



## EVALUACIÓN DE ÍNDICES DE POLUCIÓN E ÍNDICES DE RIESGO EN ZONA EXPUESTA A AGROQUÍMICOS, SUD ESTE PROVINCIA DE CÓRDOBA

### POLLUTION AND RISK INDEXES ASSESSMENT IN AGROCHEMICALS EXPOSED AREAS, SOUTHEAST PROVINCE OF CORDOBA

Avendaño, Mara C.<sup>1</sup>; Roqué, Pablo<sup>2</sup>; Lojo, Andrea<sup>1</sup>, Palomeque, Miriam<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Córdoba, FCEFyN/ CICTERRA, <sup>2</sup>Universidad Nacional de Córdoba, FCQ/ CEQUIMAP

[avendano.mc@gmail.com](mailto:avendano.mc@gmail.com)

#### Resumen

Se presenta una evaluación parcial de los índices de polución y riesgo a la salud ambiental y humana para suelos superficiales del sur este de la provincia de Córdoba. Los muestreos fueron en mayo y diciembre de 2015 y junio del 2016. En las muestras de suelo se determinó el contenido semitotal y disponible de metales (Pb, Cr, Cd, Zn y Ni) siguiendo el protocolo de sBCR mediante detección por absorción atómica con horno de grafito y espectrometría de plasma inducido (ICP-MS) y se efectuó la determinación cuali y cuantitativa de pesticidas aplicando cromatografía gaseosa. Se calcularon: Índice de Polución integrado de Nemerow (NIPI) y el Índice de grado de contaminación total modificado (mCd) para evaluar polución total (metales y agroquímicos) e índices de evaluación de riesgo (HQ). Se expondrán gráficos y mapas de distribución por interpolación de los índices calculados. Los resultados obtenidos muestran que en general, se supera la línea de contaminación moderada.

**Palabras clave:** metales, pesticidas, polución, Córdoba.

#### Introducción

El nivel de especies químicas peligrosas en el ambiente ha sufrido un aumento significativo en los últimos años asociado al desarrollo tecnológico e industrial de la sociedad. Los posibles efectos sobre la salud humana de las especies químicas peligrosas en el suelo han sido ampliamente discutidos (Plumlee *et al.*, 2007). Los contaminantes afectan a la salud tanto humana (Abrahams, 2002) como animal, debido a las diferentes formas de exposición, incluyendo la ingestión involuntaria, inhalación, ingestión pasiva del polvo generado por el suelo, contacto dérmico, fundamentalmente a los niños pequeños en situación de riesgo (van Wijnen, *et al.* 1990)

El uso de plaguicidas ha ido en aumento con el fin de mejorar la calidad y cantidad de los alimentos para la creciente población mundial. Las prácticas agrícolas representan una fuente importante de riesgos porque constituyen uno de los grupos de contaminantes más peligrosos para la salud humana, la fauna y el medio ambiente. Además, la variaciones temporal y espacial de los metales pesados debidas tanto a la variabilidad natural de los suelos como a las actividades humanas, pueden ser consideradas como importantes indicadores para monitorear el impacto antrópico (Hong-Gui *et al.*, 2012). Se han encontrado variabilidad en metales pesados como Cu, Zn, Pb, Cd, Ni y Cr, como resultado de actividad antropogénica, entre otros, la agricultura (aplicación de fertilizantes, lodos de depuradora, pesticidas y otros).

La fracción de masa del contaminante en el suelo o sedimento fácilmente disponible para los receptores, incluidos los seres humanos (a través del tracto gastrointestinal, los pulmones o la piel) puede evaluarse utilizando métodos químicos, haciendo mediciones de línea base de la química total del suelo y estimación de lo disponible para ser absorbido por diferentes organismos que luego incorporan en su metabolismo. Por ello, en este trabajo se presenta la acumulación de químicos potencialmente tóxicos y la variabilidad observada en el estudio de distribución espacial y temporal realizado en una zona eminentemente agrícola al sur este de la provincia de Córdoba (Fig. 1).

