



IX Congreso Nacional de AIDIS
Integrando Cuencas para el Desarrollo Sostenible



14 y 15 de setiembre 2017

Hotel Escuela Kolping

**EVALUACION SISTEMATICA DE LA CONTAMINACION POR METALES PESADOS
EN SUELO: UN DESAFIO POSIBLE PARA URUGUAY**

Ing. Quim. Gualberto Trelles (*)

(*) Director Técnico Laboratorio de Química Ambiental ECOTECH
Ingeniero Químico, MSc. Sitios Contaminados. Ha presentado trabajos científicos y dictado decenas de cursos en el área ambiental y dirigido más de 30 proyectos a nivel nacional e internacional en evaluación de sitios contaminados.

Ing. Quim. Pablo Gristo

Consultor en Gestión Ambiental

TEMA: 4

CUENCA: Todas

ODS: 3: Salud y Bienestar



(*) Cerro Largo 1890: -Montevideo - Uruguay - Código Postal 11200, ecotech.uruguay@gmail.com

RESUMEN

Existen dos definiciones que son relevantes para una gestión ambiental sistemática de la contaminación del suelo por metales pesados: valores guía de intervención y protocolos de muestreo. El nivel de vigilancia ambiental de esta contaminación ha mejorado continuamente en los últimos 10 años, sin embargo, el avance en relación a la definición de los dos puntos críticos reseñados es aún insuficiente.

A nivel de protocolos, el plan de muestreo, la preparación de las muestras y el ensayo introducen una alta variabilidad en el proceso de medida de este tipo de matrices. El desarrollo de protocolos de muestreo basados en diseño estadístico en suelos con el objetivo de evaluar su contaminación, es por ello, un requisito clave para la reproducibilidad de los resultados y para la implementación confiable y racional de políticas y medidas que atenúen el impacto sobre la salud humana.

En la gestión y puesta en práctica de políticas ambientales Uruguay ha adoptado estándares o valores guía postulados por países u organizaciones de referencia. Estos valores generalmente tienen un respaldo científico (modelos de exposición y riesgo), pero a la vez reflejan situaciones de exposición que no son necesariamente similares a las presentes localmente. Además, pueden estar afectadas por consideraciones económicas y acuerdos políticos guiados por un análisis del costo-beneficio de fijar ese valor, y en definitiva, son decisiones sobre el nivel de riesgo aceptable. Un ejemplo típico son los diferentes estándares de plomo en suelo que se han utilizado para tomar decisiones respecto a medidas de intervención para minimizar o prevenir la exposición humana.

El objetivo del presente trabajo es demostrar que para las condiciones particulares de Uruguay, es posible desarrollar protocolos de muestreo y formular niveles de alerta para contaminación de metales pesados en suelos a través de modelos estadísticos consistentes e información disponible.

Palabras Clave: contaminación, guías, metales, muestreo, suelos

INTRODUCCION

La preocupación de la sociedad por la contaminación ambiental por plomo tuvo su apogeo en Uruguay en el período de 2001 a 2010, luego que se detectaran numerosos casos de niños con niveles elevados de plomo en sangre en el barrio La Teja de la ciudad de Montevideo. El trabajo de varias instituciones y organizaciones permitió detectar las principales fuentes de exposición en la mayoría de los casos evaluados caso a caso, tal como está descrito en Burger et al. (2010). El suelo contaminado en áreas residenciales resultó ser la fuente principal más común de exposición al plomo. Los asentamientos precarios ubicados en predios industriales abandonados o predios rellenos con residuos industriales son casos paradigmáticos. También se encontraron casos de suelos contaminados por prácticas laborales



IX Congreso Nacional de AIDIS Integrando Cuencas para el Desarrollo Sostenible



14 y 15 de setiembre 2017

Hotel Escuela Kolping

informales con residuos (i.e.: manejo de baterías plomo-ácido, quema de cables). A la vez, se encontraron situaciones de exposición no relacionadas al suelo: por consumo de agua de red contaminada (i.e.: uso de cañerías de plomo al interior de la vivienda o extra-domiciliario), por determinados hábitos o prácticas (i.e.: elaboración de plomadas, soldaduras con estaño), o por ingesta inadvertida de pinturas con plomo. Situaciones similares de contaminación por plomo fueron detectadas en otros sitios de Montevideo y del país.

