

Peligrosidad ambiental comparada de los pesticidas organoclorados presentes en aguas de Azul y Tres Arroyos usando el modelo DelAzulPestRisk

Sabrina Dubny^{1,2}, Fabio Peluso^{1,3} y Natalia Othax^{1,4}

¹ Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo J. Usunoff" (UNCPBA – CIC – Municipalidad de Azul), República de Italia 780, (B7300) Azul, Buenos Aires, Argentina.

² Becaria CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires).

³ Investigador CIC.

⁴ Becaria CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas).

Mail de contacto: sabrinad@faa.unicen.edu.ar

RESUMEN

La evaluación de la calidad de aguas superficiales y subterráneas en zonas agrícolas es importante dada la profusa utilización de pesticidas. El objetivo del trabajo es presentar DelAzulPestRisk, modelo que estima el riesgo ambiental de los pesticidas en base al riesgo a la salud humana, de la biota acuática y por la persistencia y potencial de bioconcentración molecular. Se comparan los resultados de su aplicación en aguas superficiales del partido de Azul y de Tres Arroyos, intentando verificar cuales son los pesticidas organoclorados de mayor peligrosidad ambiental en cada caso. Los resultados muestran que si bien la peligrosidad ambiental es muy baja en ambos casos (un orden de magnitud por debajo de los valores umbrales), la situación para Tres Arroyos es levemente más grave. Si bien este modelo se ha aplicado para la evaluación de aguas superficiales, próximamente se aplicará a aguas subterráneas dado que el modelo es perfectamente adaptable. Palabras clave: aguas superficiales, calidad, pesticidas organoclorados, riesgo ambiental.

ABSTRACT

The evaluation of the quality of surface and groundwaters in agricultural areas is important due the significant use of pesticides. The aim of this work is to present DelAzulPestRisk, model which estimates the environmental risk of the pesticides based on the human health and biota risks, and on their persistence and bioconcentration potential. We compare the results of their application on Azul and Tres Arroyos counties, trying to identify which organochlorine pesticides are the most hazardous for the aquatic environmental in each case. The results show that while the environmental risk is very low in both cases (one order of magnitude below the threshold values), the situation is slightly more serious in Tres Arroyos. Although this model was applied for assess the quality of surface waters, the next step is to adapt for their use as a quality monitor of ground waters.

Keywords: surface waters, quality, organochlorine pesticides, environmental risk.

Introducción

La provincia de Buenos Aires es el principal distrito productor agrícola de Argentina. Los plaguicidas son sustancias muy utilizadas actualmente para controlar las plagas de cultivos y aumentar el rinde de los mismos (Bolognesi, 2003). Además, la profusa utilización de agroquímicos trajo aparejada la ocurrencia de casos de contaminación con distintos niveles de gravedad. Dado que la agricultura ha demostrado ser responsable de gran parte de la contaminación que se produce en los sistemas fluviales, varios estudios se centraron en la investigación de zonas agrícolas para la identificación de áreas problemáticas dentro de este uso específico de la tierra. La

evaluación de la calidad de las aguas superficiales en zonas agrícolas es muy importante no solo para estimar la peligrosidad de los mismos para la salud de los usuarios, sino también para organismos no blanco del ecosistema. En los cursos de agua Arroyo del Azul (Partido de Azul), y los que forman el sistema de los Tres Arroyos, el Arroyo Claromecó, Cristiano Muerto y al río Quequén Salado (Partido de Tres Arroyos), se han encontrado diferentes agroquímicos en concentraciones variables producto de que reciben el escurrimiento superficial del suelo agrícola de una cuenca donde se utilizan profusamente. Debido a que algunos de estos cursos son utilizados como balneario durante el verano (Peluso et al., 2012a; b), se monitorea la

calidad de estas aguas.

Más allá del riesgo que generan estas sustancias para el ser humano, es importante considerar también el riesgo que podrían generar para la biota acuática. Por otro lado, las moléculas de los principios activos de estas sustancias poseen otras características que agravan una problemática de contaminación más allá de la toxicidad: por ejemplo, la tendencia de la molécula a la bioacumulación, su persistencia en el medio, su comportamiento en cuanto al transporte, etc. Por ello se desarrolló un modelo denominado DelAzulPestRisk con el fin de estimar el riesgo ambiental por los pesticidas del Arroyo del Azul (Peluso et al., 2012c) basado un índice como una herramienta para caracterizar la calidad del agua. El modelo, que se describe a continuación, se aplicó en los cursos de agua antes mencionados con el fin de evaluar la peligrosidad ambiental de los pesticidas presentes en el medio acuático y ranquear y priorizar las sustancias como causantes potenciales de una disminución de la calidad de ese medio (Peluso et al., 2012c). Si bien el modelo que se presenta hasta el momento solo se ha aplicado para la evaluación de la calidad del agua superficial, dada la estructura modular del mismo, es perfectamente aplicable a aguas subterráneas también.

