

Título: *“Estudio de contaminantes agrícolas en agua subterránea y la evaluación de riesgo asociada en escuelas rurales”*

Autor/es: *Barbieri, Sofia C.*; Vittori, Santiago; Marino, Damián; Peluso, M. Leticia.

Lugar/Institución/mail de contacto: Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Contacto: sofia.c.barbieri@gmail.com

Eje/s de trabajo: **Reparando el territorio para reparar la salud** – 9) *Extractivismos territoriales rurales y urbanos.*

Palabras claves (máximo 5): Modelo de agricultura industrial - Escuelas rurales fumigadas – Agrotóxicos – Agua de consumo – Riesgo para la salud.

Resumen en 250 palabras (máximo):

Dado el gran avance de la agricultura extractivista en la mayor parte del territorio argentino durante las últimas décadas, las escuelas rurales quedaron inmersas dentro del “mapa productivo”. Este contexto genera gran preocupación debido al impacto de las fumigaciones sobre el ambiente y la salud humana. La mayor parte de estas escuelas no tiene acceso a agua de red, utilizando agua de pozos contiguos, desconociendo la calidad de la misma. Considerando que la FAO ha manifestado que la agricultura es uno de los factores más contribuyentes en la degradación de los recursos hídricos superficiales y subterráneos; es de suma importancia generar información referida a la presencia de contaminantes agrícolas en sistemas acuáticos subterráneos y evaluar el riesgo asociado. En este sentido se ha llevado a cabo un estudio en 10 escuelas del Dpto de Uruguay, Entre Ríos. Los muestreos se realizaron en dos campañas, midiéndose plaguicidas y nitratos en todas las muestras analizadas.

Entre los resultados más relevantes se encontró que el 60% de las escuelas evaluadas utilizan el agua para consumo. De los parámetros generales estudiados, los valores de nitratos superan el máximo permitido en el 10% de las escuelas, respondiendo a un caso aislado de contaminación puntual; mientras que los plaguicidas encontrados se hallaron únicamente para la primera campaña, donde se detectó Atrazina y Clorpirifos en el 20% y 10% de los pozos estudiados respectivamente. Si bien este trabajo no identificó riesgo para la salud asociado a plaguicidas por consumo de agua, resulta de interés evaluar la exposición ambiental integral y así estimar el riesgo considerando todas las vías de exposición.

## ***Introducción***

La agricultura es una de las actividades más importantes que ha desarrollado el hombre desde tiempos inmemorables y pareciera que va a existir por siempre. La agricultura moderna nace en la llamada “Revolución verde” alrededor de 1960 en varios países y se expandió al resto del mundo rápidamente bajo el lema de “combatir el hambre del mundo” (Sarandón y Flores, 2014). En la década de los 90, el avance biotecnológico y la incorporación de los organismos genéticamente modificados (OGM) completaron el paquete tecnológico en el que está basada la agricultura industrial moderna. Las semillas, en su mayoría OGM, plaguicidas y fertilizantes, maquinaria de alta tecnología y el uso de combustibles fósiles son los principales componentes de este paquete de insumos.

La incorporación de la biotecnología y de los OGM, seguido del aumento exponencial del uso de agroquímicos, principalmente herbicidas, vino de la mano de la expansión de la siembra directa en la Argentina (INTA, 2011). La soja como emblema de este cambio acelerado de la agricultura, que tomó protagonismo dejando a la ganadería en un segundo plano. En este sentido la superficie implantada con soja, maíz y trigo aumentó un 120 % en los últimos 20 años, mientras que, en mismo período, el consumo de agroquímicos aumentó un 890 %, y el rendimiento de los cultivos sólo lo hizo en un 50% (Etchegoyen, 2014).

Contrariamente a lo que se esperaba, el desarrollo de cultivos transgénicos y la aplicación del paquete tecnológico de las últimas dos décadas no proporcionó las herramientas para paliar los actuales problemas alimentarios y ambientales; si bien estos productos permitieron aumentar el rendimiento físico, trajo aparejado diferentes consecuencias desde el punto de vista ambiental, social, económico y cultural, que ponen en duda su permanencia en el tiempo (Pengue, 2001; Sarandón y Flores, 2014). Impactos negativos en la salud pública, en la integridad de los ecosistemas y la calidad alimentaria; endeudamiento de miles de pequeños agricultores y la exclusión de pequeños y medianos productores; corrimiento de la frontera agropecuaria; entre otros impactos que, junto con una débil o inaplicable legislación ambiental, degradan por igual recursos naturales y humanos (Etchegoyen, 2014).

Según la OMS (2003), se intoxican anualmente por exposición directa o indirecta a plaguicidas dos millones de personas en el mundo, de las que  $\frac{3}{4}$  partes corresponden a países subdesarrollados. La exposición directa tiene lugar cuando el individuo está en contacto directo y reconoce la fuente de contaminación. La exposición indirecta, ocurre cuando el individuo desconoce la presencia del contaminante, y se produce a través de los residuos en alimentos, agua, suelos y aire, afectando a una gran parte de la población, es la denominada exposición ambiental (Magnarelli et al., 2011). El

estudio del impacto de los plaguicidas en poblaciones vulnerables es considerado un tema prioritario para América Latina, considerando la gran cantidad de residentes en áreas agrícolas (Yañez et al, 2002).

En este contexto, las escuelas rurales en la Argentina han quedado inmersas dentro del “mapa productivo”, localizadas de manera inmediata a grandes extensiones de campos de soja o maíz (principalmente) que son frecuentemente fumigadas. Este contexto genera preocupación debido al posible impacto de las fumigaciones sobre el ambiente y la salud humana, especialmente de poblaciones que asisten a estas instituciones (H. Cámara de Diputados de la Nación, 2014; Política Argentina, 2016).

Desde hace varios años distintas organizaciones, docentes y funcionarios vienen denunciando la situación que atraviesan las escuelas rurales, las reiteradas fumigaciones que ocurren, muchas veces en horario de clase y los efectos en la salud que les ocasionan a mediano y largo plazo (Pagina 12, 2014: Red Eco Alternativo, 2015; Telam, 2015).

La mayor parte de estas escuelas (por su localización geográfica) no tiene acceso a agua de red, recurriendo entonces a consumir agua de pozos contiguos, desconociendo la calidad de la misma.

