promedio de Asia, Europa y América que considera una situación similar de uso de pesticidas en los tres continentes, con valores representativos promedio de las diferentes situaciones que se dan para los diversos tipos de cultivos a través de las estaciones del año ;y en la tabla 20 respecto a la situación de Estados Unidos, estos compuestos presentan bajos porcentajes de riesgo para las abejas ya que se registraron bajas frecuencias y muy bajas concentraciones.

**Tabla 20.** Cálculo de porcentaje de riesgo para abejas según frecuencia y dosis de residuo de los pesticidas reportados para Estados Unidos (Mullin y col. 2010).

Pesticida	DL <sub>50</sub>	Frecuencia (%)	Promedio de concentración de residuo de pesticida $\mu\text{g kg}^{-1}$	% de riesgo para abejas
Clorotalonil	Contacto >63	43,7	98,9	0,14
	Oral >40	43,7	98,9	0,22
Clorpirifos	Contacto 0,25	52,9	0,83	0,35
	Oral 0,0590	52,9	0,83	1,49
Diazinon	Contacto 0,13	7,7	0,029	0,0034
	Oral 0,09	7,7	0,029	0,005
Indoxacarb	Contacto 0,070	3,1	0,33	0,029
	Oral 0,194	3,1	0,33	0,011
Tebuconazol	Contacto >200	0,9	0,034	0,0000003
	Oral 83,05	0,9	0,034	0,0000007

Estos datos obtenidos de las referencias indicadas pueden no ser representativos de la situación diaria del hábitat de las abejas ya que según la época en que se hayan tomado las muestras, el sector y el objetivo según el tipo de cultivo que quería tratarse puede ser muy variado.

A pesar de que se ha realizado un estudio sobre algunos pesticidas entre ellos diazinón e indoxacarb donde se demuestra que el daño provocado en *Apis mellifera* puede ser mayor o menor de acuerdo al horario y estación en que ocurre la exposición de la abeja al pesticida (Piechowicz y col. 2013), se conocen ciertos casos en que se ha comprobado lo perjudicial que estos pueden ser para la especie de polinizadores.



Clorotalonil se ha asociado estrechamente a la presencia de *Nosema* spp. (Wu *et al.* 2012), hongo patógeno en abejas.

Clorpirifos, insecticida organofosforado de alto riesgo, es uno de los más dañinos, caracterizado por provocar trastornos neurológicos de desarrollo y autoinmunes en *Apis mellifera* (Rehman y col. 2011). Diazinón ha sido estudiado por causar daños en la memoria, longevidad y capacidad de aprendizaje ante estímulos del olfato de las abejas, provocando deficiencias en su alimentación y en la calidad de vida de la colmena (Weick y col. 2002). Indoxacarb fue reportado por inducir disminución del tamaño en las glándulas hipofaríngeas de las abejas y modificaciones en el citoplasma celular (Heylen y col. 2010).

### **3.5 Proyecciones y recomendaciones.**

En nuestro país no se cuenta con un registro certero de cantidades y frecuencia de estos pesticidas en polen o miel de abeja que permita estimar el riesgo que podría significar para abejas el uso de estos compuestos a nivel nacional, por lo que sería interesante y necesaria la extensión de una línea de investigación que permita formular una base de datos confiables respecto a esta situación.

El modelo matemático utilizado para cálculo de impacto ambiental es bastante útil para definir el perfil del compuesto, sin embargo, la forma en que se asignan sus valores es un poco subjetiva, ya que varía según criterio de quien opera la fórmula y la confiabilidad de la fuente de información de donde se obtienen los datos. Sería útil probar modificaciones al modelo matemático de Kovach, donde se determine con números exactos y significativos la importancia de la presencia de estos compuestos. Sería también de utilidad una fórmula que entregue cifras de consecuencias concretas en el tiempo, pero para ello se requiere mayor investigación y más que un modelo matemático, una experiencia de observación en el área que permita aseverar que las predicciones matemáticas podrían ser reales.