El modelo, que es una versión modificada del CHEM1 (Swanson et al., 1997), estima los efectos a la salud humana calculando el riesgo para un bañista por la exposición recreativa a esas sustancias tóxicas considerando la ingesta accidental del agua durante el baño y el contacto dérmico. Además, también considera los efectos a la biota en base a la relación concentración presente/concentración de referencia según ensayos de toxicidad para dos organismos representativos de los ambientes (*Daphnia magna* y *Cyprinus carpio*). Y por último, tiene en cuenta un factor de agravamiento, que solo se computa si el riesgo a la salud o a la biota es relevante, que se estima en base a su persistencia y su potencial de bioacumulación.

El objetivo del trabajo es presentar el modelo y comparar los resultados de estos estudios previos intentando identificar los pesticidas de mayor peligrosidad ambiental en cada caso y resaltando los componentes del modelo que mayor importancia tienen sobre los resultados del modelo.

Materiales y métodos

Descripción del modelo DelAzulPestRisk y riesgo a la Salud Humana

El modelo DelAzulPestRisk estima el riesgo ambiental (RA) en base a propiedades ambientales negativas de los pesticidas presentes en los cuerpos de agua considerando sus posibles efectos tóxicos tanto carcinogénicos como no carcinogénicos sobre la salud humana, sobre la biota local, y también por poseer otras propiedades ambientales negativas que disminuyen la calidad del agua, como la persistencia y la bioacumulación. El modelo cuantitativo básico se observa en la ecuación 1.

$$RA = (RSH + RSB) * FA \quad (1)$$

Los riesgos a la salud humana (RSH) se estiman por la sumatoria de los valores de riesgo por vía oral y por contacto dérmico por la toxicidad crónica carcinogénica y no carcinogénica de la sustancia. Los riesgos a la salud de la biota (RSB) se calculan por la sumatoria de los valores de riesgo para microcrustáceos y peces dada la toxicidad aguda de las sustancias. El factor de agravamiento (FA), es la sumatoria de la persistencia y el potencial de bioconcentración acuática de las sustancias.

El modelo calcula el riesgo para la salud humana y para la biota en base a la metodología USEPA probabilística partiendo de las concentraciones de las sustancias peligrosas presentes en el medio acuático. Para el caso del riesgo humano se calcula una dosis de exposición basada en la concentración que se confronta con una dosis referencial; para la biota, en cambio, se compara la concentración con una concentración referencial. Ambos referenciales indican niveles umbrales por debajo de los cuales no existen efectos toxicológicos sobre los individuos (humanos o bióticos) expuestos. Por lo tanto, el valor límite para considerar riesgo ambiental según el modelo es 1 (adimensional).

El RSH se calcula en base a la estimación de la dosis de exposición diaria promedio por ingesta accidental (ADDI, ecuación 2) y por contacto dérmico (ADDC, ecuación 3), para un niño de 10 años como humano target (Peluso et al., 2012c). Los cálculos de ADDI y ADDC, que se basan en USEPA (1989), se realizaron con Crystal Ball software (Decisioneering, 2007), aplicando Monte Carlo.

$$ADDI = \frac{Conc * Ir * EF * ED * Tevent}{Bw * AT} \quad (2)$$

$$ADDC = \frac{DA_{event} * ESA * EF * ED * FC}{Bw * AT} \quad (3)$$

donde

ADDI: Dosis de ingesta accidental promedio diaria ($\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$)

ADDC: Dosis por contacto dérmico promedio diario ($\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$)

Conc: Concentración de la sustancia peligrosa en el agua (mg L^{-1})

Ir: Tasa de ingesta diaria del agua (L día^{-1})

EF: Frecuencia de la exposición (día años^{-1})

ED: Duración de la exposición (años)

Tevent: Duración diaria del evento de exposición (h día^{-1})

Bw: Peso corporal de la persona expuesta (Kg)

AT: Factores de corrección por tiempo promedio para una exposición crónica ($\text{ED} * 365$ días para sustancias no carcinogénicas, y duración estadística de la vida humana (70 años) * 365 días para sustancias carcinogénicas)

DAevent: Dosis absorbida por evento ($\text{mg cm}^{-2} \text{ evento}^{-1}$)

ESA: Extensión de la superficie de contacto entre la piel y el agua (cm^2)

Kp: Coeficiente de permeabilidad dérmica de la sustancia (cm h^{-1})

FC: Factor de corrección de unidades de superficie y volumen ($10.000 \text{ cm}^2 \text{ m}^{-1} * 0.001 \text{ L cm}^{-1}$)

La concentración de exposición se obtuvo, para el estudio de Azul, de 96 muestras bimestrales relevadas entre diciembre de 2005 y diciembre de 2007 de 8 sitios del curso de agua. Para el caso de Tres Arroyos, se obtuvo de 90 muestras cuatrimestrales relevadas entre enero de 2007 y febrero de 2011 de 15 sitios de la cuenca. Para cada sustancia se determinó la curva de mejor ajuste que describe la distribución probabilística de sus valores de concentración, truncando sus extremos izquierdo y derecho usando el valor mínimo y máximo obtenido por muestreo. Este procedimiento se realizó aplicando Crystal Ball software (Decisioneering, 2007). En la Tabla 1 se presentan los percentilos 95 de las concentraciones de las sustancias presentes en Azul y Tres Arroyos, con sus correspondientes distribuciones probabilísticas.