El agua subterránea representa el principal recurso hídrico disponible para el abastecimiento humano. Si bien los cursos de agua superficiales son más vulnerables a la contaminación por plaguicidas que el agua subterránea, es muy importante el estudio en detalle de ésta última debido a la dificultad que presenta el sistema para restaurar su calidad una vez que se encuentra contaminado (Gilliom, 2007). El agua subterránea, al presentar escasa movilidad, hace que los procesos de degradación ocurren muy lentamente.

La contaminación del agua subterránea está estrechamente ligada a los procesos de movilidad ambiental, por lo que resulta conveniente aplicar el concepto de interacción global de los recursos naturales, donde es necesario preservar la calidad de todos los recursos (Auge, 2006). Para poder tomar decisiones adecuadas a la hora de intentar disminuir el impacto de las actividades humanas sobre los sistemas acuáticos, es necesario contar con información proveniente de las distintas ramas de la ciencia ambiental (Spiro y Stigliani, 2004).

Considerando que la FAO ha manifestado que la agricultura es uno de los factores más contribuyentes en la degradación de los recursos hídricos superficiales y subterráneos y que la ONU ha declarado el acceso al agua potable y al saneamiento como un derecho humano (ONU 2003; FAO, 2004); la protección de los sistemas acuáticos de agua dulce es una cuestión estratégica para preservar el recurso; evaluar la calidad y cantidad de lo que ingresa a estos sistemas es importante para poder tomar medidas de manejo racional. Resulta entonces imprescindible el cuidado del agua contenida en el subsuelo, prevenir su contaminación y evitar su sobreexplotación.

## **Objetivo**

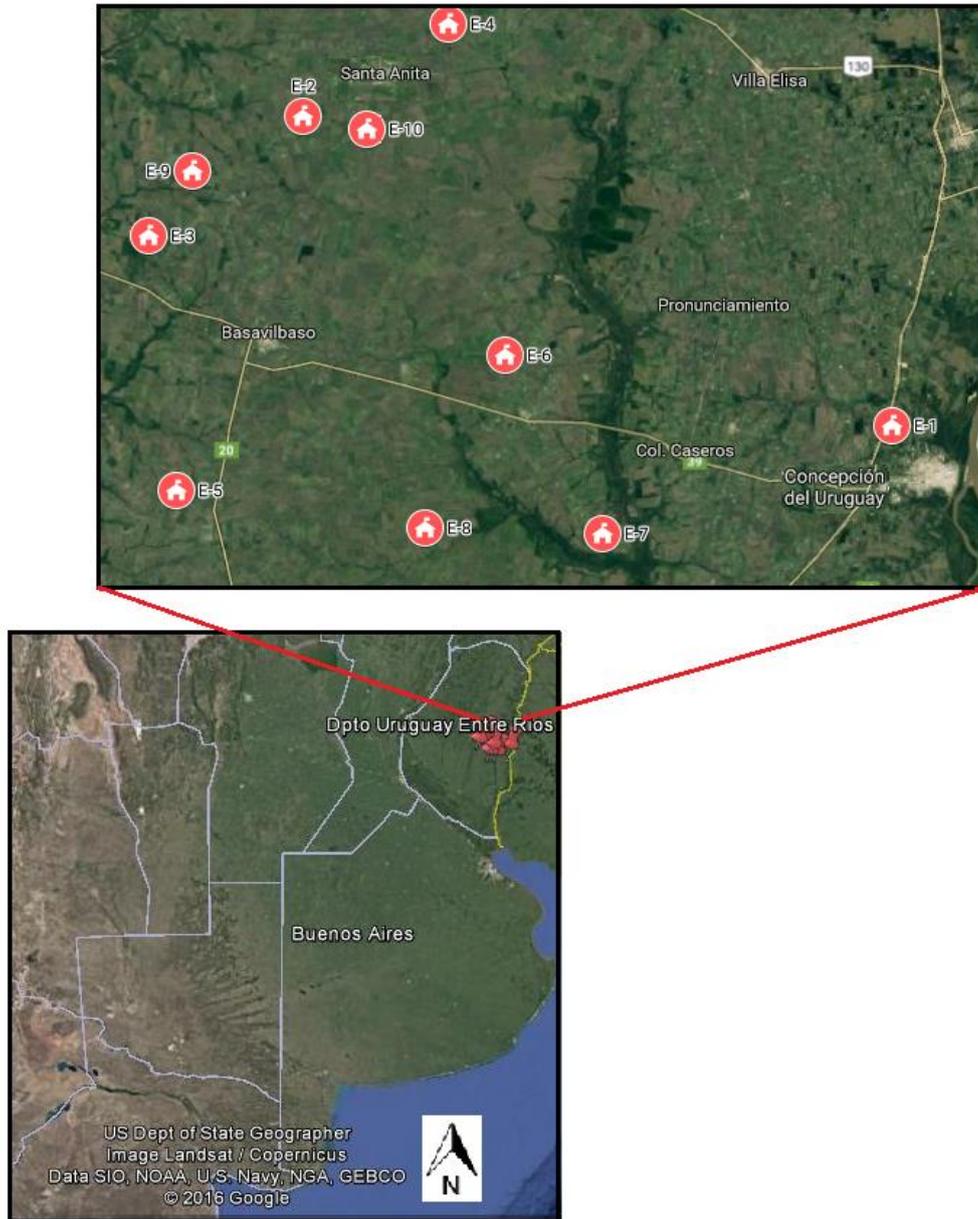
De acuerdo a los antecedentes planteados, observando la actividad agrícola magnificada en la Argentina, la permanente extensión de su frontera, los volúmenes y diversidad de agroquímicos introducidos al ambiente; teniendo en cuenta los escasos estudios que informan concentraciones de distintos plaguicidas en aguas subterráneas; y considerando el conflicto socio-ambiental que existe en las escuelas rurales surge el objetivo del presente trabajo.

*Investigar la presencia de contaminantes en sistemas acuáticos subterráneos, para generar información georeferenciada de la producción agrícola en la región mesopotámica, así como la ponderación del riesgo asociado a esos resultados, tendiente a diseñar acciones para el aseguramiento del acceso al agua potable de poblaciones vulnerables*

## **Metodología**

La campaña “Paren de fumigar las escuelas” de Entre Ríos, actualmente acompañada por AGMER, gremio magisterio de Entre Ríos, que desde hace años viene luchando por los derechos de las escuelas rurales, se acercaron a la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP a trabajar en conjunto con el proyecto de Extensión EMISA (Espacio Multidisciplinario de Interacción Socio Ambiental) para realizar el relevamiento en aguas subterráneas de consumo que se plantea en este trabajo.