Según los datos expuestos por la sección especial de la revista Science en agosto de 2013 se observa que a nivel mundial y sobre todo nacional se ha reaccionado

demasiado tarde ante la gravedad de la utilización de pesticidas. Esto ocurre debido a la falta de investigación en el área que permita fijar leyes, normas y capacitaciones adecuadas. Junto con una buena investigación que pueda orientar respecto a posibles soluciones, se deberían crear más leyes que regulen el uso de los compuestos o bien garantizar la fiscalización de las leyes que ya existen a nivel nacional e internacional.

Para evitar el gran riesgo al que se exponen las abejas y el medio ambiente en general frente a la utilización de los compuestos estudiados y muchos otros que resultan necesarios para una producción eficiente y por lo tanto a la contribución económica se sugieren ciertas precauciones en su uso y regulación:

- a) Usar los compuestos solo en caso de que sea necesario y hacerlo en la menor cantidad posible para asegurar el resultado esperado evitando excedentes. Se podría considerar la persistencia de los compuestos en el suelo, la lixiviación y la adsorción en suelos para aplicarlos de forma que en base a sus propiedades se pueda planificar la aplicación de una cantidad baja cuidando su fijación y evitando “lavar” el suelo de forma innecesaria, prolongando así la acción del producto. Esto debido a que el suelo es la matriz inmediata donde se depositan estos compuestos tras su aplicación y es desde donde puede comenzar su movilidad a través de aguas, atmósfera y componentes ecológicos.
- b) Se pueden aplicar en la noche o temprano antes de que las abejas comiencen a alimentarse del néctar de las flores, de tal manera que la aplicación sea en su ausencia y permita un instante mínimo antes de su consumo.

Considerando que los compuestos pueden tener algún tipo de desplazamiento ya sea por lavado, volatilización o arrastre de vientos desde donde se han aplicado en el transcurso de las primeras horas, se podría disminuir la cantidad del compuesto presente en las flores en el momento que las abejas obtienen su alimentación de ellas y así minimizar su exposición y contacto.

- c) Poner especial cuidado en el lugar donde se aplica el compuesto, qué tipo de compuesto es y el lugar donde se ubica la colmena, por lo general es una

decisión que no deja muchas opciones por la disposición de los sitios y el tipo de cultivo que se tiene por lo que regulando el modo de administración de los compuestos se podría disminuir su impacto. Para ello se debería analizar su compatibilidad, tiempos de persistencia y modos de propagación en función de la cercanía de la colmena y optar por la aplicación de compuestos de forma favorable evitando efectos combinados perjudiciales.

Teniendo en cuenta que clorpirifos y diazinón ofrecen el mismo tipo de actividad insecticida y similar tipo de daño sobre las abejas y sus colmenas, se puede considerar que diazinón tendría una ventaja respecto a clorpirifos debido a que presenta un menor cociente de impacto ambiental por lo que se podría dar preferencia a su uso ya que además presenta menor persistencia.

De igual forma para las dos opciones de fungicidas, clorotalonil y tebuconazol, se encontró que tebuconazol presenta un mayor cociente de impacto ambiental pero una mayor dosis letal en abejas respecto a clorpirifos, por lo que la preferencia de uno u otro dependerá de ciertos factores de interés.

En resumen, una buena elección de pesticida para tratar un cultivo debería considerar como mínimo las propiedades analizadas en este trabajo y las posibles consecuencias en función de los tiempos y épocas de aplicación, cantidades necesarias para el objetivo que se desea lograr y las condiciones climáticas y ecológicas en que se encuentra el cultivo. De esta forma se podría prevenir un daño a largo plazo.



