

Concentración de pesticidas organoclorados en aire del sur de la cuenca del Plata: un año de muestreo

Atmospheric concentration of organochlorine pesticides at La Plata River south basin. One-year sampling

Malena J Astoviza^{1-2*}, Natalia Cappelletti¹⁻², Claudio Bilos¹, Juan C Colombo¹⁻³

Palabras clave:
Muestreadores pasivos de aire, endosulfanos, DDT, clordanos
Keywords: Passive air samplers, endosulfan, DDT, chlordane

ABSTRACT

Polyurethane foam passive air samplers ($n=21$) were deployed across La Plata River south basin to assess the concentration and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) for $\approx 3-5$ months periods all over a year.

Annual average concentration of OCPs ranged from 326 to 9000 pg.m^{-3} with predominance of Σ endosulfans (Endo). Annual averages of Endo (230-8936 pg.m^{-3}) are higher than reported values for other countries in the Latin American region (Brazil, Bolivia, Chile y Colombia: 114-898 pg.m^{-3}). Maximum values correspond to the warm period in areas with intense soybean culture: North of Buenos Aires and South of Entre Ríos and Santa Fe (3072-21521 pg.m^{-3}).

Concentrations of DDTs (12-235 pg.m^{-3}) are an order of magnitude lower than sites where it is now used against malaria (India: 5356 pg.m^{-3} ; South of Mexico: 2360 pg.m^{-3}) but DDT/DDE ratio (1.1 - 6.8) >1 suggests a relatively fresh contribution, possibly due to the use of dicofol that presents this compound as impurity.

The HCHs showed a high concentration in Zárate (801-8348 pg.m^{-3}) where they predominated (66% of the total) with an α/γ HCHs ratio ≈ 7 similar to the technical mixture. Meanwhile, concentrations from other sites were one order of magnitude lower (7-199 pg.m^{-3}) and indicated fresh inputs.

In the Metropolitan area, chlordanes prevailed (83-691 pg.m^{-3}) representing 5-45 % of the total, especially in Buenos Aires City where the cis/trans-chlordane relationship $\gg 1.6$ indicates a fresh contribution

In conclusion, OCPs have different spatial distribution: higher concentrations in agricultural areas, diversity in composition and higher values of chlordanes in urban areas. Concentrations and relationship values suggest illegal inputs and/or long-range transport.

RESUMEN

Con el objeto de estudiar la concentración y distribución de plaguicidas organoclorados (POCLs) en aire del sur de la cuenca del Plata se instalaron muestreadores pasivos de espuma de poliuretano ($n=21$) recolectados cada 3-5 meses durante un año.

La concentración media anual de POCLs osciló entre 326 y 9000 pg.m^{-3} con predominancia de endosulfanos (Endo) (40-98 % del total). Los promedios anuales de Endo (230-8936 pg.m^{-3}) son superiores a los reportados para otros países de la región (Brasil, Bolivia, Chile y Colombia: 114-898 pg.m^{-3}). Los valores máximos alcanzados corresponden al período cálido, en zonas de mayor actividad sojera: Norte de Buenos Aires y Sur de Entre Ríos y Santa Fe (3072-21521 pg.m^{-3}).

Las concentraciones de DDTs (12-235 pg.m^{-3}) resultan un orden de magnitud inferiores a las de sitios en los que actualmente se utiliza para combatir la malaria (India: 5356 pg.m^{-3} ; Sur de México: 2360 pg.m^{-3}) pero la relación DDT/DDE (1.1-6.8) > 1 encontrada sugiere un aporte relativamente fresco. Esto podría deberse al uso de Dicofol en la región, que presenta residuos de este compuesto.

Los HCHs presentaron una alta concentración en Zárate (801-8348 pg.m^{-3}) donde resultaron predominantes (66 % del total) con una relación α/γ HCHs ≈ 7 , similar a la de la mezcla técnica antiguamente usada, mientras que las demás estaciones tuvieron concentraciones un orden de magnitud más bajas (7-199 pg.m^{-3}) pero de aportes más recientes.

En la zona metropolitana se destacaron los clordanos (83-691 pg.m^{-3}) que representan 5-45 % del total, especialmente en la Capital Federal, donde la relación trans/cis-clordano > 1.6 indica un aporte fresco.

Se concluye que los POCLs presentan diferencias en su distribución espacial; alta concentración de endosulfanos en zona agrícola; heterogeneidad de pesticidas y mayor concentración de clordanos en zonas urbanas. Los valores de las concentraciones y de relaciones entre compuestos sugieren aportes frescos clandestinos, o transporte a gran escala.

¹Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Av. Calchaquí km 23,5. Florencio Varela CP 1888 TE: (011) 42758266. laqab@intervar.com.ar

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas de la República Argentina (CONICET)

³ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (C.I.C.), Argentina

*Autor para correspondencia: +54 11 4275 8266. male310@yahoo.com

INTRODUCCIÓN

Los pesticidas organoclorados (POCLs) se caracterizan por ser compuestos químicamente estables, hidrofóbicos y lipofílicos lo cual les confiere la capacidad de permanecer en el ambiente inalterados tanto en la biota (Cid *et al.*, 2007; Colombo *et al.*, 2011) como en otros compartimentos como suelos (Zhang *et al.*, 2006), agua (Rovedatti *et al.*, 2001) y sedimentos (Muir *et al.*, 1995). A su vez, su alta constante de Henry les posibilita ser transportados a través de la atmósfera a grandes distancias en la fase gaseosa y particulada, llegando a sitios remotos o prístinos donde nunca han sido aplicados, como lo demuestran estudios realizados en la Antártida (Cabrerizo *et al.*, 2012) y el Ártico (Su *et al.*, 2008).

Su comprobada actividad como disruptores endócrinos y neurotóxicos ha llevado a la Organización Mundial de la

Salud a clasificarlos como tóxicos clase II ("moderadamente riesgoso") y a la firma de diferentes tratados internacionales como el Convenio de Estocolmo, que obliga a los países parte a su control o cese de su uso (UNEP, 2007).

En Argentina la legislación actual restringe/prohíbe el uso de la mayoría de los POCLs tanto en la actividad agrícola como para los productos domisanitarios. A pesar de ello y debido a la extensa utilización de estos pesticidas durante gran parte del siglo XX, todavía se siguen registrando en diferentes matrices como peces, aves, macroinvertebrados y compartimentos abióticos. Es en aire donde los registros a escala regional son escasos, especialmente de la fase gaseosa la cual es propensa a transporte a mayor escala.

El objetivo de este estudio es determinar la distribución y concentración de ciertos POCLs (Figura 1, Endosulfanos [ENDO]; diclorodifeniltricloroetano y metabolitos