Se estudiaron 10 escuelas cercanas a las ciudades de Concepción del Uruguay, Basavilbaso y Santa Anita del departamento de Uruguay, provincia de Entre Ríos, como se ve en la figura 1. En todas se contó con el aval pertinente y el compromiso de acompañamiento de las autoridades respectivas. El muestreo se llevó a cabo en dos campañas: el primer muestreo se llevó a cabo en Noviembre de 2015 y el segundo muestreo en Junio de 2016, representando los meses de Primavera/Verano y Otoño/Invierno respectivamente. En ambas se muestrearon las mismas escuelas de manera de poder generar dos escenarios bien definidos de estudio y evaluar si existen diferencias entre las distintas estaciones y a su vez evaluar si existe influencia por las condiciones meteorológicas. Las muestras de agua subterránea se obtuvieron conforme a la Norma ISO 5667-6 y APHA (1998). Se recolectaron directamente de la salida del pozo por bombeo directo, por duplicado, conforme a los lineamientos del Método 1699 de la USEPA para el análisis de plaguicidas. En el caso de que no se encontraba accesible la toma directa al pozo, se retiraron del tanque de almacenamiento en la primera canilla de bajada. Su procesamiento en laboratorio se realizó dentro de los 7 a 10 días seguidos a la toma, como máximo, según las recomendaciones de los Métodos 8081B, 8318A y 8141B de la USEPA SW-846 (2007).



*Figura 1. Mapa de los sitios de muestreo, numerados del E-1 al E-10. Concepción del Uruguay, Basavilbaso y Santa Anita del departamento de Uruguay, provincia de Entre Ríos.*

Se determinaron parámetros generales in situ: pH, conductividad, oxígeno disuelto y temperatura; con un equipo Multiparametrico (Lutron® YK-200PDO, YK2001PH, y YK-200PCT). Así mismo, se analizaron parámetros de calidad y nutrientes, los cuales se llevaron a cabo en el laboratorio mediante los siguientes métodos estandarizados (APHA, 1998): Alcalinidad (2320), Dureza (2340C) y Nitratos (4500-NO3-B).

Con respecto al análisis de plaguicidas, dentro de la lista de compuestos analizados se incluyeron los plaguicidas orgánicos relacionados con distintos cultivos, en sus etapas pre y post emergentes, incluyendo a los complementarios sugeridos por la CNIA, Cappello y Fortunato (2008) y los COPs derivados del Convenio de Estocolmo. A su vez se tuvo en cuenta sus características fisicoquímicas,

y su potencial capacidad de lixiviación, a través del modelo matemático LIX (Spadotto, 2002).

Según su clasificación de uso fueron agrupados para su estudio en:

- I. Herbicidas: Atrazina y sus metabolitos (-OH, desEtilo, desopropilo), Ácido 2,4diclorofenoxiacético (2,4\_D), Dicamba, Glifosato y su metabolito el Ácido Aminometilfosfónico (AMPA).
- II. Insecticidas, como, Cipermetrina, Lambdacialotrina, Diazinón, Bifetrin, Clorpirifós
- III. Fungicidas: Epoxiconazol, Tebuconazol y Azpxistrobia, entre otros.
- IV. Plaguicidas organoclorados persistentes; Aldrin, Dieldrin, heptacloro, Endrin, DDTs, DDD, DDE's, Endosulfan.

El análisis químico cuantitativo del Glifosato, el AMPA, la Atrazina (y metaboilto) y el 2,4D se llevó a cabo mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas. Para medir en las muestras de agua glifosato y su metabolito AMPA, por las dificultades detalladas en la literatura para su determinación debido a los fenómenos de formación de complejos y adsorción en el material particulado en suspensión en aguas naturales (Freuse et al., 2007; Pessagno et al., 2008), se siguió la metodología de derivatización previa con FMOC-Cl (Ibañez et al., 2006; Hanke et al., 2008) seguida de análisis por HPLC-MS.

Para poder evaluar insecticidas y fungicidas, es necesario seguir otro procedimiento analítico. Se aplicaron métodos denominados de “multiresiduos”, donde la muestra de agua fue extraída por sistema líquido-líquido usando cloruro de metileno como solvente de extracción, siguiendo los lineamientos de la USEPA (2007). Los extractos fueron secados en corriente de nitrógeno y resuspendidos en hexano. Finalmente se analizaron por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas por tiempo de vuelo (MS-TOF).

Una vez reconocidos los sitios peligrosos y recogidos los datos de niveles de plaguicidas en agua de consumo (asegurando la exactitud y precisión de las concentraciones halladas) se procedió a estimar el riesgo en la salud siguiendo con la metodología que se describe a continuación (Diaz Barriga, 1999).

- I. **Identificación del contaminante:** en este paso se procedió a la búsqueda bibliográfica de toxicidad y propiedades relevantes (como la persistencia) de los plaguicidas en agua de consumo elegidos para la realización de la evaluación de riesgo.
- II. **Análisis Dosis-Respuesta:** en el segundo paso, se procedió a la búsqueda bibliográfica de la RfD y/o MRL, el NOAEL (dosis máxima en la que no se ha observado efecto adverso alguno) y la LOAEL (dosis mínima en la cual ya se observó algún tipo de efecto adverso) para los plaguicidas estudiados por vía oral de consumo de agua.

**III. Estimación de la exposición:** para estimar la exposición se tienen que seguir las siguientes reglas simples:

- Considerar sólo el compartimento ambiental para los que se cuenta con datos analíticos confiables.
- Anotar la concentración del contaminante crítico para el compartimento seleccionado.
- Analizar la vía de exposición para la ruta crítica (ingesta para agua).
- Definir el grupo poblacional de mayor riesgo en el sitio. Para este punto, se tuvo en cuenta la población adulta promedio y los niños, ya que en términos de edad es conocido que los niños son más sensibles que los adultos a ciertos tóxicos.