La duración del evento de baño (Tevent), que además de participar en la ecuación 2 es relevante para la dosis dérmica absorbida por evento, DAevent en la ecuación 3) se estimó probabilísticamente en base a encuestas realizadas durante las temporadas de verano de 2010-2011 y 2011-2012 en el Balneario Del Azul (Peluso et al., 2012a). La frecuencia anual (EF, común en las ecuaciones 2 y 3) se estimó en base a parámetros climáticos como la cantidad de días durante la temporada veraniega con días de temperaturas mayores a 27 grados y

ausencia de lluvias durante todo el día. La duración de la exposición (ED, común en las ecuaciones 2 y 3) se trató probabilísticamente, asumiendo una distribución triangular con límites mínimos y máximos de 1 y 30 años, respectivamente, y una moda igual a 15 (Peluso et al., 2012a).

Tabla 1. P⁹⁵ de las concentraciones de los pesticidas comunes encontrados en aguas de Azul y Tres Arroyos (valores en mg L^{-1}).

| Pesticidas | Az | TA | T. Dist. |
|----------------|----------------------|----------------------|-----------|
| α -HCH | 6,44E ⁻⁰⁵ | 1,36E ⁻⁰⁵ | Beta |
| γ -HCH | 2,91E ⁻⁰⁶ | 8,48E ⁻⁰⁷ | Logística |
| Aldrín | 9,36E ⁻⁰⁶ | 3,05E ⁻⁰⁶ | T-student |
| Endo I | 6,82E ⁻⁰³ | 9,17E ⁻⁰⁷ | Min. Ext. |
| Endo Sul | 4,49E ⁻⁰⁶ | 9,16E ⁻⁰⁶ | T-student |
| γ -Clor | 2,83E ⁻⁰⁵ | 1,82E ⁻⁰⁶ | Logística |
| Hepta | 2,84E ⁻⁰⁵ | 2,16E ⁻⁰⁵ | Logística |

Referencias: Az: Azul; TA: Tres Arroyos; T.Dist: Modelo de distribución de P; HCH: Hexaclorociclohexano; Endo: Endosulfán; Min. Ext.: Mínimo extremo; Sul: Sulfato; Hepta: Heptacloro

La dosis absorbida por evento (DAevent de la ecuación 3) se estimó en base al modelo de estado estacionario de USEPA que calcula la dosis absorbida por el estrato córneo de la piel en función de la concentración de la sustancia en el medio, la permeabilidad de la piel a esa sustancia y la duración del contacto (USEPA, 2007).

La extensión de la superficie de contacto entre la piel y el agua (ESA), fue calculada en base a la ecuación de DuBois y DuBois (1916), corregida por un factor denominado Patrón de Baño, que representa el porcentaje del cuerpo efectivamente sumergido en función del tiempo dado el comportamiento del individuo durante el evento (Peluso et al., 2012a). La ecuación 4 muestra como se estima ESA.

$$ESA = (H^{0,725} * Bw^{0,425} * 0,007184) * BP \quad (4)$$

donde

ESA: Extensión de la superficie de contacto entre la piel y el agua (cm^2)

H: altura del individuo expuesto (cm)

Bw: peso del individuo expuesto (kg)

BP: Patrón de baño (adimensional)

En Tabla 2 se presentan los percentilos 95 de cada variable probabilística distinta a la

concentración para el cálculo de ADDI y ADDC. Salvo para el caso de DAevent (que depende de las concentraciones) y de EF (que depende de variables climáticas), cuyos valores son propias del sitio, el resto de las variables para el cálculo de la exposición son comunes a ambos sitios estudiados. Los valores de los percentiles 95 de la dosis dérmica absorbida por evento se presentan en la Tabla 3.

El riesgo por efecto no carcinogénico (NC) por sustancia se estima como la razón entre la dosis de exposición para la misma y una dosis referencial basada en información toxicológica (dosis de referencia o RfD) específica para cada vía de exposición (USEPA, 1989). Dado que se consideraron dos vías de exposición el riesgo no carcinogénico correspondiente a cada sustancia se estima como la suma, iteración por iteración de monte carlo, de los riesgos de cada vía de exposición (riesgo agregado). El riesgo por efecto carcinogénico (C) se estimó como el producto de la dosis de exposición de cada sustancia por un valor referencial (factor de pendiente o SF) también específico para cada vía de exposición (USEPA, 1989); en este caso también se calculó el riesgo agregado iteración por iteración. Para hacer coherentes los resultados entre el riesgo NC y C, los resultados de este último también se convirtieron en proporciones respecto del valor 10^{-5} (Peluso et al., 2012a), establecido por normas argentinas de calidad de agua para consumo humano para sustancias carcinogénicas (Goransky y Natale, 1996).