#### IV. CONCLUSIONES.

- Según datos recopilados sobre la situación actual del uso de pesticidas en el mundo y en Chile se concluye que efectivamente a través de los años se ha aumentado la variedad y cantidad de producción de estos que a medida que se han aplicado en los cultivos han mostrado diversos tipos de propagación, generando impactos de distintas magnitudes en los diferentes componentes ambientales.
- Para el medio nacional se evaluaron cinco pesticidas de uso masivo que han sido reportados por causar daños a una de las especies de insectos polinizadores más importantes del planeta, *Apis mellifera*, y que además según los informes de venta del SAG su comercialización aumentó en los años estudiados.
- El comportamiento químico de los pesticidas está dado por sus propiedades fisicoquímicas y estas han entregado información acerca del movimiento de los compuestos en el medio ambiente permitiendo evaluar en qué matrices y de qué forma es común encontrarlos.
- En base a la información encontrada sobre los metabolitos reportados para cada ingrediente activo, indoxacarb y tebuconazol presentan los metabolitos con menor persistencia y menor lixiviación por lo que se podría sugerir que serían los menos contaminantes en este aspecto, mientras que clorotalonil y diazinón presentan los metabolitos con mayor persistencia y lixiviación, lo cual podría traducirse en alta probabilidad de propagación y contaminación de ecosistemas. Clorpirifos presenta un solo metabolito de movilidad mediana pero con persistencia ligera. La importancia de la presencia de estos metabolitos en el medio ambiente estará dada por las condiciones en que se encuentren y otros componentes con los que puedan interactuar en los diferentes medios.
- Según los resultados obtenidos en los cálculos realizados en este trabajo y bajo las condiciones que presentan los compuestos, su gravedad respecto a posibles

impactos ambientales se ordena de la siguiente manera: Clorpirifos, indoxacarb, tebuconazol, diazinón y clorotalonil. Siendo clorpirifos el de mayor riesgo y clorotalonil el de menor riesgo.

- Los porcentajes de riesgo sobre *Apis mellifera* decrecen en el siguiente orden: Clorpirifos, indoxacarb, clorotalonil, diazinón y tebuconazol. Siendo clorpirifos el de mayor porcentaje de riesgo y tebuconazol el de menor porcentaje de riesgo para esta especie.
- Sobre el componente ecológico clorpirifos, diazinón e indoxacarb son los de mayor impacto, seguidos por tebuconazol y dejando a clorotalonil como el menos nocivo.
- Para los componentes acuáticos, colector y consumidor los cinco compuestos no presentarían mayor impacto debido a que tienen un valor de cociente relativamente bajo.
- Se observa que para insectos beneficiosos, abejas y aves los cinco compuestos tienen un impacto similar.
- El porcentaje de riesgo de exposición de una abeja a un pesticida demuestra que para los valores de frecuencia y concentración de pesticidas encontrados en Europa, Asia, y Estados Unidos estos pesticidas no presentarían gran riesgo para *Apis mellifera* por vía dérmica ni por vía oral.
- Respecto a los efectos de los pesticidas analizados en conjunto no se presenta incompatibilidad entre ellos, sin embargo se debe considerar que debido a sus formas de acción pudieran experimentar diferentes desarrollos que aún no han sido informados.

## V. REFERENCIAS.

- Aizen MA, Garibaldi LA, Cunningham SA, Klein A.M. 2009. How much does agriculture depend on pollinators? Lessons from long-term trends in crop production. *Annals of Botany*. 103: 1579–1588.
- Arena M, Sgolastra F. 2014. A meta-analysis comparing the sensitivity of bees to pesticides. *Ecotoxicology*. DOI 10.1007/s10646-014-1190-1.
- Autoridad nacional de licencias ambientales. Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible, República de Colombia. 2015. Dictamen técnico ambiental para ingrediente activo clorotalonil. Res. 0913.
- Autoridad nacional de licencias ambientales. Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible, República de Colombia. 2015. Dictamen técnico ambiental para ingrediente activo clorpirifos. Res. 0577.
- Autoridad nacional de licencias ambientales. Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible, República de Colombia. 2015. Dictamen técnico ambiental para ingrediente activo diazinón. Res. 0315.
- Autoridad nacional de licencias ambientales. Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible, República de Colombia. 2012. Dictamen técnico ambiental para ingrediente activo indoxacarb. Res. 0527
- Autoridad nacional de licencias ambientales. Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible, República de Colombia. 2015. Dictamen técnico ambiental para ingrediente activo tebuconazol. Res. 1045.
- Aktar Md. Sengupta D. Chowdhury A. 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisc Toxicol*. Vol. 2(1): 1–12.
- Balsebre A, Martínez J, Báez M, Fuentes E. 2016. Cromatografía de gases asociada a distintos tratamientos de muestras para determinar plaguicidas en abejas. XIII Encuentro de Química Analítica y Ambiental. Valdivia-Chile.
- Barrientos L. 2005 “Presencia de Residuos de Plaguicidas Organoclorados en Leche Cruda de Plantas Lecheras de la IX y X Regiones”. Tesis. Universidad Austral, Chile.
- Bartual J., Berenguer M.J, 2006. Pesticidas: Clasificación y riesgos principales. Instituto de seguridad e higiene en el trabajo, ministerio de trabajo y asuntos sociales España. NTP 143.
- Berrada, H., M. Fernández, M.J. Ruiz, J.C. Molto, J. Manes and G. Font, 2010.