En los años siguientes se promulgaron regulaciones en la gestión de baterías plomo-ácido, niveles permitidos de plomo en pinturas y juguetes, ajustes en los estándares para agua de red, normas para prevención de la exposición ocupacional, y para la gestión de residuos sólidos. En el año 2003 se eliminó el agregado de sustancias con plomo como antidetonante en las gasolinas. Sin embargo, al momento no existen regulaciones ni propuestas de estándares para suelo en Uruguay, ni protocolos estandarizados reconocidos oficialmente para el muestreo y análisis de los mismos. Se han adoptado valores de referencia internacionales para definir medidas de intervención en casos específicos (Intendencia de Montevideo, 2012). Vinculados al tema protocolos existen como antecedentes una guía para la identificación de sitios contaminados (Gristo et al 2006), una guía para muestreo de suelos (Gristo et al 2002) y un protocolo desarrollado como parte de un trabajo de maestría en Facultad de Química (Trelles, 2007).

Los estándares o valores guías de contaminantes químicos en suelo son adoptados por varios países para regular la gestión de suelo contaminado y son expresados como límites de concentración en suelo (mg/Kg de suelo en base seca). Por encima de estos valores se recomiendan o requieren determinadas acciones, desde la necesidad de investigaciones más profundas hasta el requerimiento de acciones de remediación (Ministry for the Environment, 2011).

Los objetivos de este trabajo son:

- Aplicar un modelo de exposición y riesgo que incorpore datos de exposición humana a plomo de Uruguay, para derivar un valor de alerta de plomo en suelo que pueda ser utilizado como estándar de calidad de suelo (respecto a la salud humana) y como herramienta para la toma de decisiones de intervención en suelo contaminado.
- Desarrollar las bases para la aplicación de un modelo de optimización de riesgos para la definición del número de muestras a obtener en un muestreo superficial de suelos contaminados por plomo

Para ello se aplicó una metodología de análisis de riesgo probabilística alimentada por datos de Uruguay, cuando están disponibles, o de estimaciones a partir de la literatura.

METODOLOGIA

Determinación de valor de alerta

Para evaluar la exposición humana a plomo se utiliza un modelo simplificado que se presenta en la Figura 1 y considera las siguientes vías de exposición: alimentos, suelo, agua de consumo y aire. No se consideran para el cálculo otras vías posibles por estimarse que representan condiciones poco probables (i.e.: consumo de alimentos cultivados en el sitio) o porque han sido reportadas como de aporte poco significativo a la ingesta total (i.e.: inhalación de polvo proveniente del suelo). Tampoco se incorporan otras vías posibles, aunque se estima que limitados a una pequeña población, como hábitos laborales o prácticas vinculadas al plomo, o ingesta de pintura con plomo.