Para estimar la Dosis de exposición se utilizó la siguiente ecuación (USEPA, 2000; Hu, 2011):

$$CDI = \frac{C \times TI \times FE \times DE}{PC \times TP} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde la CDI es la Dosis en [mg/kg/día] que refiere la exposición que se estima por el ingreso de la sustancia a través de la ingesta de agua; C es la concentración medida del contaminante en agua (mg/L); TI es la tasa de ingesta diaria, expresada en [L/día] para los niños TI=1.0 L y para adultos TI=2.0L; FE expresa la frecuencia de la exposición, en [días/año]; DE es la duración de la exposición [años]; PC es el peso corporal, en [kg], para niños PA= 14kg y adulto PA= 70kg; TP es el tiempo promediable, en [días] período en el cual se promedia la exposición, para niños TP=2190 días y para adultos TP=25550 días.

**IV. Caracterización del riesgo:** puede calcularse para efectos cancerígenos y para efectos no cancerígenos.

Para la caracterización del riesgo cancerígeno, se utiliza un factor denominado Factor de Potencia Carcinogénica (FPC) [mg/kg/día]<sup>-1</sup>, y otro denominado Unidad de Riesgo (UR) [µg/L]. Para ello, la dosis obtenida se multiplica por el FPC de la sustancia cancerígena y se obtiene el riesgo individual. A este valor hay que multiplicarlo por el factor de ajuste según la edad (ADAF) que es 10 para edades de 0–2 años, 3 para 2–16 años y 1 para mayores a 16 años. Si se utiliza en su lugar el factor UR, se procede de la misma forma, solo que en lugar de utilizar la dosis se debe emplear la concentración ambiental del contaminante. Los datos de FPC y UR fueron estimados para varias sustancias y se pueden obtener del banco de datos IRIS (Integrated Risk Information System, IRIS, USEPA) o de la información distribuida por la ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA).

En cuanto a la caracterización del riesgo no cancerígeno, el riesgo individual se calcula

mediante la relación entre la dosis estimada y la RfD (dosis de referencia, USEPA) o la MRL (dosis de riesgo mínimo, ATSDR):

$$\text{Riesgo} = \text{Dosis} / \text{RfD} \text{ o } \text{Riesgo} = \text{Dosis} / \text{MRL}. \text{ Ecuación 2}$$

Cuanto más alto sea este factor, mayor posibilidad habrá de desarrollar un efecto adverso. Esta relación es el índice o cociente de peligro (HQ, Hazard Quotients); si éste es mayor a 1, se considera que hay riesgo de efecto adverso (Días Barriga, 1999).

## ***Resultados y Discusión***

### *Contextualización de las muestras y sitios de muestreo*

El 60% de las escuelas evaluadas utilizan el agua para consumo entre otros usos; casi todos los pozos y los tanques de almacenamiento tuvieron una estructura similar, en su mayoría con tanques tapados, pero sin tratamientos periódicos de limpieza o cloración. Con respecto a la toma de muestra, el 30% del total de las muestras fueron tomadas directamente de la salida del pozo, mientras que el 70% restante fueron tomadas de la primera bajada luego del tanque de almacenamiento.

La población infantil que concurre a estos establecimientos varió entre 4 y 80 niños, siendo muy dispar la cantidad de niños entre cada escuela.

Para cada parámetro general de calidad de agua estudiado se analizaron un total de 56 muestras, considerando duplicados para cada sitio y las dos campañas realizadas. A su vez se realizaron extracciones para cada grupo de plaguicidas estudiados con el mismo número de muestras.

En la figura 2 se muestran los tanques de almacenamiento de distintas escuelas, en la figura 3 se muestra el contexto en el que se encuentran algunas de las escuelas involucradas en el trabajo y en la tabla 1 se encuentra un resumen de las descripciones cualitativas que se obtuvieron a partir de las distintas entrevistas con los docentes de las escuelas y de la evaluación propia de los distintos escenarios de muestreo.



Figura 2. Tanques de almacenamiento de agua de pozo de sitios ER2, ER5, ER6 y ER7 respectivamente



Figura 3. Contexto de las escuelas. De izquierda a derecha y de arriba hacia abajo: ER6- ER6 -ER7-ER7- ER2- ER5.

Tabla 1. Contextualización de las muestras y sitios de muestreo

Sitio	Cultivos lindantes a la Escuela	Uso del agua de pozo	Estado del tanque	Profundidad del pozo	Toma de muestra
<b>ER1</b>	Barbecho químico y Soja	Consumo, limpieza y cocina	Elevado, tapado, limpieza anual y s/tratamiento	+ de 30m	Directo del pozo
<b>ER2</b>	Soja y Arroz	Consumo, limpieza y cocina	Elevado, tapado, limpieza anual y s/tratamiento	18m	Del tanque
<b>ER3</b>	Soja y Pastura sembrada	Riego y limpieza	Elevado, tapado, limpieza anual y s/tratamiento	20m	Directo del pozo
<b>ER4</b>	Barbecho químico, Soja, Arroz, Pastura sembrada y silobolsas	Consumo, limpieza y cocina	Elevado, tapado, s/tratamiento	s/d	Del tanque
<b>ER5</b>	Barbecho químico, Soja y Pastura sembrada y silobolsas	Limpieza	Elevado, sin tapa y s/tratamiento	s/d	Del tanque
<b>ER6</b>	Maiz y Soja	Consumo, limpieza y cocina	Elevado, tapado y s/tratamiento	s/d	Del tanque
<b>ER7</b>	Maiz, Barbecho química, Pastura	Consumo, limpieza y cocina	Elevado, tapado, sin limpieza y s/tratamiento	s/d	Del tanque
<b>ER8</b>	s/d	s/d	s/d	s/d	s/d
<b>ER9</b>	s/d	Consumo, riego y limpieza.	Elevado, tapado, limpieza con lavandina bianual.	33m	Directo del pozo
<b>ER10</b>	s/d	No para consumo	Elevado, tapado, s/tratamiento	30 m	Del tanque

\*s/d: sin datos

### Parámetros generales

En la tabla 2 se muestran los valores obtenidos para *los parámetros medidos in situ*; Temperatura (en °C), pH, Conductividad (en mS/cm) y Oxígeno disuelto (en mg/L) para todas las muestras en las

dos campañas realizadas. Todos se encontraron dentro de niveles guías establecidos para el agua de consumo según el Código Alimentario Argentino.