Surveillance of pesticide residues in fruits from Valencia during twenty months (2004/05). *Food Cont.*, 21: 36-44.

- Chauzat MP, Martel AC, Cougoule N, Porta P, Lachaize J, Zeggane S, Aubert M, Carpentier P, Faucon JP. 2011. An assessment of honeybee colony matrices, *Apis mellifera* (Hymenoptera: Apidae) to monitor pesticide presence in continental France. *Environ Toxicol. Chem.* 30: 103–111. Cepero, Almudena et al. 2014. “Holistic Screening of Collapsing Honey Bee Colonies in Spain : A Case Study.”
- Coalova I, Mencacci S, Fassiano A. 2013. Genotoxicidad de mezclas de pesticidas ¿Algo más que la suma de las partes? *Acta Toxicol. Argent.* (2013) 21 (1): 5-14.
- Decourtye, A., and J. Devillers. 2010. Ecotoxicity of neonicotinoid insecticides to bees, pp. 85–95. In S. H. Thany (ed.), *Insect nicotinic acetylcholine receptors*. Springer, New York, NY.
- Del Puerto A.M, Suarez S, Palacio D. 2014. Efectos de los pesticidas sobre el medio ambiente y la salud. *Rev Hig Epidemiol*: 52(3).
- Diaz P. 2016. Cinco claves para avanzar en la regulación de los plaguicidas en Chile. *Diario El Mercurio, Revista del Campo*. Pág.5.
- Drufovka K, Danevc T, Trebs P, Stopar D. 2008. Microorganisms trigger chemical degradation of diazinon. *International Biodeterioration & Biodegradation* 62, 293–296.
- Environews Forum. 1999. Killer environment. *Environ Health Perspect* 107: A62.
- EURL 2011. European Union Reference Laboratory for honeybee health. Guidelines for a pilot surveillance project on honeybee colony losses. 1–34 p.
- European Commission. 1998. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union. Report 1996: 15.
- Escolástico C, Cabildo M.P. 2003. Química en la vida cotidiana. Sección de publicaciones de la ETS de Ing. Industriales. Universidad politécnica de Madrid. Pág: 293.
- FAO 2014. Principios y avances sobre Polinización como servicio ambiental para la Agricultura sostenible en países de Latinoamérica y el Caribe.
- Gallai N, Salles JM, Settele J, Vaissière BE. 2009. Economic valuation of the vulnerability of world agriculture confronted with pollinator decline. *Ecol. Econ.* 68: 810–821.