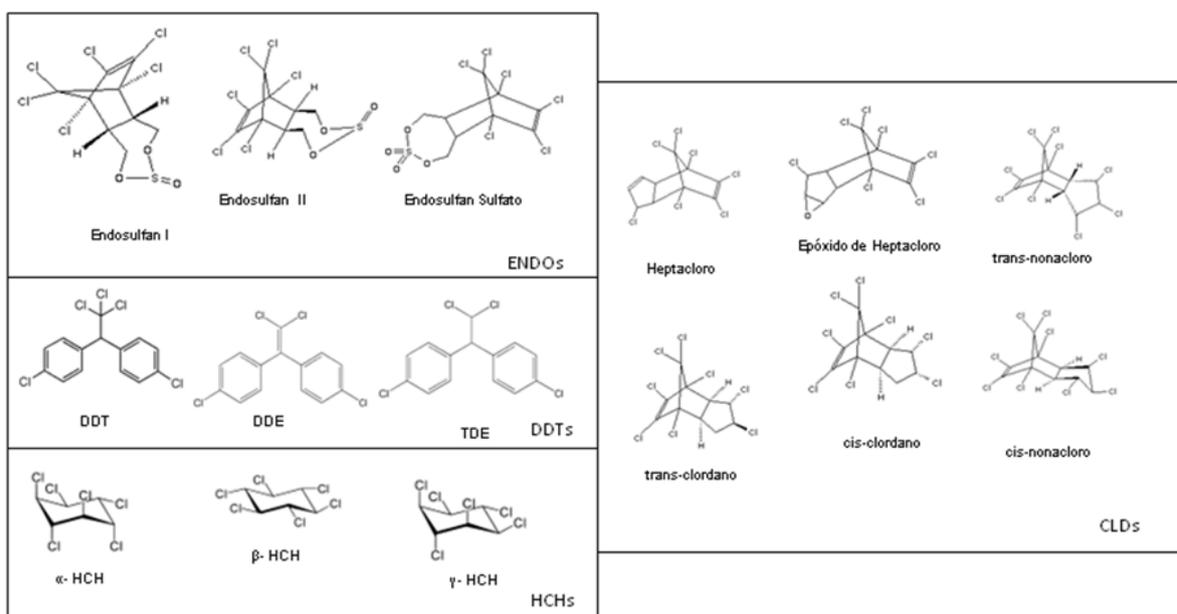


Figura 1. Pesticidas organoclorados analizados. Endosulfanos (*Endos*): Endosulfan I, II y sulfato; diclorodifeniltricloroetano y metabolitos (*DDTs*): DDT, DDE y TDE; Hexaclorociclohexanos(*HCHs*): α -HCH, β -HCH y γ -HCH; Clordanos (*CLDs*): heptachloro y su epóxido, cis- y trans-clordano, cis- y trans-nonacloro.

Figura 1. Organochlorine pesticides studied. Endosulfans (*ENDOs*): Endosulfan I, II and sulfate; dichlorodiphenyltrichloroethane and metabolites (*DDTs*): DDT, DDE, TDE; Hexachlorocyclohexanes (*HCHs*): α -HCH, β -HCH y γ -HCH; Clordanes (*CLDs*): heptachlor and epoxy, cis- and trans- chlordanes, cis- and trans-nonachlor

[DDTs], hexaclorociclohexanos [HCHs] y clordanos [CHLs]) en el aire del sur de la cuenca del Plata con muestreadores pasivos de espuma de poliuretano, por ser esta región de gran actividad agrícola al tiempo que en ella se encuentran grandes metrópolis como la Ciudad de Buenos Aires.

2010 - julio 2011, en 21 sitios del sur de la cuenca del Plata que se subdividió en dos regiones (Figura 2): - ER: sobre el Río Paraná en las provincias de Santa Fe (Rosario) y Entre Ríos (Victoria, Paraná, La Paz), centro de Entre Ríos (Villaguay), sobre el Río Uruguay (Concordia, Nandubaisal-Gualeguaychú y San José-Colón) y norte de la provincia de Buenos Aires (Zárate, Pergamino, San Nicolás y San Antonio de Areco)

METODOLOGÍA

Sitios de estudio y muestreo

Se realizaron tres campañas de muestreo, de 3-5 meses cada una, en el período julio

- RLP: en las cercanías del Río de la Plata (Costanera sur de la Ciudad de Buenos Aires, Arroyo Jiménez, Punta Lara, La Plata, El Dique-Ensenada, Isla Paulino, La Balandra, Magdalena y Punta Indio).



Figura 2. Mapa con las zonas de muestreo: ER: SAA (San Antonio de Areco); PER (Pergamino); SN (San Nicolás); ZAR (Zárate); ROS (Rosario); VIC (Victoria); PAR (Paraná); LPZ (La Paz); VGY (Villaguay); CON (Concordia), COL (Colon); Ñd-GUA (Ñandubaisal); RLP: CPF (Ciudad de Buenos Aires); AoJ (Arroyo Jiménez); LPT (La Plata); PTL (Punta Lara); EDQ (El Dique); MGD (Magdalena); IsP (Isla Paulino); LBD (La Balandra); PI (Punta Indio).

Figura 2. Map with sampling zone: ER: SAA (San Antonio de Areco); PER (Pergamino); SN (San Nicolás); ZAR (Zárate); ROS (Rosario); VIC (Victoria); PAR (Paraná); LPZ (La Paz); VGY (Villaguay); CON (Concordia), COL (Colon); Ñd-GUA (Ñandubaisal); RLP: CPF (Ciudad de Buenos Aires); AoJ (Arroyo Jiménez); LPT (La Plata); PTL (Punta Lara); EDQ (El Dique); MGD (Magdalena); IsP (Isla Paulino); LBD (La Balandra); PI (Punta Indio)

Preparación de las muestras

En cada sitio se colocó un muestreador de aire pasivo que consiste en un disco de espuma de poliuretano (14 cm de diámetro, 1,5 cm. de espesor, $\sim 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ de densidad) encerrado en una cámara protectora de dos semiesferas de acero inoxidable con diámetros externos de 24 y 22 cm y una separación entre ellos de 2 cm que permite la libre circulación del aire (Figura 3).

El acondicionamiento previo de los discos consistió en limpieza con agua destilada, secado a temperatura ambiente y extracción en aparatos Soxhlet 24 horas con Éter de Petróleo: Acetona (1:1), para eliminar impurezas. Al finalizar la extracción se dejó evaporar el solvente y se almacenaron dentro de sobres de papel aluminio en bolsas de polietileno con cierre tipo zip-lock en congeladora a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$.

Días antes al muestreo se les colocaron estándares de depuración (CDs) o referencia (PCBs 30, 119 y 207, 10 ng de cada uno) para el cálculo de las tasas de muestreo

($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$) según metodología descrita en Gouin *et al.* (2005) y Moeckel *et al.* (2009).

Una vez en el sitio de muestreo, los discos fueron colocados dentro de los muestreadores utilizando pinzas de acero inoxidable limpias con solvente a fin de evitar la contaminación por contacto, se cerraron los muestreadores y se colocaron sobre postes o soportes similares a aproximadamente 3 m de altura. Luego de 3-5 meses de exposición se retiraron los discos, se volvieron a guardar en sobres de papel aluminio y se transportaron en frío dentro de heladeras portátiles hasta el laboratorio donde se extrajeron en aparatos soxhlet con Éter de Petróleo por 24 horas. El extracto fue concentrado hasta 0,5 ml bajo flujo de N_2 para luego realizar la purificación y fraccionamiento por cromatografía en columna de gel de sílice neutro (JT Baker, 60-200 μm), obteniéndose dos fracciones: la primera (F1) eluída con 5 ml de EP conteniendo bifenilos policlorados e hidrocarburos alifáticos; la segunda fracción (F2) eluída con 6 ml de EP-DCM (1:1) con los pesticidas organoclorados e hidrocarburos aromáticos.