Tabla 2. Valores de P^{95} para las distintas variables para el cálculo de la dosis de exposición.

| Parámetros ADDI y ADDC | Az | TA |
|------------------------|------------------------|-------|
| Tevent (minutos) | 27,72E ⁺⁰¹ | |
| EF (días) | 46,01 | 47,59 |
| ED (años) | 25,86 | |
| BW (kg) | 41,26 | |
| H (cm) | 145,00 | |
| BSA (cm ²) | 12,40 E ⁺⁰³ | |
| BP (adimensional) | 0,83 | |
| ESA (cm ²) | 93,37 E ⁺⁰² | |

Referencias: Tevent: duración del evento; EF: frecuencia de la exposición; ED: duración de la exposición; BW: peso corporal; H: altura corporal; BSA: superficie corporal total; BP:

patrón de baño; ESA: superficie corporal efectiva

Por lo tanto, el valor de los RSH de los pesticidas se estimaría como la adición de los riesgos NC y de las proporciones de los riesgos C respecto del valor de 10^{-5} tal como se aprecia en la ecuación 5. El resultado es adimensional.

Los valores de RfDI y C y de los SFI y C, se obtuvieron de la base de datos IRIS de USEPA (2012), y pueden apreciarse en la Tabla 3.

$$RSH = \left(\frac{ADDI}{RfDI} + \frac{ADDC}{RfDC} \right) + \frac{(ADDI * SFI + ADDC * SFC)}{10^{-05}} \quad (5)$$

donde

RSH: Riesgo a la salud humana

I: ingesta

C: Contacto dérmico

Tabla 3. Valores de P^{95} para la Dosis Dérmica por Evento y referenciales toxicológicos, por sustancia.

| Pest. | DDE Az | DDE TA | RfD I | RfD D | SF I | SF D |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| α-HCH | 5,98 E ⁻⁰⁹ | 4,08 E ⁻⁰⁹ | 3,00 E ⁻⁰⁴ | 3,00 E ⁻⁰⁴ | 6,30 E ⁺⁰⁰ | 6,30 E ⁺⁰⁰ |
| γ-HCH | 4,87 E ⁻¹⁰ | 5,22 E ⁻¹⁰ | 3,00 E ⁻⁰⁴ | 3,00 E ⁻⁰⁴ | 1,30 E ⁺⁰⁰ | 1,30 E ⁺⁰⁰ |
| Aldrín | 1,27 E ⁻⁰⁸ | 1,61 E ⁻⁰⁸ | 3,00 E ⁻⁰⁵ | 3,00 E ⁻⁰⁵ | 1,70 E ⁺⁰¹ | 1,70 E ⁺⁰¹ |
| Endo. I | 9,46 E ⁻¹¹ | 3,55 E ⁻¹¹ | 6,00 E ⁻⁰³ | 6,00 E ⁻⁰³ | N.A. | N.A. |
| Endo. Sul | 4,72 E ⁻¹⁰ | 3,87 E ⁻¹⁰ | 6,00 E ⁻⁰³ | 6,00 E ⁻⁰³ | N.A. | N.A. |
| γ-Clor | 4,12 E ⁻⁰⁹ | 1,17 E ⁻⁰⁹ | 5,00 E ⁻⁰⁴ | 4,00 E ⁻⁰⁴ | 2,50 E ⁻⁰⁴ | 4,38 E ⁻⁰¹ |
| Hept | 1,33 E ⁻⁰⁸ | 3,27 E ⁻⁰⁸ | 5,00 E ⁻⁰⁴ | 5,00 E ⁻⁰⁴ | 4,50 E ⁺⁰⁰ | 4,50 E ⁺⁰⁰ |

Referencias: DDE: dosis dérmica por evento ($mg\ cm^{-2}\ event^{-1}$); RfD: dosis de referencia ($mg\ kg^{-1}\ día^{-1}$); I: ingesta; D: dérmico; SF: factor de pendiente ($mg\ kg^{-1}\ día^{-1}$)⁻¹

Modelo de cálculo y estimación de Efectos a la Salud de la Biota

En el modelo DelAzulPestRisk, el riesgo para la biota (RSB) se estima en base a la relación entre la concentración del agroquímico en el agua y la concentración umbral de base toxicológica para los organismos del ecosistema seleccionados, o relación PEC/PNEC (USEPA, 2004). Si PEC/PNEC < 1, no deberían ocurrir efectos negativos sobre el organismo sobre el cual se escogió el PNEC.