Tabla 2. Resultados de parámetros generales medidos in situ para ambas campañas

Sitio	Temperatura °C		pH		Conductividad (mS/cm)		OD (mg/L)	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
ER1	21,8	SD	7,54	SD	0,861	SD	8,5	SD
ER2	22,2	19,5	7,57	7,52	0,703	0,640	7,8	SD
ER3	21,3	18,3	7,32	7,30	0,779	0,745	7,7	6
ER4	22,2	19	7,88	6,43	0,758	0,722	8,3	6,5
ER5	22,2	15,5	7,56	7,28	0,727	0,699	7,5	8
ER6	21,8	13,5	7,66	7,35	0,678	0,641	8,3	6,4
ER7	22,6	17,6	7,71	7,39	0,865	0,830	8	6,4
ER8	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
ER9	SD	10,0	SD	7,52	SD	0,734	SD	7
ER10	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
<i>Nivel Guía<sup>a</sup></i>			6,5 - 8,5					

<sup>a</sup> Nivel Guía del Código Alimentario Argentino

SD: sin determinación

Los resultados de los parámetros in situ se analizaron para determinar diferencias entre campañas de muestreo (C1 y C2). La temperatura mostró diferencias significativas entre campañas debido a la diferencia en las estaciones del año en que se realizaron las mismas. Para pH y OD no se observaron diferencias entre campañas, si bien en la C2 tuvieron promedios más bajos, la variabilidad fue muy elevada; la conductividad fue significativamente diferente entre campañas con promedios de 0,767 mS/cm y 0,716 mS/cm respectivamente.

Con respecto a los **parámetros generales estudiados en el laboratorio**, se observó que los valores de Alcalinidad y Dureza se encontraron dentro de los valores aceptados para agua de consumo. Con respecto a los Nitratos, 10% de las muestras superan el límite permitido establecido por el Código Alimentario Argentino para agua potable que es de 45 mg/L (tabla 3). Para todos estos parámetros no se observaron diferencias significativas entre campañas de muestreo.

Se puede considerar que el valor de Nitratos elevado responde a un escenario de contaminación puntual, esto puede explicarse ya que el nitrato es soluble en agua y solo es retenido por la fase sólida del suelo si el agua es retenida, por lo cual este anión puede lixiviar fácilmente y alcanzar las napas de agua subterránea, pudiendo permanecer allí por décadas (Nolan, 1999). El origen de los nitratos es variado, pudiendo provenir tanto de fuentes localizadas como no localizadas. Las fuentes no localizadas son todas aquellas en donde no existe un punto fijo de entrada de los contaminantes al sistema (Ongley, 1997), como la agricultura, una de las actividades humanas que más contribuye a la contaminación con nitratos, tanto por la mineralización del N orgánico (humus, estiércol, etc.) como del agregado de fertilizantes nitrogenados. En muchos estudios se ha constatado el potencial

contaminante de la agricultura, observándose una relación positiva entre el aumento de la actividad agrícola y la contaminación de aguas por nitratos (Lucey y Goolsby, 1993; Richards et al., 1996; Weil et al., 1990; Bauder et al., 1993). También es común encontrar valores altos de nitratos derivados de los pozos ciegos que se utilizan para las descargas fecales de las viviendas. En general este tipo de contaminación es puntual o localizada (Auge, 2006). En la mayoría de los países, las concentraciones de nitrato en aguas de consumo procedentes de aguas superficiales no superan los 10 mg/L, mientras que los niveles de nitrato en agua de pozo superan con frecuencia los 50 mg/L (OMS, 2006).

Tabla 3. Resultados de parámetros generales medidos en laboratorio.

Sitio	Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> /L)		Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> /L)		Nitratos (mg/L)	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2
ER1	385	375	130	114	<b>46</b>	43
ER2	375	346	180	196	10	9
ER3	412	395	185	208	17	16
ER4	405	395	125	144	2	ND
ER5	392	377	145	180	7	5
ER6	370	350	135	284	2	3
ER7	455	428	110	120	10	10
ER8	315	SD	150	SD	11	SD
ER9	420	395	130	116	6	4
ER10	512	457	130	92	10	11
<i>Límite máximo Permitido<sup>a/b</sup></i>	800 <sup>a</sup>		400 <sup>b</sup>		45 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Límite máximo permitido del Código Alimentario Argentino.

<sup>b</sup> Límite máximo permitido del Decreto n° 2235 de Entre Ríos

SD: Sin determinación

ND: No detectado

### Niveles de Plaguicidas

De todos los herbicidas estudiados (Glifosato y su metabolito AMPA, 2,4D, Dicamba, Atrazina y sus metabolitos), sólo se detectó presencia de Atrazina en dos sitios para la primera campaña. Teniendo en cuenta la alta sensibilidad que presentó el método de Atrazina, con límites de detección y cuantificación experimentales de 0,004µg/L y 0,014µg/L respectivamente, se pudo observar en los cromatogramas de las muestras positivas que la señal analítica era bien diferenciable del ruido y por el seguimiento de los iones moleculares y fragmentos característicos ha permitido la confirmación de su identidad. Pero considerando la desviación estándar elevada que presenta la ordenada al origen de la curva de calibración (OO= 21409,46 cuentas y DE = 18739 cuentas), no se pudo cuantificar el valor de estas muestras por la baja precisión.

En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis de las muestras de los 14 sitios de las 2 campañas

realizadas, con un total de 56 muestras analizadas teniendo en cuenta que en cada sitio las muestras fueron tomadas por duplicado.

Tabla 4. Concentraciones de plaguicidas en agua subterránea.

Muestra	Atrazina		Glifosato		AMPA		2,4-D	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
E1	<b>DNC</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E2	<b>DNC</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
E10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
T1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
T2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
T3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
T4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Nivel guía</b>	2 µg/L						30 µg/L	

\*<LD: Valor menor al límite de detección.

\*\*DNC: Detectable no cuantificable. \*\*\*Nivel guía para agua de consumo según la OMS

Con respecto al análisis de fungicidas e insecticidas, solo se encontró presencia de Clorpirifós en un sitio del primer muestreo. El valor detectado para Clorpirifós fue de 0,57µg/L y se encuentra por debajo del límite máximo permitido para agua de consumo que según valores de la OMS (2006) que es de 30 µg/L.