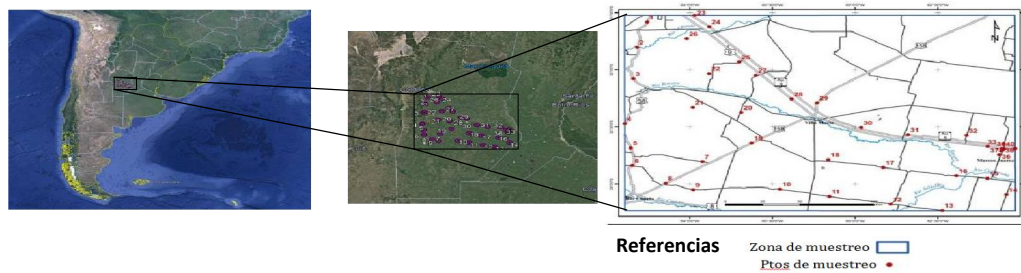


Figura 1. Área de estudio

Este estudio es el primero de estas características en la zona y contribuye a obtener información sobre el estado ambiental real de sus suelos.

## Materiales y Métodos

Las muestras de suelos extraídas en los muestreos de mayo y diciembre de 2015 y de junio de 2016 fueron secadas a  $40^{\circ}\text{C}\pm 0,5$  antes de ser pesadas. Se tamizaron con una malla de plástico de  $63\ \mu\text{m}$  dado que la disponibilidad es controlada, entre otros factores, por el tamaño de las partículas.

La determinación del contenido semitotal de metales, se realizó con una metodología basada en los métodos estándar 3050B y 3052 de EPA (Tobergte and Curtis, 2013) con posterior análisis por espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS). Para obtener el contenido disponible de metales en suelo se utilizan los métodos estándares de extracción (Dean, 2007). De esta manera se pueden separar las fracciones de especies químicas fácilmente liberables y reducibles, que sumadas se considera la fracción disponible (Makris *et al.*, 2008). Considerando que el uso de los valores medios de la corteza terrestre ignora la variabilidad geoquímica natural local y que además, no corresponden a la fracción de la muestra en este caso en estudio, se podrían llegar a diagnósticos erróneos. Por este motivo hemos trabajado utilizando la fracción disponible de metales de un testigo, al que se considera no contaminado y proveniente de la misma zona en estudio (Abraham y Parker, 2008), el que se toma como valor de fondo para normalizar los datos de metales.

Los plaguicidas se extraen utilizando el método desarrollado por nuestro grupo de trabajo (Avenidaño, *et al.* 2018) mediante técnica cromatográfica CG-ECD. Para confirmar la identidad de los pesticidas encontrados, se utilizó un sistema Thermo Scientific Trace CG1300 equipado con un espectrómetro de masas cuadrupolar GC-MS ISQ LT con una columna de  $60\ \text{m} \times 0,25\ \text{mm} \times 0,25\ \mu\text{mHP-5-MS}$ . En el caso de los pesticidas, se utilizó como valor de fondo el correspondiente a la mitad del límite de detección del método utilizado en su determinación.

Se calculó el Índice Integrado de contaminación de Nemerow (NIPI) para metales (Jiang *et al.*, 2014). Este índice indica el grado de contaminación de los metales considerados en el sitio.

$$NIPI = \frac{\sqrt{PI_{ave}^2 + PI_{max}^2}}{2}$$

$PI_{ave}$  es el valor promedio de  $PI$  del metal y  $PI_{max}$  es el valor máximo de  $PI$  de metal considerado y  $PI$  es el índice de polución para cada metal analizado, calculado como el cociente entre  $C_i$  (la concentración disponible del metal para una muestra) y  $C_b$  (la fracción disponible de cada metal proveniente del testigo). Los valores de NIPI pueden encontrarse por debajo de 0,7 (no existe contaminación) y ser hasta superiores a 3 (alto nivel de contaminación) (Jiang *et al.*, 2014).

Para analizar las condiciones del suelo en el momento del estudio, se considera un índice general (para metales y pesticidas) de contaminación ( $mCd$ ) tal como ha propuesto Abraham y Parker, 2008. Este valor permite evaluar el efecto sobre la salud humana. El grado de contaminación modificado se obtiene utilizando la siguiente expresión:

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} C_f^i}{n}$$

Siendo  $C$  la relación entre la concentración media de un contaminante ( $i$ , metales y pesticidas) en el suelo considerado y la concentración media de su concentración de fondo en la zona estudiada (Siegel et.al.1994) y " $n$ " el número de potenciales contaminantes analizados. La clasificación de  $mCd$  varía de valores menores a 1,5 (muy bajo nivel de polución) a valores mayores a 8 (muy alto grado de contaminación).