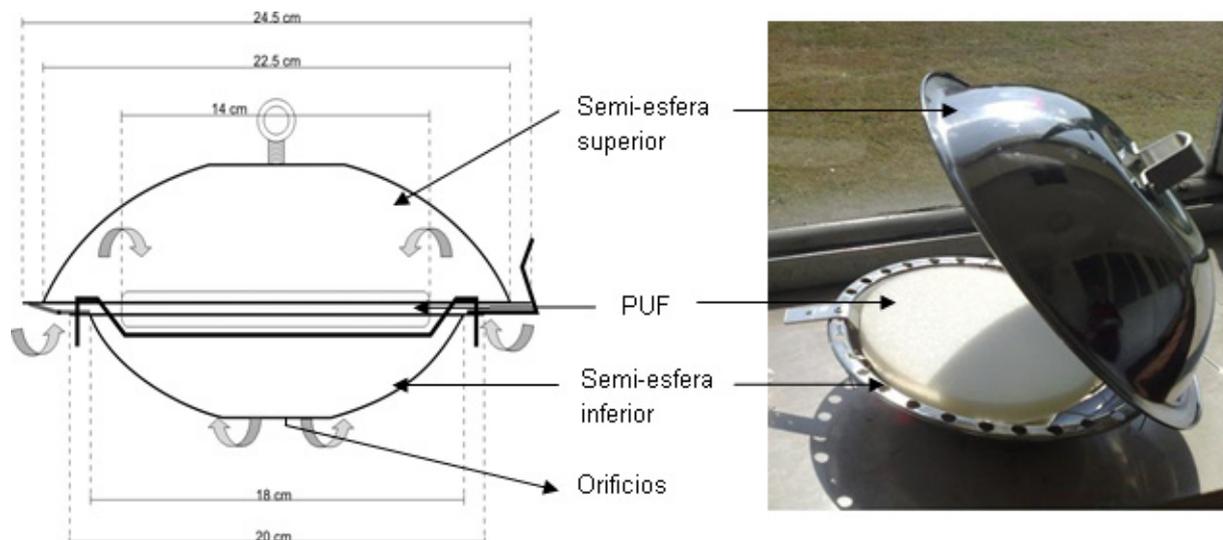


Figura 3. Muestreador pasivo de aire, con disco de espuma de poliuretano (PUF).

Figure 3. Passive air sampler with polyurethane foam disk (PUF)

La identificación de los POCLs se realizó con cromatógrafo gaseoso de alta resolución equipado con detector de captura electrónica (ECD, Agilent 7890A) y columna DB-5 (Agilent 19091J-413) cuya temperatura fue programada desde 65 °C hasta 130 °C a 10 °C.min⁻¹, mantenida 1 minuto y luego hasta 300 °C a 5 °C.min⁻¹ por 10 minutos. La cuantificación se realizó por comparación de los tiempos de retención con los obtenidos de estándares auténticos (C-QME-01 Accustandard Inc. y M-680P PesticideMixAccuStandar Inc.).

Control de calidad

El riesgo de contaminación durante el almacenamiento y transporte de las muestras fue evaluado con blancos de laboratorio (discos guardados en freezer luego de la colocación de CDs, n=4) y de muestreo (discos llevados a campo y vueltos al laboratorio sin ser colocados en la cámara protectora, n=6) que fueron tratados de la misma manera que las muestras. No fue necesaria la corrección en base a los blancos debido a que la concentración de analitos en ellos se encontró por debajo del límite de cuantificación (picos ≥ 3 veces el valor de señal/ruido).

Para determinar la recuperación del método se colocaron estándares internos (PCBs: 98 y 103; hidrocarburos alifáticos deuterados: 16d y 24d; hidrocarburos aromáticos deuterados: criseno d y fenantreno d) previo a la extracción de muestras y blancos. Debido a que los valores fueron entre 80-110% no fue necesaria la corrección de los analitos.

Cálculo de la tasa de muestreo

A partir de la concentración post-exposición de los estándares de depuración (CDs) y valores diarios de temperatura obtenidos del Servicio Meteorológico Nacional

y de servidores privados (www.windguru.cz, www.tutiempo.net) de cada sitio de muestreo, se realizó el cálculo de la tasa de pérdida de CDs (R) a fin de determinar la concentración de POCLs en aire (pg m⁻³) a partir de la ecuación de Moeckel *et al.*, 2009:

$$R = \frac{-\ln\left(\frac{C_{CD}}{C_{CD,0}}\right) * K_{PUF-A} * \delta_{PUF} * V_{PUF}}{t}$$

Donde $C_{CD,0}$ y C_{CD} son las concentraciones de los CDs al inicio y al final del período de muestreo; K_{PUF-A} es el coeficiente de reparto disco de poliuretano- aire (m³ g⁻¹), que se correlaciona con el coeficiente de reparto octanol-aire ($\log K_{PUF-A} = 0.6366 \times \log KOA - 3.1774$) (Shoeib *et al.*, 2002) y es dependiente de la temperatura, es la densidad del disco (2.85 10⁴ g.m⁻³), su volumen (1.98 10⁻⁴ m³) y t el tiempo (días).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las concentraciones de POCLs de las 57 muestras tomadas se resumen en la tabla 1 junto con los datos geográficos de cada sitio, temperatura y duración de cada período de muestreo.

La concentración media anual de Σ POCLs osciló entre 326 y 9000 pg.m⁻³. A partir de estos resultados se encontraron diferencias cuali y cuantitativas entre las dos regiones estudiadas (Figura 4). En ER las concentraciones totales (844 - 9000 pg.m⁻³) fueron 3-4 veces superiores a las de RLP (326-2352 pg m⁻³) con los Endos alcanzando >90% del total de POCLs, mientras que en RLP la composición fue más heterogénea.