El valor de PEC utilizado es la distribución de probabilidad de las concentraciones de cada

pesticida, la misma que se utilizó para el cálculo del RSH. El resultado del RSB es una distribución de valores obtenida por la adición de las relaciones PEC/PNEC para los dos grupos biológicos escogidos como representativos de la biota local. Esta adición se realiza iteración por iteración mediante la aplicación de Monte Carlo.

Los grupos de organismos seleccionados para ser usados como referentes para estimar la potencialidad de generar efectos a la biota dulceacuática son un microinvertebrado (*Daphnia magna*, "Pulga de agua", Arthropoda Crustacea, cuyo PNEC proviene de ensayos de toxicidad aguda, LC50 de 48 hs), y un pez (*Cyprinus carpio*, "Carpa común", Chordata Actinopteri, con PNEC surgido de LC50 de 96 hs). Se seleccionaron estos organismos debido a su presencia en los cursos de agua estudiados. Estos valores de PNEC se obtuvieron con ECOSAR (USEPA, 2011a). Este software usa la relación estructura-actividad para predecir la toxicidad acuática de una sustancia en base a la similitud estructural de la sustancia con sustancias similares sobre las que sí existe información de toxicidad (USEPA, 2011a). En la Tabla 4 se presentan los valores de PNEC para los dos organismos de la biota.

El valor de los efectos potenciales a la biota de las sustancias entonces se estimaría como la adición de las relaciones PEC/PNEC para estos dos organismos, tal como se presenta en la ecuación 6. El valor de RSB también es adimensional.

$$RSB = \frac{PEC}{PNEC_{D.magna}} + \frac{PEC}{PNEC_{C.carpio}} \quad (6)$$

El modelo realiza la adición de los RSH a RSB, tal como se apreció por la ecuación 1, iteración por iteración durante al aplicación de Monte Carlo.

Tabla 4. Valores PNEC (mg L⁻¹) para el microcrustáceo y pez representativos de la biota

| Pest. | Dap. | Cyp. |
|-----------|-------|-------|
| α-HCH | 1,56 | 2,24 |
| γ-HCH | 1,56 | 2,24 |
| Aldrín | 0,02 | 0,02 |
| Endo. I | 10,64 | 15,13 |
| Endo. Sul | 8,50 | 11,77 |
| γ-Clor | 0,02 | 0,01 |
| Hept | 0,11 | 0,10 |

Referencias: Dap. *Daphnia sp.*; Cyp. *Cyprinus sp.*

Modelo de cálculo de los Factores de Agravamiento

El término FA de la ecuación 1 funciona como un "agravador" de los efectos potenciales a la salud humana o a la biota de las sustancias en función de que, además, pudieran generar otros efectos ambientales negativos, tales como la alta persistencia o el potencial de bioconcentración. El factor de agravamiento responde a la ecuación 7.

$$FA = \text{Persist} + \text{BCF} \quad (7)$$

donde

Persist: persistencia (hs)

BCF: factor de bioconcentración (es l kg⁻¹)

Ambos valores se estimaron a partir de EPISUITE 4.1 (USEPA, 2011b). En esta herramienta digital, a partir de la identificación de la molécula y de la cantidad de sustancia liberada al medio, estima cuantitativamente el reparto porcentual en base a la fugacidad, y también la vida media en distintos compartimentos ambientales en base a un módulo de cálculo denominado BLOWIN, el cual escala los resultados de la vida media según una serie de valores decrecientes en función de la duración de la misma. Esta sería aproximadamente: 1 (vida media medida en años), 2 (en meses), 3 (en semanas), 4 (en días) y 5 (en horas) (Peluso et al., 2012a).

Dado que los resultados de la vida media se obtienen en una escala decreciente de gravedad (a mayor valor, menor impacto ambiental potencial), para que la persistencia cumpla su rol de "potenciador" debió invertirse la escala. Esto se realizó siguiendo la ecuación 8.

$$\text{Persist} = 5 - \text{VM} \quad (8)$$

donde

VM: valor de vida media en el compartimento acuático

Para el cálculo de BCF, EPISUITE posee un módulo de estimación denominado BCFBAF, que estima el BCF de un compuesto orgánico usando el log del coeficiente de partición octanol-agua de la sustancia. Por lo tanto, el factor de agravamiento quedó como se observa en la ecuación 9.

$$FA = (5 - \text{VM}) + \log \text{BCF} \quad (9)$$

Este factor de agravamiento es

adimensional por definición, y sólo agrava la situación si existe riesgo a la salud o a la biota. Es decir, se estableció que se aplica si el RSH o RSB es ≥ 1 .

Comparación entre ambos estudios

Se compararon los resultados de los estudios de Azul y Tres Arroyos para identificar los pesticidas de mayor peligrosidad ambiental en cada caso, utilizando para ello los percentilos 95 de las distribuciones obtenidas por Monte Carlo. Este indicador estadístico es el que recomienda la USEPA como representativo de los resultados ya que es conservador pero sin caer en el extremo que implicaría usar el valor máximo (USEPA, 1989). Se aplicó una relación porcentual para conocer las diferencias entre los resultados del modelo como totalidad y de cada módulo de manera desagregada.