La frecuencia de aparición de los plaguicidas en agua subterránea, está relacionado con el uso y la carga de plaguicidas que se incorporan al ambiente, entonces en zonas donde la incidencia del uso agrario es mayor, hay más probabilidad de encontrar plaguicidas en agua subterránea. Sin embargo, hay múltiples variables que intervienen en la llegada de los plaguicidas al agua subterránea. Un factor importante a tener en cuenta es la construcción de los pozos y su profundidad, ya que hay estudios que indican que a medida que aumenta la profundidad, disminuye la frecuencia de aparición (USGS, 1995). La profundidad media de los pozos estudiados en este trabajo es de 30 m, y en la gran mayoría de los trabajos donde se encontraron plaguicidas tienen profundidades menores.

Una de las variables principales que afectan el transporte del plaguicida al agua subterránea es el tipo de suelo: los suelos arenosos, con textura más gruesa, favorecen la infiltración de los contaminantes hacia el agua subterránea, mientras que los suelos arcillosos tienden a retenerlos en los pequeños poros por procesos de adsorción (Loewy, 2011). En el departamento de Uruguay, Entre Ríos, el suelo es principalmente vertisol, que contiene un elevado porcentaje de arcilla expansiva, y a su vez

la Formación San Salvador (Acuífero principal) se encuentra bajo el efecto protector de la Formación Hernandarias (gran espesor de limos y arcillas), disminuyendo así el grado de vulnerabilidad del acuífero (Diaz, 2009).

Otro factor importante es el clima, existen estudios donde las mayores frecuencias encontradas de plaguicidas en agua subterránea ocurren en la época de primavera, coincidiendo con los mayores volúmenes ingresados al ambiente (USGS, 1995).

En este trabajo sólo se encontró presencia de plaguicidas en el agua subterránea en el primer muestreo, que se realizó en primavera, donde se encontró en 1 pozo de 10 presencia de **Clorpirifós**, con una concentración de 0,57 µg/L y se detectó **Atrazina** en 2 pozos de los 10 estudiados. Según los valores del modelo LIX, que predecían que la Atrazina tenía un potencial de lixiviación apreciable, se pudo observar que si bien se detectaron trazas, la estimación establecida era correcta. No así para el herbicida **Dicamba**, que no se encontró en ninguna muestra y tiene un potencial de lixiviación más elevado que la Atrazina. Este resultado puede deberse a la diferencia en la carga en las que están ingresando al ambiente estos dos plaguicidas, siendo mayores los volúmenes de Atrazina.

En este trabajo no se encontró presencia de **Glifosato** en las muestras analizadas, porque a diferencia de Atrazina, el Glifosato se transporta preferentemente adsorbido al material particulado y no disuelto en agua. En suelos de Entre Ríos se hallaron valores de glifosato entre 430 y 8.105 µg/Kg con frecuencia de aparición del 100% (Primost, 2013). Esto indica la gran afinidad del glifosato y su metabolito por el suelo, pero la escorrentía superficial del agua puede transportar partículas de suelo alcanzando los cursos superficiales de agua, transportando al glifosato y el AMPA. Se han encontrado concentraciones apreciables de Glifosato y AMPA en el río Parana y los sedimentos de fondo (Ronco, 2016). Debido a que el glifosato se compleja con los iones de metales y su adsorción en la superficie mineral puede afectar su degradación, distribución y bio-disponibilidad en los suelos y aguas subterráneas (Aparicio, 2015).

### Evaluación de Riesgo en la salud

Como se describe en la metodología (Diaz Barriga, 1999) para estimar el riesgo en la salud se siguieron los pasos de identificación del contaminante, análisis dosis-respuesta, estimación de la exposición y caracterización del riesgo.

#### **I Identificación de los contaminantes**

Para realizar la estimación de riesgo en la salud por consumo de agua subterránea, se procedió a utilizar las concentraciones de contaminantes encontradas en el presente trabajo.

Según los resultados obtenidos para plaguicidas, se halló una concentración de Clorpirifós de 0,57µg/L en un sitio del primer muestreo y se detectó Atrazina en dos sitios del primer muestreo. Pero teniendo en cuenta la alta sensibilidad que presentó el método de Atrazina y considerando la desviación estándar elevada que presenta la ordenada al origen de la curva de calibración ( $DE = 18739$  cuentas), se procedió a estimar las concentraciones a partir de una curva de calibración, donde la línea de tendencia se forzó a la intersección con el (0,0) a fin de obtener un orden de magnitud estimado de esta detección realizada, considerando que en el cromatograma original la señal analítica era bien diferenciable del ruido.

A su vez, como se obtuvieron resultados de nitratos por encima de los valores guía aceptados para consumo, se procedió a realizar una estimación del riesgo asociado por el consumo con la máxima concentración encontrada. Para hacer el cálculo de riesgo se procedió a unificar las unidades, como en la base de datos el RfD es para N-NO<sub>3</sub>, la concentración de nitratos a evaluar se llevó a N-NO<sub>3</sub> con la relación (1mg N-NO<sub>3</sub>= 4,4 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

En la tabla 5 se resumen las concentraciones utilizadas para la estimación de la exposición.

Tabla 5. Concentraciones en agua subterránea de consumo para la estimación de Riesgo en la salud

Zona muestreo	Contaminante	Concentración (mg/L)
ER	Atrazina	$3,4 \times 10^{-5}$
ER	Clorpirifós	$5,7 \times 10^{-4}$
ER	Nitratos (N-NO <sub>3</sub> )	10,45

## II Análisis Dosis-Respuesta

En la tabla 6 se muestran los valores encontrados en la bibliografía de los RfD para los plaguicidas estudiados por vía oral de consumo de agua.

Tabla 6. Dosis de referencia o dosis total de exposición (RfD) para ingesta oral.

Contaminante	RfD(mg/kg/día)	CSF <sup>C</sup>
Atrazina	0,035 <sup>A</sup>	0.22
Clorpirifós	0,003 <sup>B</sup>	-
Nitratos	1,6 <sup>A</sup>	-

<sup>A</sup>Base de datos IRIS 2016 USEPA; <sup>B</sup>Papadakis, 2015.