Estación	Latitud	Longitud	Días	T (°C)	DDTs	CLDs	HCHs	ENDOs	ΣPOCLs
San Antonio de Areca (SAA)	34°14'22.32"S	59°29'55.86"D	93	13,1	9,0	16,0	6,3	24,3	55,6
			117	22,5	242,7	110,9	43,5	8867,3	9264,4
			137	15,4	18,8	26,4	8,8	4334,9	4388,9
Pergamino (PER)	33°54'4.31"S	60°35'33.26"D	93	11,8	14,6	28,0	14,0	64,5	121,1
			117	21,8	134,1	267,3	83,7	14384,7	14869,8
San Nicolás (SN)	33°22'29.13"S	60°10'19.00"D	93	12,9	25,3	6,1	7,5	78,0	116,9
			117	22,9	16,0	43,7	12,0	3103,6	3175,3
			137	15,6	181,9	341,5	17,6	6774,7	7315,7
Zárate (ZAR)	34°6'22.22"S	59°0'2.68"D	85	13,5	55,3	42,0	1384,1	78,7	1560,1
			117	22,5	147,0	195,0	834,6	1595,5	10285,1
			137	15,6	45,0	240,5	801,2	1318,7	2405,4
Rosario (ROS)	32°51'45.67"S	60°41'29.07"D	93	13,5	16,0	51,9	11,9	49,2	129,0
			159	22,8	32,4	37,0	15,8	3072,7	3157,9
			112	12,9	50,0	20,5	17,0	544,5	632,0
Victoria (VIC)	32°37'47.88"S	60°10'6.39"D	93	13,6	7,5	5,8	6,0	90,2	109,5
			159	22,8	10,3	43,1	20,3	14300,7	14374,4
			112	12,9	54,0	31,8	10,7	1030,7	1127,2
Paraná (PAR)	31°42'20.48"S	60°33'37.78"D	93	14,4	6,7	5,8	5,1	58,2	75,8
			146	23,6	5,7	14,8	5,4	5524,7	5550,6
			125	14,3	59,9	29,5	9,5	2068,3	2167,2
La Paz (LPZ)	30°43'35.46"S	59°38'5.53"D	93	14,4	6,7	13,4	7,6	68,3	96,0
			159	23,6	8,0	24,5	14,6	8854,3	8901,4
			112	13,8	33,8	13,1	10,5	488,5	545,9
Concordia (CON)	31°54'46.76"S	59°5'55.45"D	93	15,3	11,9	21,4	10,4	110,5	154,2
			159	23,9	11,3	68,0	30,8	3675,6	3785,7
			111	13,9	77,2	123,2	10,8	288,9	500,1
Villaguay (VGY)	31°54'46.76"S	59°5'55.45"D	159	22,5	1,7	18,8	11,0	6817,4	6848,9
			112	13,1	27,5	17,2	13,2	539,2	597,1
			90	21,9	27,7	52,4	5,4	1032,6	1170,1
Ñandubaisal-Gualeguaychu (Ñd)	33°4'0.53"S	58°23'24.87"D	126	20,2	8,0	21,5	16,8	2193,9	21980,2
			84	17,9	2,1	25,5	13,4	21108,3	21149,3
			76	9,8	20,0	8,0	7,3	115,4	150,7
			76	9,8	21,3	27,4	8,7	127,0	184,4
COL	32°11'9.64"S	58°9'45.57"D	112	11,3	11,9	7,6	9,1	815,5	844,1
La Plata (LPT)	34°54'51.99"S	57°56'40.26"D	97	14,3	23,7	62,3	32,9	318,4	437,3
			97	25,6	271,1	528,6	9189,0	319,4	10308,1
			164	15	387,4	694,5	1497,3	697,9	3277,1
Magdalena (MGD)	35°1'44.57"S	57°30'27.12"D	109	14,2	23,9	64,1	37,7	42,7	168,4
			98	22,5	25,8	44,4	30,8	300,5	401,5
			180	15,7	22,9	28,4	6,3	347,9	405,5
La Balandra (BLD)	34°55'45.76"S	57°43'1.90"D	109	13,4	29,9	79,1	39,1	82,3	230,4
			98	22,5	17,1	35,4	31,7	295,7	379,9
			160	13,8	21,7	24,1	6,0	396,9	448,7
Punta Lara (PTL)	34°48'54.42"S	57°58'31.20"D	94	22,7	18,3	73,0	34,9	1126,2	1252,4
			183	13,5	18,5	20,2	4,1	364,8	407,6
			116	17,7	46,0	408,1	101,1	231,9	787,1
arroyo jimenez (Aoj)	34°44'18.89"S	58°12'6.46"D	117	23,5	20,9	115,7	105,1	2671,3	2913,0
			134	13,1	34,3	21,5	19,9	153,5	229,2
			118	20	72,9	686,5	45,6	101,0	906,0
Ciudad de Buenos Aires (CPF)	34°37'10.85"S	58°21'26.70"D	111	22,3	135,1	1173,6	52,9	1671,7	3033,3
			103	12,6	66,9	211,7	29,8	79,9	388,3
			119	14,6	77,4	78,0	42,6	136,3	334,3
El Dique (EDQ)	34°53'25.61"S	57°56'0.91"D	228	18,8	157,6	34,5	25,8	1389,5	1607,4
IsP	34°50'7.95"S	57°52'45.00"D	197	18,6	52,5	146,8	42,7	2109,7	2351,7
Punta Indio (PI)	35°16'38.91"S	57°13'24.46"D	98	23,4	16,1	50,9	27,2	257,0	351,2
			180	15,7	13,6	11,2	5,3	271,4	301,5

Tabla 1. Sitios de muestreo (ER en verde, RLP en celeste), ubicación geográfica, duración y temperatura media de cada período de muestreo y concentración de POCLs.

Table 1. Sampling sites (ER in green, RLP in lightblue), geographical location, time and average temperature of each sampling period and POCLs concentration

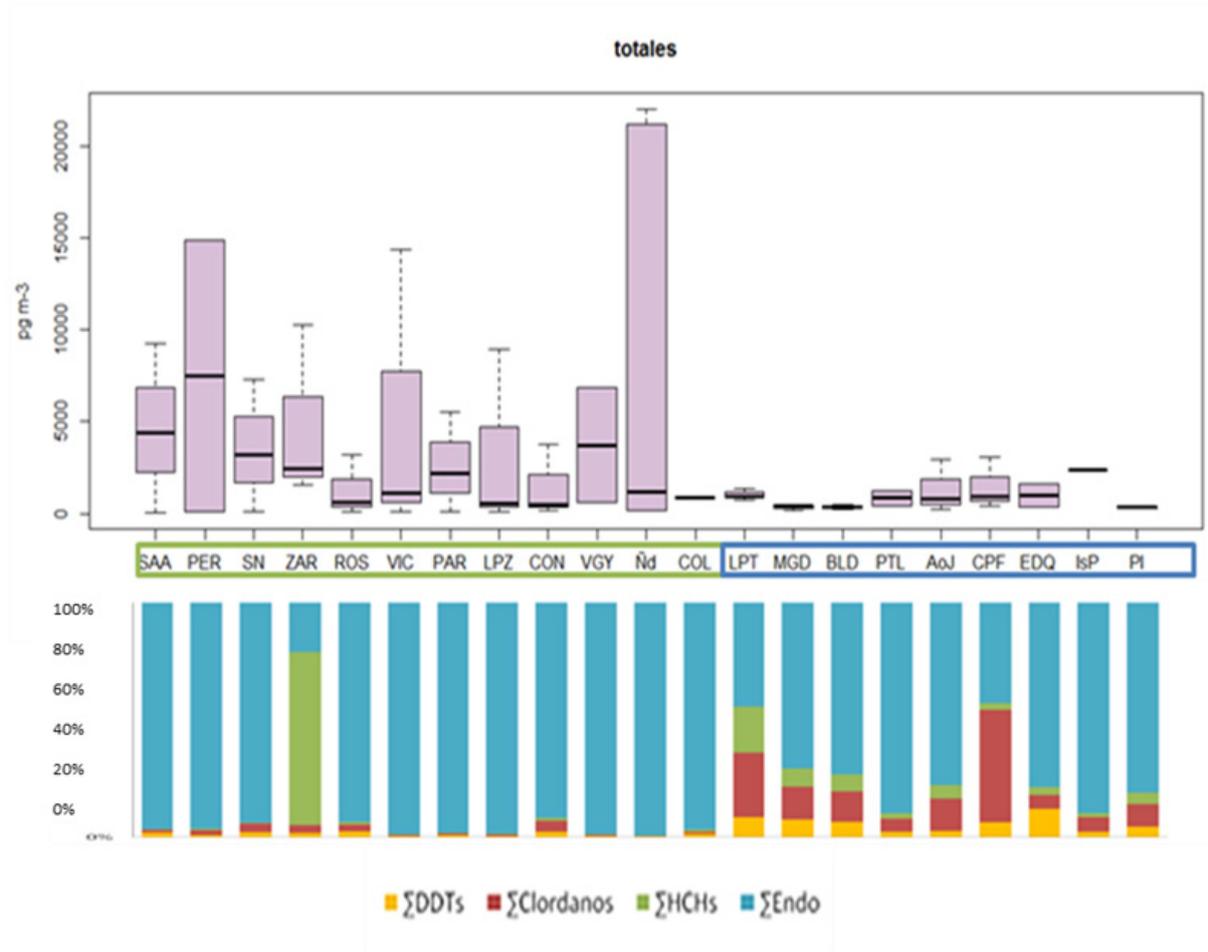


Figura 4. Boxplot de las concentraciones totales (arriba) y proporciones de cada grupo de POCLs (%en cada sitio de muestreo (abajo).

Figure 4 Total concentration and proportion of each group (%) in each sampling site (See below)

ΣEndo : Las concentraciones medias en ER ($3566 \pm 2544.7 \text{ pg.m}^{-3}$) fueron comparables a las reportadas para países donde su uso es extensivo, como Corea (2562 pg.m^{-3}), Ghana (3571 pg.m^{-3}) e India (3649 pg.m^{-3}). Por su parte, RLP presentó valores ($766 \pm 574.9 \text{ pg.m}^{-3}$) del orden de los descriptos para otros países de la región como Brasil (898 pg.m^{-3}), Bolivia (838 pg m^{-3}), Chile (114 pg.m^{-3}) y Colombia (193 pg.m^{-3}) (Pozo *et al.*,

2009) (Figura 5). Estos resultados reflejan el uso actual del mismo en cultivos como maíz, girasol, alfalfa y especialmente soja los cuales son predominantes en ER.