Resultados

Se consideraron los siete pesticidas organoclorados comunes entre ambos estudios: α y γ -HCH, Aldrín, Endosulfán I, Endosulfán Sulfato, γ -Clordano y Heptacloro. La Tabla 5 presenta los resultados del RSH+RSB en base al 95 percentilo (P^{95}) de la distribución de valores obtenida por Monte Carlo. Los resultados muestran que si bien la peligrosidad ambiental para los ambientes es muy baja (ningún valor se encuentra a menos de dos órdenes de magnitud del valor 1), la situación para Tres Arroyos es levemente más grave dados los valores de Aldrín y Heptacloro.

Tabla 5. Valores de los P^{95} de RSH+RSB para Azul y para Tres Arroyos.

| Pest. | Az | TA | TA/AZ |
|----------------|----------------------|----------------------|-------|
| α -HCH | 4,34E ⁻⁰² | 4,21E ⁻⁰³ | 0,10 |
| γ -HCH | 9,82E ⁻⁰⁴ | 9,14E ⁻⁰⁵ | 0,09 |
| Aldrín | 3,94E ⁻⁰³ | 9,85E ⁻⁰² | 25,00 |
| Endo I | 1,32E ⁻⁰⁶ | 3,12E ⁻⁰⁷ | 0,24 |
| Endo Sul | 1,09E ⁻⁰⁵ | 3,23E ⁻⁰⁶ | 0,30 |
| γ -Clor | 7,21E ⁻⁰⁴ | 2,22E ⁻⁰³ | 3,08 |
| Hept | 6,26E ⁻⁰² | 9,23E ⁻⁰² | 1,47 |

Referencias: RSH+RSB: riesgo a la salud humana + riesgo a la salud de la biota

La Tabla 5 muestra también las relaciones entre los percentilos 95 de cada sustancia, comparando los resultados de Tres Arroyos con Azul. Puede verse que la sustancia más peligrosa (Aldrín) genera una situación 25 veces más grave en Tres Arroyos que en Azul. Por

otro lado, la segunda sustancia más peligrosa en Azul (α -HCH) genera un riesgo 10 veces mayor que en Tres Arroyos.

La Tabla 6 permite conocer si los efectos potenciales a la salud humana o a la biota tienen mayor preponderancia. Salvo en un par de casos (γ -Clordano en Azul y Endosulfán Sulfato en Tres Arroyos), el riesgo a la salud humana es mayor. La sustancia que genera el mayor riesgo RSH+RSB (Aldrín en Tres Arroyos, como se dijo) el componente RSH es casi 300 veces más importante que el RSB. El caso extremo de diferencias entre el valor de RSH respecto del de RSB corresponde al Heptacloro, segunda sustancia de mayor valor de RSH+RSB, cuya diferencia es de casi 3000 veces.

Tabla 6. Valores de los P^{95} de RSH y de RSB, y razón entre ellos, para Azul y para Tres Arroyos.

| Pest. | Az | | | TA | | |
|----------------|----------------------|----------------------|---------|----------------------|----------------------|---------|
| | RSH | RSB | RSH/RSB | RSH | RSB | RSH/RSB |
| α -HCH | 4,30E ⁻⁰² | 7,01E ⁻⁰⁵ | 613,41 | 4,20E ⁻⁰³ | 1,52E ⁻⁰⁵ | 276,32 |
| γ -HCH | 9,69E ⁻⁰⁴ | 5,81E ⁻⁰⁶ | 166,78 | 9,05E ⁻⁰⁵ | 9,24E ⁻⁰⁷ | 97,94 |
| Aldrín | 3,04E ⁻⁰³ | 1,06E ⁻⁰³ | 2,87 | 9,82E ⁻⁰² | 3,45E ⁻⁰⁴ | 284,64 |
| Endo. I | 7,31E ⁻⁰⁷ | 7,31E ⁻⁰⁷ | 1,00 | 1,92E ⁻⁰⁷ | 1,47E ⁻⁰⁷ | 1,31 |
| Endo. Sul | 5,98E ⁻⁰⁶ | 5,84E ⁻⁰⁶ | 1,02 | 1,69E ⁻⁰⁶ | 1,86E ⁻⁰⁶ | 0,91 |
| γ -Clor | 3,52E ⁻⁰⁴ | 4,45E ⁻⁰⁴ | 0,79 | 2,01E ⁻⁰³ | 2,86E ⁻⁰⁴ | 7,03 |
| Hept | 6,06E ⁻⁰² | 5,19E ⁻⁰⁴ | 116,76 | 9,23E ⁻⁰² | 3,23E ⁻⁰⁵ | 2857,59 |

Referencias: RSH: riesgo a la salud humana; RSB: riesgo a la salud de la biota

La Tabla 7 permite apreciar los valores de los factores de agravamiento y sus componentes, que, dado que son propios de la sustancia, son iguales en Azul que en Tres Arroyos. En la tabla también se presentan los resultados de la aplicación del modelo, calculando el riesgo ambiental DelAzulPestRisk (RA) para aquellas sustancias en las que se alcanzó un valor de RSH+RSB > 1, aunque ello ocurrió sólo en los valores máximos de la distribución. Esto ocurrió sólo para el Aldrín y para el Heptacloro en Tres Arroyos. Dado que los valores de RA que se presenta corresponden a los 95 percentilo de las distribuciones de valores de (RSH+RSB)*FA de estas sustancias, ninguno de los dos valores llega a la unidad, aunque se acercan.