<sup>C</sup>CSF: Factor asociado al cáncer (Fuente: Papadakis, 2015, base de datos GSI Environmental)

## III Estimación de la exposición

Para estimar la exposición se tuvieron en cuenta las concentraciones de plaguicidas en agua subterránea de consumo descriptas anteriormente (tabla 5); se consideró que la vía de exposición crítica es la ingesta oral; que TI (tasa de ingesta diaria, expresada en [L/día]) es para los niños TI=1.0 L y para adultos TI=2.0L; que PC (peso corporal, en [kg]) es para niños PA= 14kg y adulto PA= 70kg; que la FE (frecuencia de la exposición en [días/año]) teniendo en cuenta que el

almanaque escolar es de 180 días/año; la DE (duración de la exposición en [años]) se calculó teniendo en cuenta los años escolares (jardín y primaria) para los niños DE=10 y para los adultos los años de aportes mínimos jubilatorios, adultos=30 años; y el TP (tiempo promediable, en [días] período en el cual se promedia la exposición) es para niños AT=2190 días y para adultos AT=25550 días (Papadakis, 2015)

Para estimar la Dosis de exposición se utilizó la ecuación 1 expresada en la metodología, Donde la CDI es la Dosis en [mg/kg/día] que refiere la exposición que se estima por el ingreso de la sustancia a través de la ingesta de agua.

#### IV Caracterización del riesgo

Siguiendo la metodología explicada anteriormente, se procedió al cálculo del cociente de riesgo y el riesgo carcinogénico (en caso que corresponda) para los contaminantes encontrados. Únicamente para la Atrazina se realizó el cálculo de riesgo para ambos escenarios, teniendo en cuenta que la información obtenida de la IARC (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer) la Atrazina (Grupo 3) no es clasificable según su carcinogenicidad, pero se ha encontrado en la bibliografía y en bases de datos (Papadakis, 2015, GSI Enviromental Chimiical Basedate, 2016), un factor asociado al cáncer. Para el riesgo carcinogénico como se trata de una población infantil, se usa un valor de ADAF de 3.

Los resultados del cociente de riesgo pueden encontrarse agrupados en la tabla 7, y se puede observar que no se identificó riesgo de efecto adverso por consumo de agua subterránea para adultos y niños con las concentraciones estimadas en este trabajo de Atrazina, Clorpirifós y Nitratos, ya que todos los índice o cociente de peligro (HQ, Hazard Quotients) fueron menores a 1.

Tabla 7. Resultados de cocientes de peligro para adultos y niños con las concentraciones estimadas en este trabajo de Atrazina, Clorpirifós y Nitratos.

Contaminante	HQ (Niños)	HQ (Adultos)	Riesgo Carcinogénico Niños
Atrazina ER	5,71x10 <sup>-5</sup>	1,43x10 <sup>-5</sup>	1,33 x10 <sup>-6</sup>
Clorpirifós ER	0,01	0	-
Nitratos ER	0,38	0,04	-

#### Conclusiones

- ❖ Las escuelas rurales, como se ve demostrado por relevamiento fotográfico, se encuentran inmersas dentro del mapa productivo, siendo un escenario de exposición ambiental a los agrotóxicos que se utilizan en los campos aledaños.
- ❖ Los parámetros generales de calidad de agua, se encontraron en su mayoría por debajo de los límites máximos permitidos para la normativa vigente de agua de consumo. A excepto de la

variable Nitratos, para la cual un 10% de las muestras superaron dichos niveles guía, respondiendo a escenarios de contaminación puntual.

- ❖ Las frecuencias de detección de plaguicidas en aguas subterráneas son baja y se encuentran acorde a la literatura que se conoce para este tipo de matrices ambientales en la región.
- ❖ La información generada indica que estamos a tiempo de evitar que los recursos de agua subterránea de la región sean contaminados, siempre y cuando se avance hacia una alternativa de producción sustentable, que conserve la base de recursos naturales y preserve la integridad del ambiente.
- ❖ Si bien este trabajo en principio, no identificó riesgo para la salud asociado a plaguicidas por consumo de agua, es necesario la profundización y actualización de la información sobre efectos en la salud para estas familias químicas. Asimismo, resulta de interés evaluar la exposición ambiental integral y así estimar el riesgo considerando todas las vías de exposición.
- ❖ Se generó información académico-científica en conjunto con los establecimientos educativos rurales. De esta manera se contribuyó a la discusión integral de los conflictos socio-ambientales favoreciendo los canales de comunicación entre la sociedad y la Universidad, en pos velar por derechos de la sociedad en su conjunto de vivir en un ambiente sano.

## ***Bibliografía***

- Aparicio V., De Gerónimo E., Hernández Guijarro K., Pérez D., Portocarrero R., Vidal C., 2015. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. 1a ed. Balcarce, Buenos Aires; Famaillá, Tucumán; Reconquista, Santa Fe. Ediciones INTA, 2015. 73 p. ISBN 978-987-521-665-5.
- APHA, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. Clesceri LS, Greenberg AE, and Eaton, AD (Eds), American Public Health Association: Washington, DC.
- Auge M., 2006. Agua subterránea deterioro de calidad y reserva. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Ciencias Geológicas. Cátedra de Hidrología.
- Cappello, V.Y., Fortunato N. 2008. Dirección Provincial de Recursos Naturales, Programa de Gestión Ambiental en Agroecosistemas. Organismo Provincial para el Desarrollo Sustentable.
- CASAFE, 2012 (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes). [www.casafe.org](http://www.casafe.org). Fecha de acceso: 15/10/2016.
- CASAFE, 2013. (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes). [www.casafe.org](http://www.casafe.org). Fecha de acceso: 08/10/2016.
- CNIA-CONICET, 2009. Evaluación de la información científica vinculada al glifosato en su incidencia sobre la salud humana y el ambiente. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. <http://www.msal.gov.ar/agroquimicos/informecnia.asp>.
- Díaz Barriga F., 1999. Metodología de identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. División de Salud y Ambiente. Organización Panamericana de la Salud. Oficina Sanitaria Panamericana - Oficina Regional de la Organización Mundial de la Salud. Lima 1-42.
- Díaz E. L., Romero E. C., Boschetti N. G., Duarte O. C., 2009. Vulnerabilidad del agua subterránea en la cuenca del Arroyo Feliciano. Entre Ríos. Argentina. Boletín Geológico y Minero, 120 (4): 533542 ISSN: 0366-0176.
- Etchegoyen M. A., 2014. Distribución de plaguicidas en aguas y sedimentos de fondo, en los principales afluentes de la cuenca del Paraguay-Paraná, Tesis de Grado. Biblioteca de la Facultad de Cs. Exactas.,UNLP.
- FAO, 2004. Irrigation and Drainage Papers: Control of water pollution from agriculture, Roma. En línea: <http://www.fao.org/docrep/W2598E/>. Fecha de acceso: 14/09/2016.
- Freuze I., Jadas-Hecart A., Royer A., Communal P., 2007. Influence of complexation phenomena with multivalent cations on the analysis of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid in water Ingrid. Journal of Chromatography A, 1175 (2007) 197–206.
- Gilliom R.J., 2007. Pesticides in U.S. Streams and Groundwater. American Chemical Society.