14 y 15 de setiembre 2017

Hotel Escuela Kolping

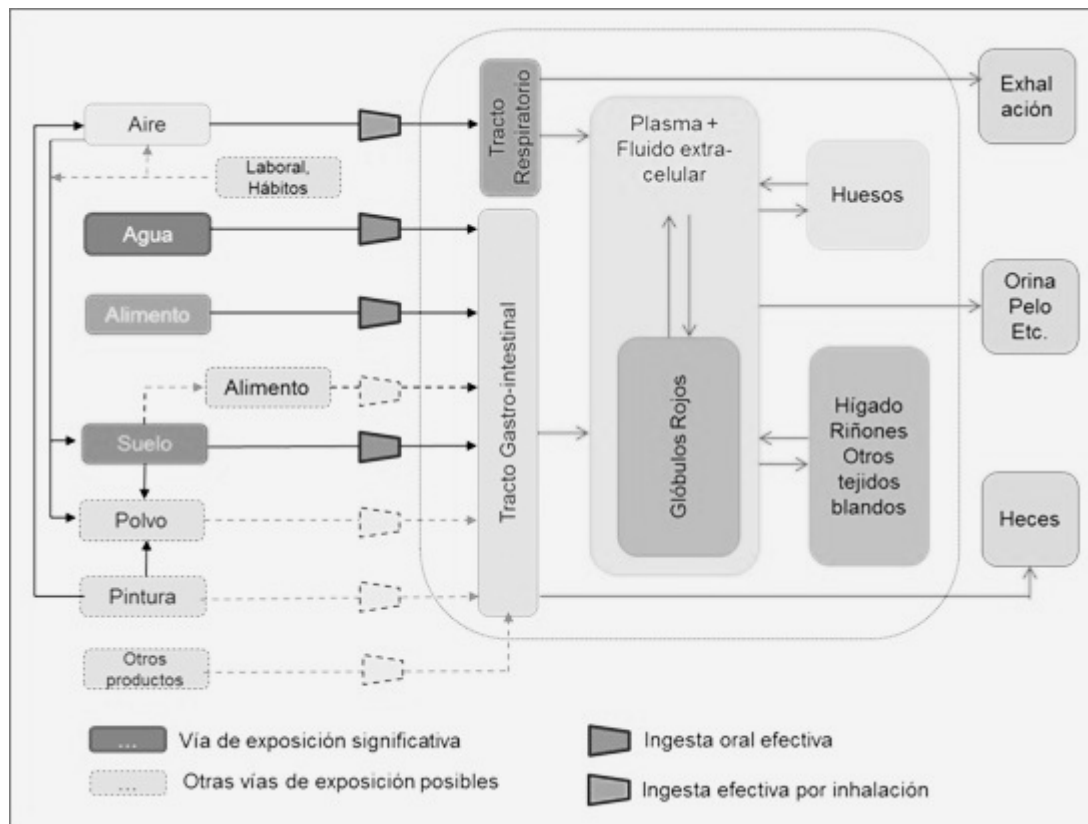


Figura 1: Modelo simplificado de exposición e ingesta de plomo, a partir de USEPA (2007). (Gristo y Trelles, 2017).

Este trabajo propone el uso de una metodología de análisis de riesgo probabilística, alternativa al método determinístico comúnmente utilizado (estimación puntual de las variables que componen la dosis efectiva de plomo que ingresa al organismo), para determinar la distribución de valores de dosis diaria efectiva de plomo en distintos grupos de poblaciones. Esta metodología contempla la variabilidad e incertidumbre asociada a la distribución espacial y temporal de un contaminante en un medio o en el ambiente, y a las diferentes condiciones de exposición y respuesta de los individuos.

La dosis diaria efectiva (DDE_i) para cada medio de exposición se calculó a partir de la concentración en el medio "i" (C_i), la ingesta diaria en ese medio (ID_i), el factor de absorción (la relación entre el plomo que efectivamente ingresa al organismo y el que se elimina o sale sin absorberse) y el peso corporal del individuo (BW). La dosis diaria efectiva total (DDE_t) es la suma de los aportes por cada medio: agua, aire, alimento y suelo. Para definir un valor de alerta se corren simulaciones de DDE_t para una serie de concentraciones de plomo en suelo C_S , para cada grupo etario, y se selecciona la concentración para la cual no se espera superar la dosis diaria tolerable (TDI) para un alto porcentaje de la población etaria más sensible. Las ecuaciones y variables utilizadas para el cálculo se presentan en la Figura 2. Debido a que la ingesta está fuertemente correlacionada con la edad, y teniendo en cuenta que los niños se han identificado como una población especialmente sensible, se corrieron los modelos probabilísticos para 9 grupos poblacionales según edad: 0, 1, 2, 3, 4 5, 6, 7 a 19 y >20 años.