- Haarman T, Spivak M, Weaver D, Weaver B, Glenn T. 2002. Effects of Fluvalinate and Coumaphos on Queen Honey Bees (Hymenoptera: Apidae) in Two Commercial Queen Rearing Operations. *Journal of Economic Entomology*, 95(1):28-35. 2002.
- Hayo M, Van der Werf G. 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, ecosystems and environment* 60, 81-96.
- Heard M.S, Baas J, Dorne J.L, Lahive E, Robinson A.G, Rortais A, Spurgeon D.J, Svendsen C, Hesketh H. 2016. Comparative toxicity of pesticides and environmental contaminants in bees: Are honey bees a useful proxy for wild bee species? *Sci Total Environ* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.180>
- Heylen K, Gobin B, Arckens L, Huybrechts R, Billen J. 2010. The effects of four crop protection products on the morphology and ultrastructure of the hypopharyngeal gland of the European honeybee, *Apis mellifera*. *Apidologie* 42: 103-116.
- Hurley PM, Hill RN, Whiting RJ. 1998. Mode of carcinogenic action of pesticides inducing thyroid follicular cell tumors in rodents. *Environ Health Perspect* 106: 437.
- Jerez S. 1999. Determinación de pesticidas Organoclorados en suelo agrícola y productos agropecuarios de la Comuna de Chonchi, Provincia de Chiloé. Tesis. Universidad Austral. Chile.
- John Unsworth. 2010. History of pesticide use. IUPAC.
- Kessler S, Tiedeken E.J, Simcock K, Derveau S, Mitchell J, Softly S, Radcliffe A, Stout J, Wright G.A, 2015. Bees prefer foods containing neonicotinoid pesticides. *Nature* 521,74–76.
- Klein AM, Vaissiere BE, Cane JH, Steffan-Dewenter I, Cunningham SA, Kremen C, Tscharntke T. 2007. Importance of pollinators in changing landscapes for world crops. *Proceedings of The Royal Society Biological Science* 274: 303–313.
- Kovach J, Petzoldt C, Degnil J, Tette J. 1992. New York's food and life sciences bulletin. Number 139.
- Lach L, Kratz M, Baer B. 2015. Parasitized honey bees are less likely to forage and carry less pollen. *J Invertebr Pathol* 130: 64–71.
- Mahmood I, Imadi S.R, Shazadi K, Gul A, Hakeem K.R. 2016 K.R. Hakeem et al. (eds.), *Plant, Soil and Microbes*. pp 253-269 Springer International Publishing Switzerland.
- Martínez J, Simón V, González B, Conget P. 2010. A real-time PCR-based strategy for the detection of *Paenibacillus larvae* vegetative cells and spores to improve the



- diagnosis and the screening of American foulbrood. *Lett. Appl. Microbiol.* 50: 603–610.
- Mattila HR, Harris JL, Otis GW. 2001. Timing of production of winter bees in honey bee (*Apis mellifera*) colonies. *Insectes Sociaux* 48: 88–93.
  - Motonaga K, Takagi K, Matumoto S. 1998. Suppression of chlorothalonil degradation in soil after repeated application. *Environmental toxicology and chemistry*, vol. 17, no. 8, pp. 1469–1472.
  - Mullin C.A, Frazier M, Frazier J, Ashcraft S, Simonds R, VanEngelsdorp, Pettis J.S. 2010. High levels of miticides and agrochemicals in north American apiaries: Implications for honey bee health. *PloS ONE* 5(3): e9754.
  - OIE 2012. *Manual of Diagnostic Tests and Vaccines for Terrestrial Animals*.
  - Pesticides reduce biodiversity (June 2010) *Pesticides News* 88: 4–7.
  - Piechowicz B, Grodzicki P, Stawarczyk M, Stawarczyk K. 2013. Circadian and seasonal changes in honeybee (*Apis mellifera*) worker susceptibility to diazinón, teflubenzuron, pirimicarb, and indoxacarb. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 22, No.5. 1457-1463.
  - Pilling, E.D., Bromley-Challenor, K.A.C., Walker, C.H., Jepson, P.C. (1995) Mechanism of synergism between the pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin and the imidazole fungicide prochloraz, in the honeybee (*Apis mellifera* L). *Pestic. Biochem. Physiol.* 51, 1– 11.
  - Quijano L, Yusá V, Font G, Pardo O. 2016. Chronic cumulative risk assessment of the exposure to organophosphorus, carbamate and pyrethroid and pyrethrin pesticides through fruit and vegetables consumption in the region of Valencia (Spain). *Food and Chemical Toxicology* 89 (2016) 39e46.
  - Racke K, Steele K, Yoder R, Dick W, Avidov E. 1996. Factors Affecting the Hydrolytic Degradation of Chlorpyrifos in Soil. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44 (6), pp 1582–1592.
  - Red de acción de plaguicidas y sus alternativas para América Latina (2011).
  - Rehman S, Rehman S, Waliullah M.I.S. 2011. Chlorpyrifos induced neuro oxidative damage in bee.
  - Rişcu A, Bura M. 2013. The Impact of Pesticides on Honey Bees and Hence on Humans. *Animal Science and Biotechnologies* 46(2): 272–277
  - Rodríguez M, Vargas M, Antúnez M, Gerding M, Ovidio F, Zapata N. 2014. Prevalence and phylogenetic analysis of honeybee viruses in the Biobío Region of



Chile and their association with other honeybee pathogens. *Chilean J. Agric. Res.* 74.