- Hanke, I., Singer, H., Hollender, J., 2008. Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Performance tuning of derivatization, enrichment and detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(6), 2265–2276.
- Hu Y., Qi S., Zhang J., Tan L., Zhang J., Wang Y., Yuan D., 2011. Assessment of organochlorine pesticides contamination in underground rivers in Chongqing, Southwest China. *Journal of Geochemical Exploration* 111: 47–55.
- Ibáñez, M., Pozo, O. J., Sancho, J. V., López, F. J., Hernández, F., 2006. Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 1134(1-2), 51–5.
- IRIS, 2014. IRIS Advanced Search, United States Environmental Protection Agency. Disponible en: [https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm?first\\_letter=C](https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm?first_letter=C)
- Loewy R.M., 2011. Dinámica ambiental de plaguicidas. En *Clasificación y Toxicología de Plaguicidas*. O.L. Anguiano and C.M. Montagna, EDUCO, Universidad Nacional de Comahue, p 237-265.
- Magnarelli G.G., Rovedatti M. G., Pechén de D'Angelo A.M., 2011. Plaguicidas y Salud Humana. En *Clasificación y Toxicología de Plaguicidas*. O.L. Anguiano and C.M. Montagna, EDUCO, Universidad Nacional de Comahue, p 309-340.
- Nolan B.T., 1999. Nitrate behavior in ground waters of the southeastern USA, *Reston. J. Environ. Qual.* 28: 1518-1527.
- Ongley E.D., 1997. Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. Estudio FAO riego y drenaje N° 55. FAO, Roma, Italia.
- OMS (© Organización Mundial de la Salud), 2006. Guías para la calidad del agua potable. ISBN 92 4 154696 4.
- ONU, 2003. (Organización de las Naciones Unidas). Agua para todos, Agua para la vida. Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), Paris, Francia. <http://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/water/WWDRspanish-129556s.pdf>.
- Papadakis E.N., Vryzas Z., Kotopoulou A., Kintzikoglou K., Makris K.C., Papadopoulou-Mourkidou E., 2015. A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Pengue W., 2001. Ingeniería genética y sus impactos en la agricultura argentina: aspectos socio ambientales y económicos. Seminario: Organismos genéticamente modificados: su impacto en la agricultura de América Latina. CEPAL-UN, Santiago de Chile.
- Página 12, 2014. La contaminación en las aulas. Encontrado en: <https://www.pagina12.com.ar/diario/elmundo/4-244133-2014-04-15.html>
- Pessagno R.C., Torres Sánchez R., dos Santos Afonso M., 2008. Glyphosate behavior at soil and mineral-water interfaces. *Environmental Pollution*, 153:53-59.
- Política Argentina, 2016. La Justicia prohibió las fumigaciones con agrotóxicos alrededor de una escuela rural. Encontrado en: <http://www.politicargentina.com/notas/201610/17075-la-justicia-prohibio-las-fumigaciones-con-agrotoxicos-alrededor-de-una-escuela-rural.html>.
- Primost J., 2013. Estudio de niveles ambientales de glifosato y AMPA en una zona modelo de intensa actividad agrícola en los alrededores de Urdinarrain, Entre Ríos, Tesis de ////
- Red Eco, 2015. Nuevamente fumigan escuela rural en horario de clases. Encontrado en: <http://www.redeco.com.ar/nacional/ambiente/17206-nuevamente-fumigan-escuela-rural-en-horario-de-clases>.
- Richards R.P., Baker D.B., Creameer N.L., Kramer J.W., Ewig D.E., Merryfield B.J., Wallrabenstein L.K., 1996. Well water quality, well vulnerability, and agricultural contamination in the midwestern United States. *J. Environ. Qual.* 25:384-402.
- Ronco A.E., Marino D.J.G., Abelando M., Almada P.S., Apartin C.D., 2016. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environmental Monitoring and Assessment* 188: 458.
- Sarandón S.J. y Flores C.C., 2014. La insustentabilidad del modelo agrícola actual En: *Agroecología: Bases teóricas para el diseño y manejo de Agroecosistemas sustentables*. Sarandón SJ y Flores CC, (Editores). Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP). La Plata, Argentina. E-Book: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/37280>.
- Spadotto C., 2002. Screening method for assessing pesticide leaching potencial. Embrapa Environment, Jaguariuna, SP, Brazil.
- Spiro T.G., Stigliani W.M., 2004. *Química Medioambiental*. Pearson, Prentice Hall. Madrid.
- Telam, 2015. Agrotóxicos en escuelas rurales. Encontrado en: <http://www.telam.com.ar/notas/201510/123812-agrotoxicos-escuelas-rurales.html>.
- USEPA, 2000. Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures. Risk Assessment Forum Technical Panel. Office EPA/630/R-00/002. US Environmental Protection Agency.

- USEPA, 2007. Method 1699: Pesticides in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS.
- USGS (United States Geological Survey), 1995. Pesticides in ground water. U.S. Governmental Printing Office. 1996-784-716.
- Weil R.R., Weismiller R.A., Turner R.S., 1990. Nitrate contamination of ground water under irrigated coastal plain soils. *J. Environ. Qual.* 19: 441-448.
- Yánes L., Ortiz D., Calderón J., Batres L., Carrizales L., Mejía J., Martínez., Garcia-Nieto E., Diaz Barriga F., 2002. Overview of human health and chemical mixtures: problems facing developing countries. *Environ Health Perspect* 110: 901-909.