La Tabla 7 también muestra que Aldrín y Heptacloro, más allá de su mayor gravedad por el riesgo RSH+RSB, además pueden generar un riesgo ambiental mayor por sus altas persistencia y potencial de bioconcentración: estas sustancias poseen el segundo y tercer mayor valor de FA.

Discusión

Existen numerosos ejemplos de modelos integrados para la evaluación de la calidad del agua en la literatura (Peluso et al., 2012c). DelAzulPestRisk es un modelo basado en el riesgo que permite evaluar los efectos negativos potenciales de los pesticidas presentes en los ambientes acuáticos en base a sus propiedades toxicológicas, ecotoxicológicas, fisicoquímicas y de comportamiento en el medio. Tal como otros modelos (por ejemplo, Swanson et al. 1997; Boriani et al. 2010), fue estructurado en módulos integrados para estimar los efectos potenciales a la salud humana y a la biota en particular, y el ambiente como un todo en general.

Tabla 7. Valores del factor de agravamiento y sus componentes, y del riesgo ambiental, para los pesticidas de ambas zonas de estudio.

| Pest. | Persist | Log BCF | FA | RA AZ | RA TA |
|-----------|---------|---------|------|-------|--------------------------|
| α-HCH | 3,48 | 2,40 | 5,88 | | |
| γ-HCH | 3,48 | 2,40 | 5,88 | | |
| Aldrín | 4,28 | 3,96 | 8,24 | | 8,11 E ⁻⁰¹ |
| Endo. I | 4,38 | 2,19 | 6,57 | | |
| Endo. Sul | 4,41 | 2,08 | 6,49 | | |
| γ-Clor | 4,94 | 4,12 | 9,06 | | |
| Hept | 4,47 | 3,28 | 7,75 | | 7,16 E ⁻⁰¹ |

Referencias: Persist: persistencia; LogBCF: log del factor de bioconcentración; FA: factor de agravamiento.

Se define la evaluación del riesgo integrada como un enfoque basado en la ciencia que combina los procesos de estimación del riesgo para el ser humano, la biota y los recursos naturales en una misma evaluación (IPCS, 2001). Este enfoque integrado, si bien viene siendo pregonado desde hace bastante tiempo (por ejemplo, Harwell et al., 1992; Harvey et al., 1995; Suter et al., 1995; Van Leeuwen y Hermans, 1995, etc.) aún no es muy frecuente de ver en la literatura científica. El modelo DelAzulPestRisk estima de manera integrada el

riesgo a la salud humana y a la biota. Si, además, tiene en consideración otras características que agravan la situación de contaminación de los recursos hídricos (la persistencia y la bioacumulación), se puede decir que el modelo permite generar una "visión general" del riesgo ambiental que ocasionan los pesticidas presentes en el medio no sólo en función de características propias de las sustancias sino también de sus concentraciones.

Este modelo, si bien se ha diseñado y aplicado para evaluar la calidad del agua superficial, es perfectamente adaptable para evaluar aguas subterráneas también, que es el próximo paso. En ese contexto, si bien el uso recreativo estaría en este caso asociado al posible uso del agua para el llenado de una pileta, por ejemplo, el riesgo principal de exposición que debería ser tenido en cuenta sería la ingesta de agua como bebida, y el contacto dérmico y posiblemente la inhalación durante el baño en ducha. Respecto del riesgo ecológico debe analizarse el impacto potencial del agua por su uso para la bebida de animales domésticos o de producción, o para riego. Y el factor de agravamiento es perfectamente aplicable tal cual está, o con leves modificaciones.

Este análisis permitió detectar cuáles sustancias serían importantes de controlar o monitorear. Además, permitió diferenciar los ambientes en un contexto de gestión con cierta vacancia de herramientas de evaluación de la calidad del agua.

Los resultados de DelAzulPestRisk permiten hacer un análisis comparativo de los riesgos, útil para establecer prioridades de análisis de calidad, para complementar normativas, y, eventualmente, aportar al marco legal.