Para la estimación de parámetros de riesgo de ingestión, inhalación y contacto dérmico en para niños de 0 a 6 años y trabajadores agrícolas se realizó el cálculo de coeficientes de peligro (HQ, que estima los riesgos no cancerígenos de un pesticida en suelos) e índice de peligro no cancerígeno (HI, a través de la ingestión, contacto dérmico e inhalación de suelo) según lo recomendado por US EPA, 1986.

### Resultados

En la Fig. 2 se presentan los resultados obtenidos en los cálculos de índice de polución (NIPi).

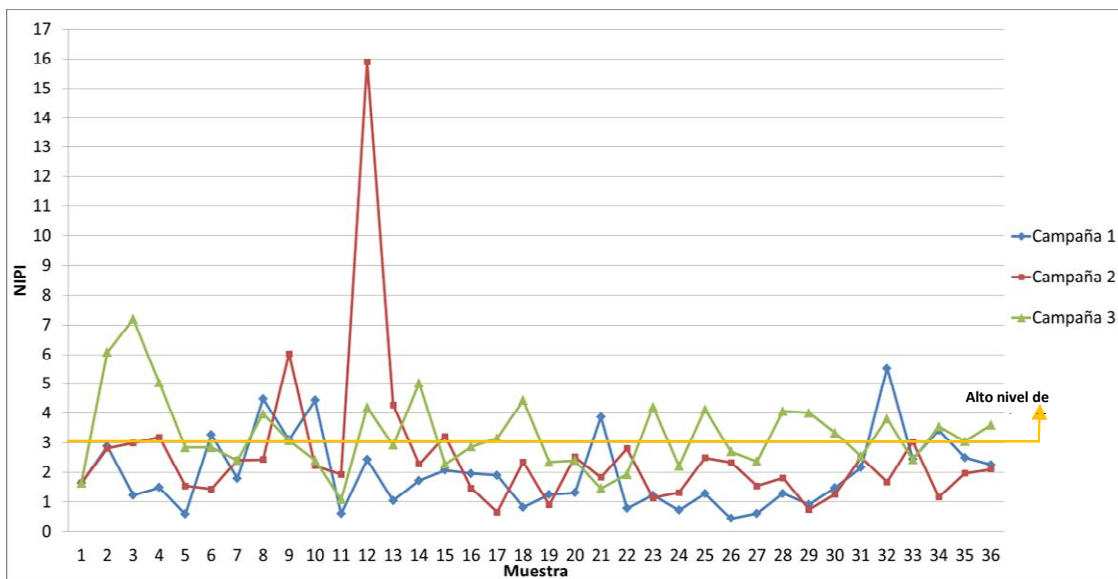


Figura 2. Índice Integrado de contaminación de Nemerow en metales para las tres campañas de muestreo.

Por otra parte, para evaluar el potencial riesgo sobre la salud humana y ambiental, se muestran los resultados obtenidos para los índices modificados de contaminación total ( $mCd$ , Fig. 3).