En cuanto a la variabilidad temporal, se observó que las mayores concentraciones encontradas en ambas regiones ocurrieron en su mayoría durante el período más cálido ($3072\text{-}21521 \text{ pg. m}^{-3}$), coincidentemente con el cultivo y cosecha de soja (Figura 6).

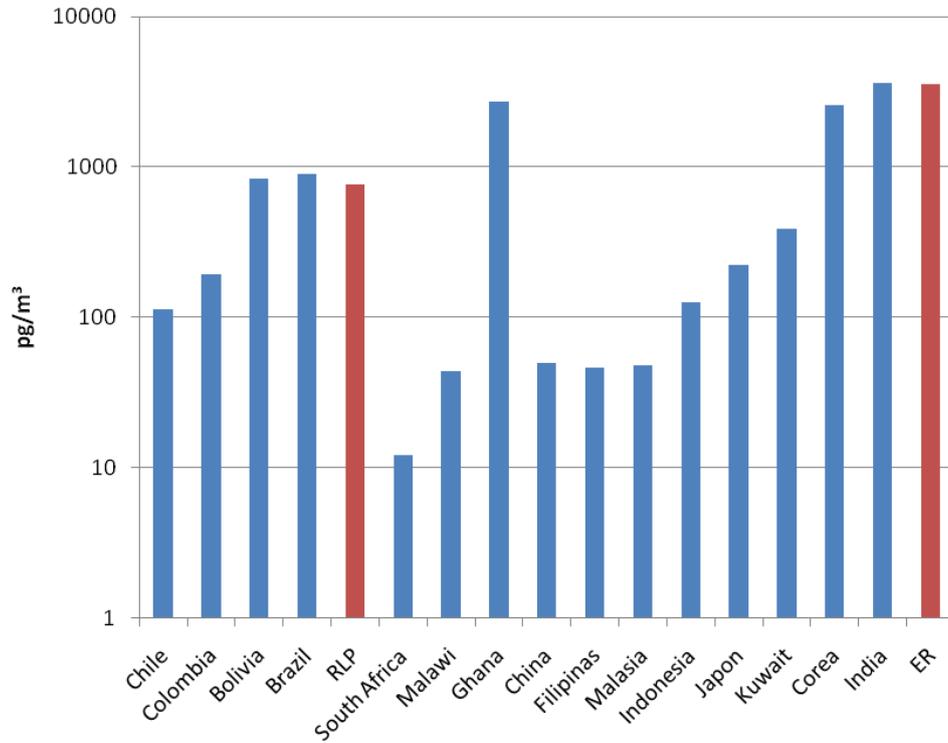


Figura 5. Concentraciones medias de Σ Endo comparadas con otros sitios del mundo.

Figure 5. Mean Σ Endo concentrations compared with other sites around the world

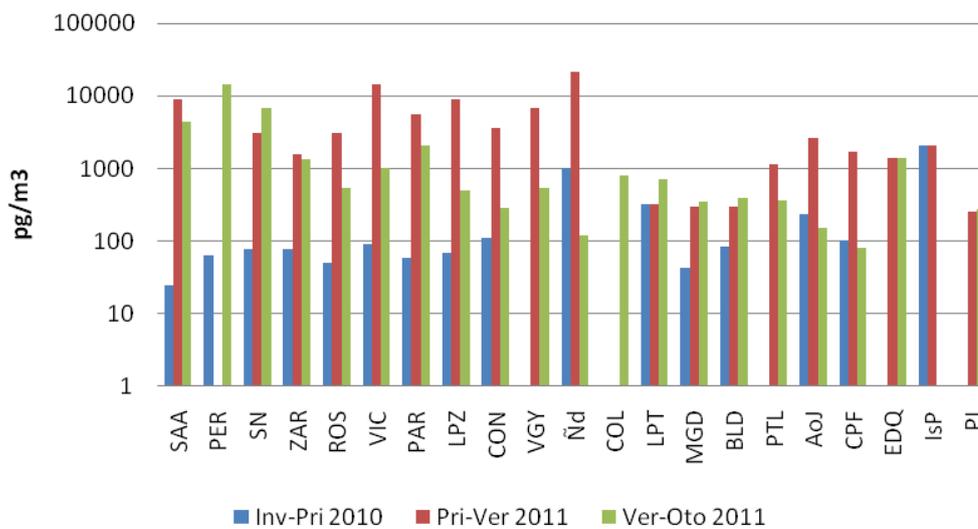


Figura 6. Concentración de Σ Endo en los distintos períodos de muestreo en cada sitio.

Figure 6. Σ Endo concentration in different sampling periods at each site

Σ HCHs: Los HCHs, como insecticidas comerciales, existen en dos formulaciones diferentes: la mezcla técnica de isómeros (con 60-70% de α -HCH; 10-15 % de γ -HCH) y el lindano (con >90% de γ -HCH) que pasó a reemplazar a la primera por ser más efectivo (Pozo *et al.*, 2009). La comparación de la relación $\alpha/\gamma \approx 5-7$ de la mezcla técnica permite inferir el grado de antigüedad de aplicación en el ambiente (Walker *et al.*, 1999).

En general, las concentraciones medias anuales de HCHs ($33,3 \pm 42 \text{ pg.m}^{-3}$) con relación $\alpha/\gamma < 3$ (Figura 7), del tipo de aportes recientes, fueron comparables a las de otros lugares de América como Canadá: $64-107 \text{ pg.m}^{-3}$ (Harner *et al.*, 2004) y México: $12-114 \text{ pg.m}^{-3}$ (Wong *et al.*, 2009) (Figura 7). Una excepción notable se encontró en

Zárate donde las concentraciones oscilaron entre $801 \text{ y } 8348 \text{ pg.m}^{-3}$ con valores $\alpha/\gamma \approx 7$ (similar a la mezcla técnica y por lo tanto más antiguo) son incluso superiores a las reportadas para sitios donde su aplicación en cultivos y productos sanitarios (pediculicidas) sigue vigente, ej. India (2054 pg.m^{-3}) en Pozo *et al.* (2011).

Cabe señalar que el estado argentino, a partir del año 1968, tomó medidas gradualmente restrictivas para sus aplicaciones en actividades agropecuarias (Decreto 2143/68, Sanidad Animal; Disposición 80/71 y 47/72, Sanidad Vegetal), hasta que en 1998 fueron prohibidos todos sus usos y aplicaciones (Disposición 7292/98 ANMAT), por lo que la aparición de HCHs en Zárate no puede ser explicada satisfactoriamente.