Conclusiones

Los pesticidas organoclorados comunes en aguas del partido de Azul y de Tres Arroyos son α y γ-HCH, Aldrín, Endosulfán I, Endosulfán Sulfato, γ-Clordano y Heptacloro. El riesgo ambiental estimado en base al modelo DelAzulPestRisk es muy bajo ya que ninguna sustancia genera un riesgo mayor a dos órdenes de magnitud por debajo del valor límite del riesgo a la salud humana o a la biota. La situación para Tres Arroyos es levemente más grave dados los valores de Aldrín y Heptacloro con respecto a los de Heptacloro y α-HCH, sustancias generadoras de los mayores valores estimados para Azul. Salvo en un par de casos, uno para cada sitio de estudio, el valor del modelo está principalmente explicado por el

riesgo a la salud humana. El modelo mostró también que esas sustancias, además, podrían generar un riesgo ambiental mayor por sus altas persistencia y potencial de bioconcentración.

La aplicación de DelAzulPestRisk permitió establecer diferencias entre ambos sitios de estudio al hacer un análisis comparativo de los riesgos ambientales, establecer qué tipo de riesgo lo explica, y si además deben considerarse otros agravantes ambientales, tal la persistencia y la bioconcentración. Este modelo puede convertirse en una herramienta de evaluación de la calidad del agua útil en caso de vacancia. Si bien el modelo se ha aplicado a la evaluación de aguas superficiales, es fácilmente adaptable a su uso en aguas subterráneas.

Referencias

- Bolognesi, C. 2003. Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. *Mutat. Res.* 543:251-272.
- Boriani E, Mariani A, Baderna D, et al. 2010. ERICA: A multiparametric toxicological risk index for the assessment of environmental healthiness. *Env Int* 36: 665–74.
- Decisioneering (2007). *Crystal Ball*. Version 11.1 software.
- DuBois D and DuBois DF. 1916. A formula to estimate the approximate surface area if height and weight be known. *Arch Intern Med* 17: 863-71.
- Goransky, R., Natale, O. 1996. Bases Metodológicas para el Establecimiento de Normas Locales de Calidad de Agua para Consumo Humano. Informe Final. Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. Instituto Nacional de Ciencia y Técnica Hídricas.
- Harvey, T., Mahaffey, K., Velazquez, S., Dourson, M. 1995. Holistic risk assessment: an emerging process for environmental decisions. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 22(2):110-7.
- Harwell, M., Cooper, W., Flaak, R. 1992. Prioritizing ecological and human welfare risks from environmental stresses. *Environ. Manage.* 16:451-64.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS). 2001. In: Suter, G., Vermiere, T., Munns, W., Sekizawa, J. (Eds.). A framework for the Integration of Health and Ecological Risks, December, WHO, Geneva.
- Peluso, F., Gonzalez Castelain, J., Rodríguez, L. y Othax, N. 2012a. Assessment of the chemical quality of recreational bathing water in Argentina by health risk analysis. *Hum Ecol Risk Assess*, 18(6): 1186-215.
- Peluso F.; Othax N.; González Castelain J.; Dubny S., 2012b. Applying Health Risk Analysis to Assess the Chemical Quality of Water for Recreational Bathing: Case of Tres Arroyos Creek, Buenos Aires, Argentina. En prensa en *Hum Ecol Risk Assess*.
- Peluso, F., Grosman, F., Gonzalez Castelain, J., et al. 2012c. Pesticide risk index of Del Azul water creek (Argentina): tool for predicting their overall environmental hazard, CH 12: 240-263. In M. Jokanovic Ed. The Impact of Pesticides. Academy publish, Publishing Services LLC, USA.
- Suter, G., Cornaby, B., Hadden, C., et al. 1995. An approach for balancing health and ecological risks at hazardous waste sites. *Risk Anal*, 15(2): 221-31.
- Swanson, M., Davis, G., Kincaid, L., et al. 1997. A screening method for ranking and scoring chemicals by potential human health and environmental impacts. *Environ Toxicol Chem*, 16: 372-83.
- USEPA US Environmental Protection Agency. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume 1: Human Health Evaluation Manual. EPA/540/1-89/002. Washington DC, USA
- USEPA US Environmental Protection Agency. 2004. Overview of the Ecological Risk Assessment Process in the Office of Pesticide Programs, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances Office of Pesticides Programs. Washington D.C., USA.
- USEPA US Environmental Protection Agency. 2007. Concepts, Methods and Data Sources for Cumulative Health Risk Assessment of Multiple Chemicals, Exposures and Effects: A Resource Document, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development EPA/600/R-06/013F. Washington D.C., USA.
- USEPA US Environmental Protection Agency. 2011a. ECOSAR (Ecological Structure Activity Relationships Program). <http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.html>
- USEPA US Environmental Protection Agency. 2011b. EPISUITE Estimation Program Interface (EPI) Suite Version 4.10. <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.html>
- USEPA US Environmental Protection Agency. 2012. IRIS (Integrated Risk Information System) Database. <http://www.epa.gov/iris>
- Van Leeuwen, C., Hermens, J. 1995. Risk assessment of Chemicals: An Introduction. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Netherlands.