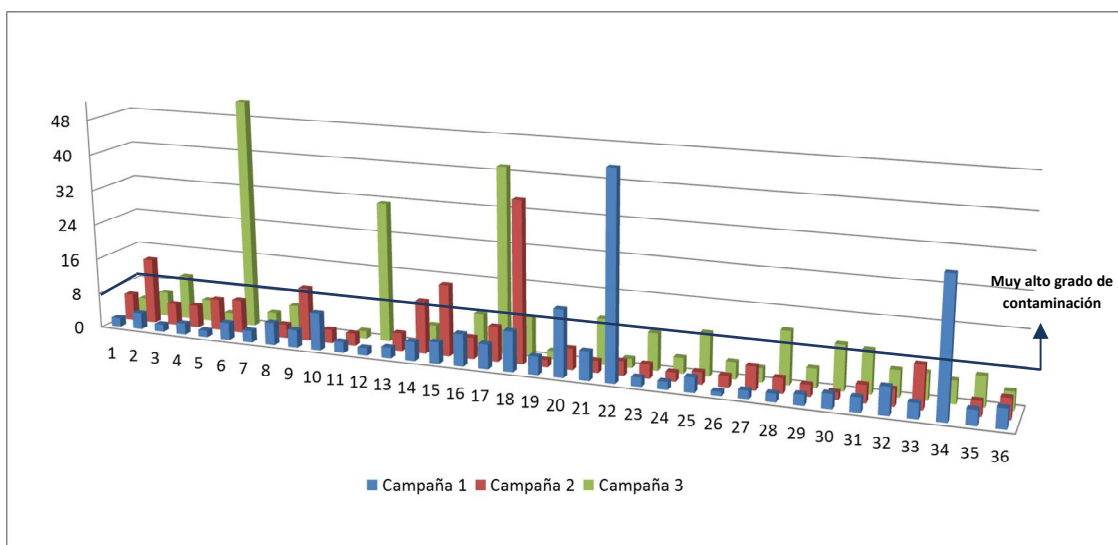


Figura 3. Índice modificado de contaminación total ( $mCd$ ) hallado en las muestras para las tres campañas



Se obtuvieron los índices de riesgo para las poblaciones más vulnerables, niños y trabajadores. Para niños los valores máximos fueron: HQ ingestión  $3,57E^{-02}$ , HQ contacto dérmico  $2,00E^{-03}$ , HQ inhalación  $3,32E^{-06}$ , siendo HI de  $3,77E^{-02}$ . Para trabajadores agrícolas: HQ ingestión  $9,43E^{-03}$ , HQ contacto dérmico  $5,66E^{-04}$ ; HQ inhalación  $1,40E^{-06}$ , siendo HI de  $9,99E^{-03}$ . Solo se determinaron los índices HQ y HI para un agroquímico (Clorpirifós) que fue detectado en la mayor parte de las muestras. Se están realizando los cálculos de HQ para otros agroquímicos en zonas particularmente afectadas para poder brindar mayor información.

## Conclusiones

Se puede concluir que el estado de las muestras en el período muestreado presenta de moderada a elevada polución de los suelos, tanto por metales pesados como por agroquímicos, en la zona estudiada. Esta situación es más notable en la parte sur (muestras 7 a 22). Sin embargo, los índices de riesgo no cancerígeno para la salud de niños y trabajadores rurales no indicarían que las concentraciones de Clorpirifós puedan tener efectos nocivos para la salud. Aun así, es necesario ampliar el espectro de estudio de estos índices para los demás pesticidas hallados en las muestras.

## Bibliografía

- Abrahams, P. W.** 2002. 'Soils: their implications to human health', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 291(1-3), pp. 1-32. doi: 10.1016/S0048-9697(01)01102-0.
- Abraham, G. M. S. and Parker, R. J.** 2008. 'Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand', pp. 227-238. doi: 10.1007/s10661-007-9678-2.
- Avendaño, M. C., Roqué, P. and Palomeque, M. E.** 2018. 'An Efficient Extraction Method of Persistent Organic Pesticides in Soil Samples for Their Chromatographic Determination', *Soil and Sediment Contamination*. doi: 10.1080/15320383.2018.1465890.
- Dean, J. R.** 2007. *Bioavailability Bioaccessibility and Mobility of Environmental Contaminants*. Edited by J. Wiley and Sons. Padstow.
- EPA** 2007. *ULTRASONIC EXTRACTION, Method 3550C*. Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3550c.pdf>.
- Hong-Gui, D. et al.** 2012. 'Comprehensive assessment model on heavy metal pollution in soil', *International Journal of Electrochemical Science*, 7(6), pp. 5286-5296.
- Jiang, X. et al.** 2014. 'Potential ecological risk assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump', *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 14(6), pp. 1599-1610. doi: 10.5194/nhess-14-1599-2014.
- Makris, K. C. et al.** 2008. 'In Vitro Model Improves the Prediction of Soil Arsenic Bioavailability: Worst-Case Scenario', *Environmental Science & Technology*, 42(16), pp. 6278-6284. doi: 10.1021/es800476p.
- Plumlee, G. S. et al.** 2007. *The Toxicological Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials: Insights From In Vitro Physiologically-based Geochemical Leach Tests*, *American Geophysical Union*. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2003AGUFM.V51D0316P> (Accessed: 9 August 2018).
- Tobergte, D. R. and Curtis, S.** 2013. *Method 3052 EPA. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*, *Journal of Chemical Information and Modeling*. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- US EPA** 1986. *Pesticides*. Available at: <https://www.epa.gov/pesticides> (Accessed: 24 July 2018).
- Van Wijnen, J. H., Clausen, P. and Brunekreef, B.** 1990. 'Estimated soil ingestion by children', *Environmental Research*, 51(2), pp. 147-162. doi: 10.1016/S0013-9351(05)80085-4.