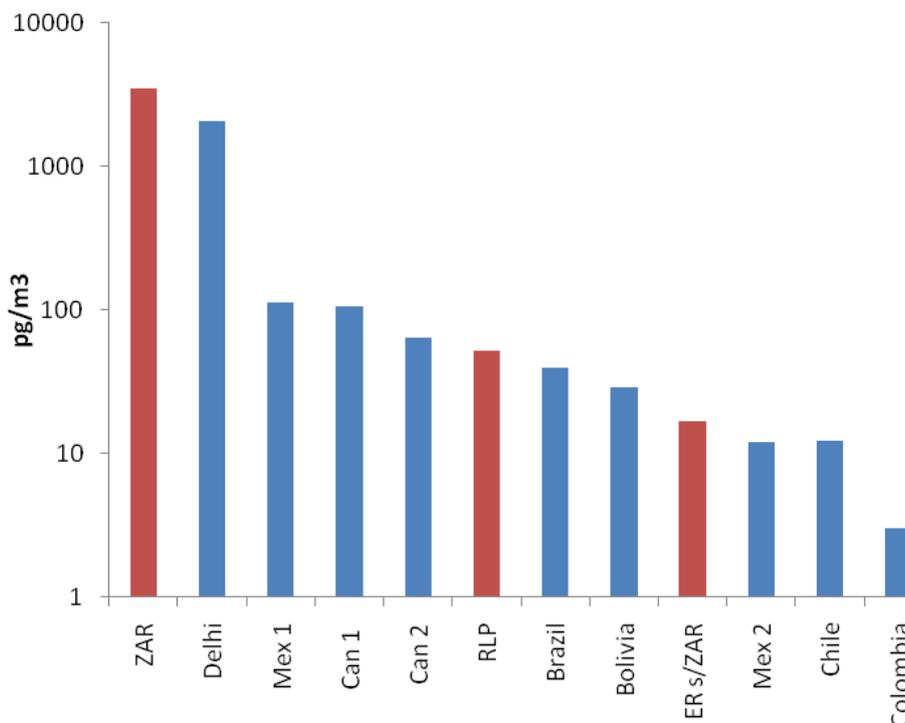


Figura 7. Concentraciones medias de Σ HCH comparadas con otros sitios del mundo.

Figura 7. Mean Σ HCH concentration compared with sites around the world

Los HCHs no mostraron una estacionalidad tan marcada como los Endo. En la mayoría de los sitios de RLP el orden de concentraciones por período de muestreo fue: invierno-primavera \geq primavera-verano > verano-otoño mientras que en ER las máximas se observaron mayormente en primavera-verano (Figura 8).

Σ DDTs: El uso de DDT está prohibido en Argentina desde la década del '60 para aplicaciones en bovinos y porcinos (Decreto 2143/68 de SENASA) y desde 1998 para productos domisanitarios. (Disposición 7292/98 ANMAT). Estas medidas coinciden con las aplicadas en la mayoría de los países, como los pertenecientes a la Unión Europea, (Jaward et al., 2004) a excepción de aquellos donde se utiliza para combatir vectores de enfermedades.

Las concentraciones medias de DDTs (46.4 ± 50.4 pg.m⁻³) reflejaron estas restricciones siendo del orden de los publicados para países con similar legislación y un orden de magnitud inferiores a las de sitios en los que se aplica contra la malaria

como en Patna, India (5356 pg.m⁻³; Pozo et al., 2011) y Chiapas, México (2360 pg.m⁻³; Wong et al., 2009) (Figura 9). Sin embargo, la relación DDT/DDE ($1.1-6.8$) > 1 encontrada en la mayoría de los sitios, sugiere un aporte relativamente fresco (Figura 10). Esto podría deberse a que el pesticida Dicofol, acaricida de uso permitido en cítricos, algodón y otros cultivos, contiene residuos de DDT en sus formulaciones (Qiu et al., 2005) y puede ser fuente de concentraciones de DDT en aire de diferentes regiones del globo (Wang et al., 2010; Liu et al., 2010), aunque no fue confirmada su presencia en el aire muestreado en este trabajo.

Temporalmente se pudo observar que en la zona agrícola las mayores concentraciones ocurrieron en verano-otoño, especialmente en la provincia de Entre Ríos, mientras que en RLP los valores se mantuvieron relativamente estables. Excepciones de estas tendencias fueron CPF, EDQ, SAA y ZAR donde en primavera-verano se alcanzaron los mayores valores (2-10 veces más que en los otros períodos) (Figura 10)

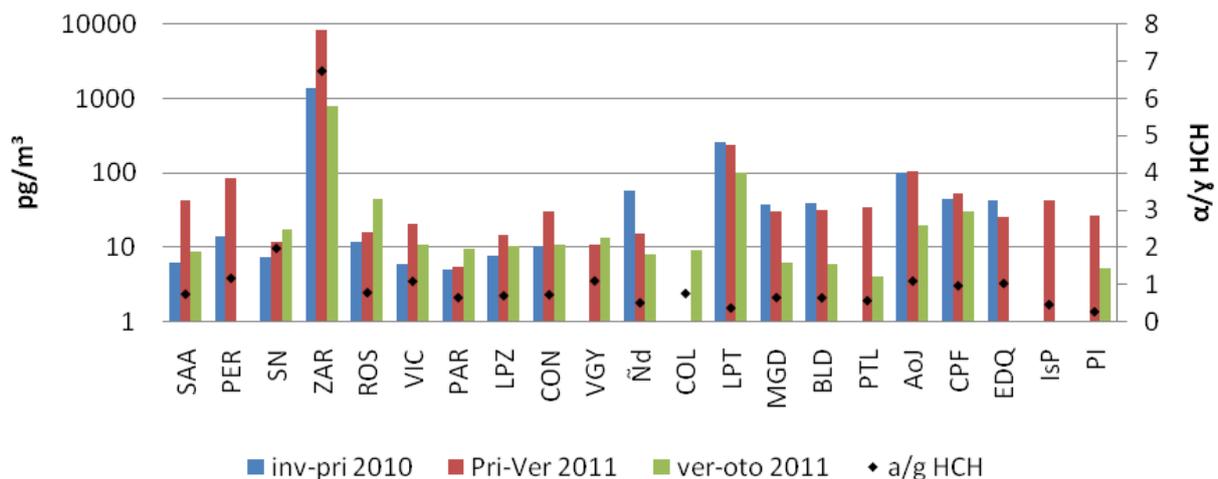


Figura 8. Concentración de Σ HCH en los distintos períodos de muestreo en cada sitio.