- Servicio agrícola y ganadero de Chile.2009. Informe de ventas de plaguicidas de uso agrícola en Chile, año 2009. <[www.sag.cl/sites/default/files/declaracion\\_de\\_venta\\_de\\_plaguicidas\\_ano\\_2009.pdf](http://www.sag.cl/sites/default/files/declaracion_de_venta_de_plaguicidas_ano_2009.pdf)>
- Servicio agrícola y ganadero de Chile.2010. Informe de ventas de plaguicidas de uso agrícola en Chile, año 2010. [www.sag.cl/sites/default/files/declaracion\\_de\\_venta\\_de\\_plaguicidas\\_ano\\_2010.pdf](http://www.sag.cl/sites/default/files/declaracion_de_venta_de_plaguicidas_ano_2010.pdf)
- Servicio agrícola y ganadero de Chile 2015. Etiqueta de producto Avaunt 30 WG de Dupont Chile S.A.
- Servicio agrícola y ganadero de Chile 2015. Etiqueta de producto clorotalonil 50% SC de Agrospec S.A.
- Servicio agrícola y ganadero de Chile.2015. Etiqueta de producto clorpirifos 48% CE de Point Chile S.A.
- Servicio agrícola y ganadero de Chile.2015. Etiqueta de producto diazinón 40 WP de Anasac Chile S.A.
- Servicio agrícola y ganadero de Chile .2015. Etiqueta de producto tebuconazol 43 SC de Agrospec S.A.
- Sanchez-Bayo F, Goka K. 2014. Pesticide residues and bees – a risk assessment. *PLoS ONE* 9(4): e94482.
- Singh B.K, Walker A, WRIGHT D.J. 2002. Degradation of chlorpyrifos, fenamiphos, and chlorothalonil alone and in combination and their effects on soil microbial activity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, No. 12, pp. 2600–2605.
- Sillard S. 2002. Residuos de fluvalinato en cera de abejas de colmenares de la décima Región, Tesis. Universidad Austral, Chile.
- Smarter pest control. 2013. *Pesticide Planet .Special Section. Science.* Vol 341.
- University of Hertfordshire. 2007. PPDB Pesticide Properties Database <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>>.
- VanEngelsdorp D, Evans JD, Saegerman C, Mullin C, Haubruge E, Nguyen BK, Frazier M, Frazier J, Cox-Foster D, Chen Y, Underwood R, Tarpay DR, Pettis JS. 2009. Colony Collapse Disorder: A Descriptive Study. *PLoS ONE.* 4: e6481.

- Wang X, Wang X, Zhang H, Wu C, Wang X, Xu H, Wang X, Li Z. 2012. Enantioselective degradation of tebuconazole in cabbage, cucumber, and soils. *Chirality* 24:104–111.
- Weick J, Thorn RS, Weick J. Effects of Acute Sublethal Exposure to Coumaphos or Diazinon on Acquisition and Discrimination of Odor Stimuli in the Honey Bee ( Hymenoptera : Apidae ) Effects of Acute Sublethal Exposure to Coumaphos or Diazinon on Acquisition and Discrimination of Odor. 2002;95(2):227-236.
- Wu, Judy Y, Matthew D Smart, Carol M Anelli, and Walter S Sheppard. 2012. “Honey Bees ( Apis Mellifera ) Reared in Brood Combs Containing High Levels of Pesticide Residues Exhibit Increased Susceptibility to Nosema ( Microsporidia ) Infection.” *Journal of Invertebrate Pathology* 109(3): 326–29.
- Yang, E., Y. Chuang, Y. Chen, and L. Chang. 2008. Abnormal foraging behavior induced by sublethal dosage of imidacloprid in the honey bee (Hymenoptera: Apidae). *J. Econ. Entomol.* 101: 1743–1748.
- Zhu W, Schmehl DR, Mullin CA, Frazier JL. 2014. Four Common Pesticides, Their Mixtures and a Formulation Solvent in the Hive Environment Have High Oral Toxicity to Honey Bee Larvae. *PLoS ONE* 9(1): e77547.