Figura 8. Σ HCH concentration in different sampling periods at each site

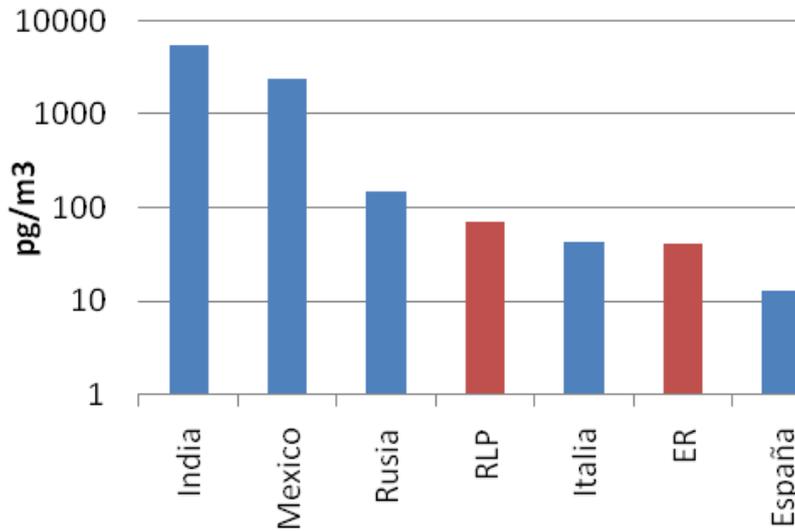


Figura 9. Concentraciones medias de ΣDDT comparadas con otros sitios del mundo

Figure 9. Mean ΣDDT concentration compared with other sites in the world

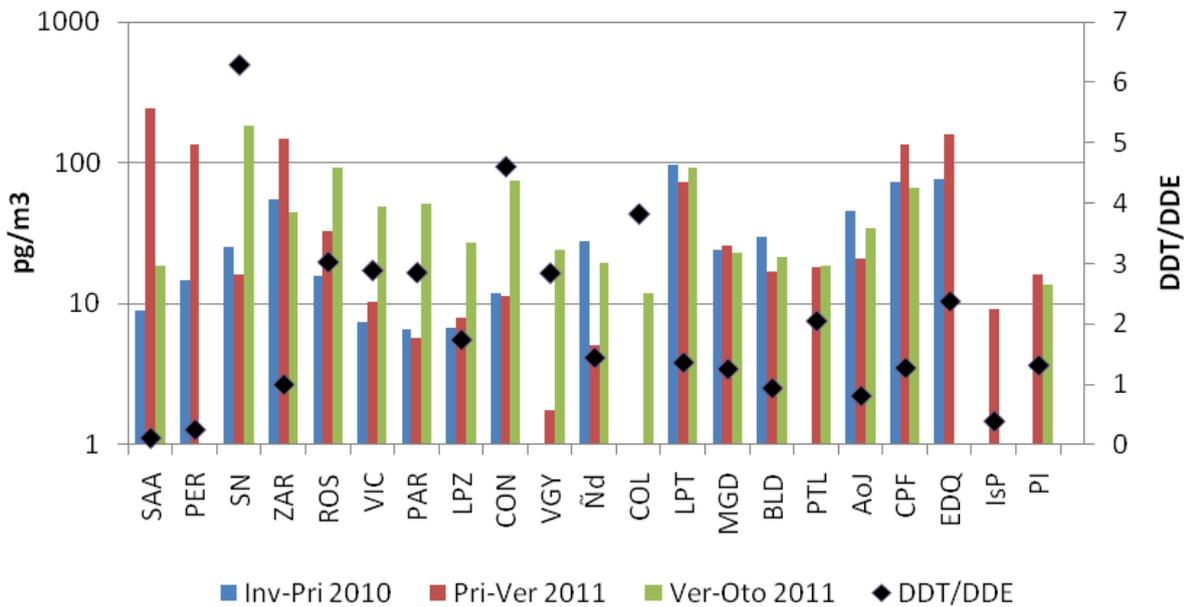


Figura 10. Concentración de ΣDDTs en los distintos periodos de muestreo en cada sitio.

Figure 10. ΣDDT concentration in different sampling periods at each site

Σ CHLs: En general, las concentraciones medias anuales reflejaron que en la zona metropolitana (Ciudad de Buenos Aires, Gran Buenos Aires y Gran La Plata) los CHLs comprendieron entre 5-45 % del total, alcanzando valores superiores ($198 \pm 2143 \text{ pg.m}^{-3}$) al resto de los sitios de RLP ($38 \pm 10.3 \text{ pg.m}^{-3}$) y de ER ($59 \pm 55.3 \text{ pg.m}^{-3}$). En CPF superaron incluso a los reportados para otras ciudades del mundo (Jaward et al., 2004) (Figura 11).

El clordano técnico está compuesto por trans- (TC) y cis- clordano (CC), hepta (HC)

y nona-cloro (NC) e isómeros de clordanos; tiene una relación TC/CC $\approx 1,56$ (Bidleman et al., 2002) que va disminuyendo con el tiempo debido a la gran reactividad del TC. Los valores de TC/CC $\gg 2$ encontrados en diferentes estaciones sugieren aportes nuevos a la atmósfera, especialmente en SN, LPT y CPF (Figura 12). En cuanto a las distribuciones temporales, se puede señalar que en RLP las mayores concentraciones ocurrieron en el período invierno-primavera, (excepto CPF); diferenciándose de ER donde no hubo una clara tendencia.

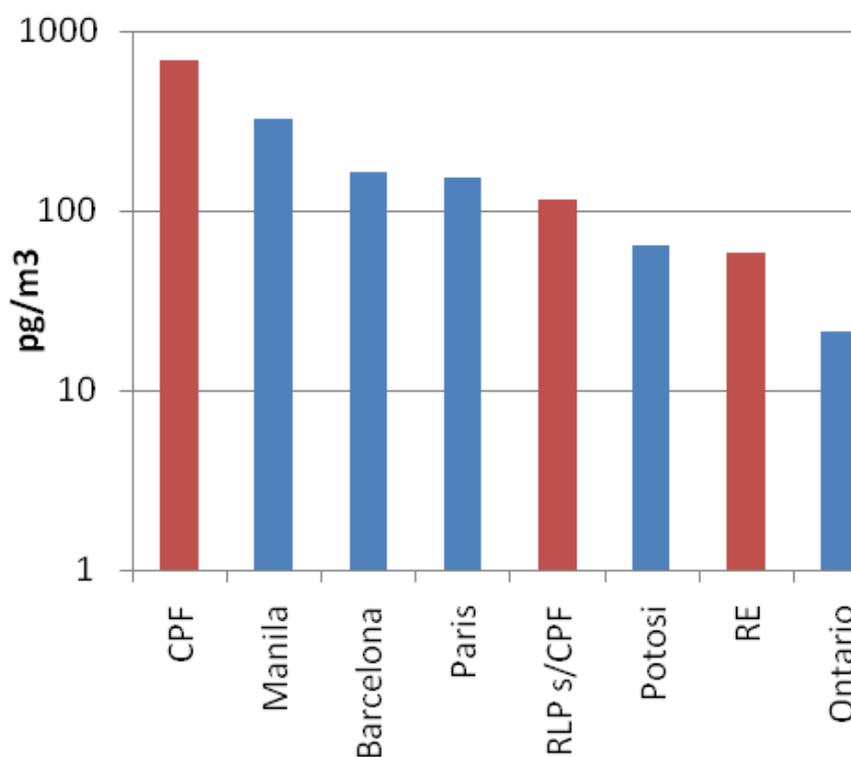


Figura 11. Concentraciones medias de Σ CHLs comparadas con otros sitios del mundo.

Figure 11. Mean Σ CHL concentration compared with other sites around the world

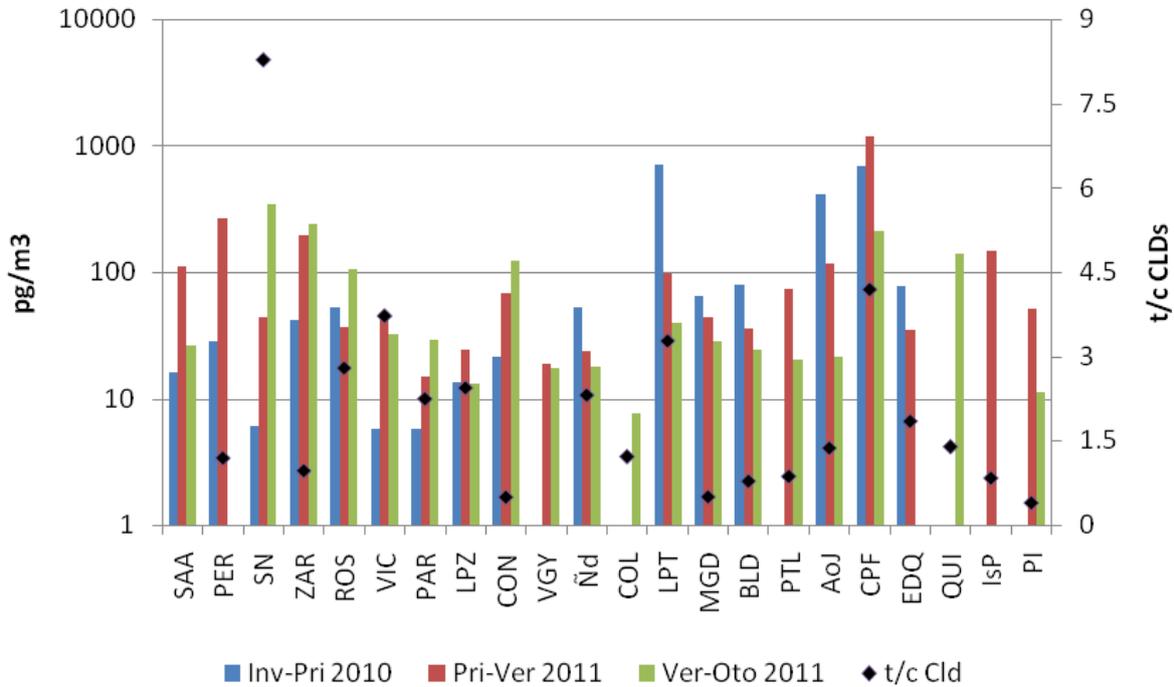


Figura 12. Concentración de Σ CHLs en los distintos periodos de muestreo en cada sitio.

Figure 12. Σ CHL concentration in different sampling periods at each site

CONCLUSIONES

Las concentraciones y distribuciones de los distintos grupos de POCLs presentan diferencias espacio-temporales en el sur de la cuenca del Plata.

La región mayormente agrícola, en la cuenca baja en Entre Ríos y Norte de Buenos Aires, contiene mayor proporción y cantidad de endosulfanos durante el cultivo de soja. En el período más cálido, sitios como Pergamino, Victoria y Ñandubaisal-Gauleguaychú alcanzaron valores máximos (>10000-20000 pg.m^{-3}), similares a los reportados para India (~9500- 26000 pg.m^{-3}), el mayor consumidor mundial de 1958 a 2000 (Pozo *et al.*, 2011).

La región costera del Río de la Plata presentó mayor heterogeneidad en la composición de pesticidas organoclorados, siendo los clordanos los pesticidas mayoritarios en la zona metropolitana y superando los valores de otras ciudades del mundo.

A pesar de las restricciones aplicadas a los otros POCLs, desde hace más de una década, los valores de las concentraciones y de las relaciones entre compuestos que describen la antigüedad de los mismos, hace sospechar el uso clandestino de ciertos POCLs en la región, o bien el transporte a gran escala desde países no restrictivos. Para poner a prueba estas hipótesis es necesaria la investigación de POCLs en otras matrices de la región a fin de evaluar la posible evaporación y condensación repetida tipo "grasshoper" desde suelo, agua y

vegetación como así también estudios de las masas atmosféricas que llegan a los sitios de muestreo

La variación temporal tan marcada y generalizada de endosulfanos no se ve reflejada en los demás pesticidas que tienen distribuciones dispares entre las regiones. Las causas de esto pueden deberse a que el Endo es ampliamente aplicado a los cultivos en un espacio de tiempo relativamente corto; mientras que los demás pesticidas están prohibidos.

Es importante destacar que los valores obtenidos de endosulfanos en la zona servirán como dato para evaluar la aplicación de la resolución n° 511 del 2011 (SENASA) que prohíbe la importación de este principio activo y todos sus productos a partir de julio de 2012 y determina una eliminación paulatina a partir de julio de 2013.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cid F, Antón R I & Caviedes-Vidal E. 2007. Organochlorine pesticides contamination in three birds species of Embalse La Florida water reservoir in the semiarid midwest of Argentina. *Science of the Total Environment*, 385: 86-96
- Colombo J C, Cappelletti N, Williamson M, Migoya MC, Speranza E, Sericano J & Muir DCG. 2011. Risk ranking of multiple-POP in detritivorous fish from the Rio de la Plata. *Chemosphere*, 83: 882-889
- Cabrerizo A, Dachs J, Barceló D & Jones K. 2012. Influence of Organic Matter Contents and Human Activities on the Occurrence of Organic Pollutants in Antarctic Soils, Lichen, Grass and Mosses. *Environmental Science & Technology*, 46: 1396-1405
- Gouin T, Harner T, Blanchard P & Mackay D. 2005. Passive and Active Air Samplers as Complementary Methods for Investigating Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes Basin. *Environmental Science & Technology*, 39: 9115-9122
- Harner T, Shoeib M, Diamond M, Stern G & Rosenberg B. 2004. Using Passive Air Samplers to Assess Urban-Rural Trends for Persistent Organic Pollutants. 1. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides. *Environmental Science & Technology*, 38: 4474-4483
- Jaward F M, Farrar NJ, Harner T, Sweetman AJ & Jones KC. 2004. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides across Europe. *Environmental Science & Technology*, 38: 34-41
- Liu W, Dazhou C, Liu X, Zheng X, Yang W, Westgate JN & Wania F. 2010.
- Transport of semivolatile organic compounds to the Tibetan Plateau: spatial and temporal variation in air concentrations in mountainous western Sichuan, China. *Environmental Science & Technology*. 44, 1559-1565
- Moeckel C, Harner T, Nizzetto L, Strandberg B, Lindroth A & Jones K. 2009. Use of Depuration Compounds in Passive Air Samplers: Results from Active Sampling-Supported Field Deployment, Potential Uses, and Recommendations. *Environmental Science & Technology*, 43: 3227-3232

- Muir DCG, Grift NP, Lockhart WL, Wilkinson P, Billeck B N & Brunskill G J. 1995. Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments. *Science of the Total Environment*, 160: 447-457
- Pozo K, Harner T, Lee SC, Wania F, Muir DCG & Jones KC. 2009. Seasonally Resolved Concentrations of Persistent Organic Pollutants in the Global Atmosphere from the First Year of the GAPS Study. *Environmental Science & Technology*, 43: 796-803
- Pozo K, Harner T, Lee SC, Sinha RK, Sengupta B, Loewen M, Geethalakshmi V, Kannan K & Volpi V. 2011. Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive samplers. *Environmental Pollution*, 159: 646-653
- Qiu XH, Zhu T, Yao B, Hu JX & Hu SW. 2005. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environmental Science & Technology*, 39: 4385-4390
- Rovedatti M G, Castañé PM, Topalián ML & Salibián A. 2001. Monitoring of organochlorine and organophosphorus pesticides in the water of the Reconquista river (Buenos Aires, Argentina). *Water Research*, 35: 3457-3461
- Shoeib M & Harner T. 2002. Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*. 36, 4142-4151
- Su Y, Hung H, Blanchard P, Patton GW, Kallenborn R, Konoplev A, Fellin P, Li H, Geen C, Stern G, Rosenberg B & Barrie LA. 2008. A circumpolar perspective of atmospheric organochlorine pesticides (OCPs): Results from six Arctic monitoring stations in 2000-2003. *Atmospheric Environment*, 43: 4682-4698
- UNEP. 2007. Guía para el Plan de Vigilancia Mundial de Contaminantes Orgánicos Persistentes. Génova, Suiza
- Walker K, Vallero DA & Lewis RG. 1999 Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environmental Science & Technology*, 33: 4373-4378
- Wang W, Gong P, Yao T & Jones K. 2010. Passive air sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers across the Tibetan plateau. *Environmental Science & Technology*. 44, 2988-2993

- Wong F, Alegria HA, Bidleman TF, Alvarado V, Angeles F, Avila Galarza A, Bandala E R, De la Serra Hinojosa I, Galindo Estrada I, Galindo Reyes G, Gold-Bouchot G, Vacias Zamora JV, Murguia-Gonzalez J & Ramirez Espinosa E. 2009. Passive Air Sampling of Organochlorine Pesticides in Mexico. *Environmental Science & Technology*, 43: 704-710
- Zhang HB, Luo YM, Zhao QG, Wong MH & Zhang G L. 2006. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils. *Chemosphere*, 63: 633-641