Con este valor de alerta se construyó una distribución normal ($C_{S,MAX}$) con media aritmética en dicho valor hallado y desviación típica de 15 mg/Kg, representativo de los errores aleatorios y sistemáticos



asociados a los procesos de muestreo y analíticos (Trelles, 2007). Con este valor se corre otra simulación para la población más sensible, de forma de estimar el porcentaje de población que se encuentra protegida cuando la concentración en suelo determinada analíticamente es igual al valor de alerta, o sea para el que no se espera superar la *TDI*.

Ingesta y dosis por cada vía de exposición:

$$DDE_i = C_i \times ID_i \times BW \times FA_i$$

DDE_i: Dosis Diaria Efectiva por la vía de exposición "i" ($\frac{mg_{Pb}}{d}$)

C_i: Concentración de plomo en el medio "i" ($\frac{mg_{Pb}}{Kg_i}$)

ID_i: Ingesta diaria por la vía de exposición "i" ($\frac{Kg_i}{d \cdot Kg_{BW}}$)

BW: Peso corporal (Kg_{BW})

FA_i: Factor de absorción de plomo por la vía de exposición "i" (adimensional)

Dosis diaria tolerable (condición de riesgo aceptable):

$$TDI \geq \sum DDE_i$$

TDI: Dosis Diaria Tolerable ($\frac{mg_{Pb}}{d}$)

Valor de alerta en suelo:

$$C_S \leq \frac{TDI - \sum DDE_i}{ID_S \times BW \times FA_S}$$

Figura 2: Ecuaciones utilizadas para el análisis de riesgo probabilístico. Basadas en los métodos de cálculo recomendados por: USEPA (2002), CCME (2006) y Ministry for the Environment (2011). (Gristo y Trelles, 2017)

Para el ajuste de las distribuciones de probabilidad y las simulaciones se utilizó el software @Risk © de la empresa Palisade, seleccionando tipo de muestreo Latin Hypercube, y propagando la variabilidad en 10000 iteraciones.

Diseño del protocolo

Para el diseño teórico del protocolo se selecciona un sitio presuntamente contaminado con Cr, y Pb (Curtiembre) y se aplica el protocolo definido. Los resultados experimentales del proceso de medida permiten obtener diferentes componentes de varianzas asociados a cada etapa (muestreo-pretratamiento de la muestra-análisis).

A partir de un modelo de costos definido en base a criterios de riesgo-beneficio y utilizando las varianzas obtenidas se optimiza para diferentes condiciones el número y tipo de muestras a extraer. La hipótesis nula es que el sitio se halla contaminado.

El modelo formulado es:

$$C_i = C_F + C_v \cdot p + (p_1 - p) \cdot (C_F + C_v \cdot p) \beta_2$$

$$p_1 = \min (C_F + C_v \cdot p + C_R \cdot \beta_1)$$

$$p_2 = \min (C_F + C_v \cdot p + (p_1 - p) \cdot (C_F + C_v \cdot p) \beta_2)$$

C_i: Costo total del estudio preliminar. Función a optimizar

C_F: Costos fijos del estudio



IX Congreso Nacional de AIDIS
Integrando Cuencas para el Desarrollo Sostenible



14 y 15 de setiembre 2017

Hotel Escuela Kolping

C_v : Costos variable proporcionales al número de muestreos p (muestreo y laboratorio)

C_R : Costos de remediación. Se asume remediación por apatito.

p_1 : Número de muestreos que minimizan las pérdidas por riesgo asociadas a la decisión equivocada de remediar el sitio cuando esto no es necesario: Etapa principal.

p_2 : Número de muestreos que minimizan las pérdidas por riesgo asociadas a la decisión equivocada de ampliar el estudio mediante más muestras: Etapa exploratoria

p : Número de réplicas de muestreo aleatorio, el parámetro a optimizar.

β_1 : Probabilidad de falsa aceptación de la hipótesis nula, Decisión: Remediar el terreno

β_2 : Probabilidad de falsa aceptación de la hipótesis nula, Decisión: Continuar el estudio

$$\beta = \Phi\left(Z_{1-\alpha} - \frac{C_s - \mu_1}{\sigma} \right)$$

Φ : Función de distribución normal

$Z_{1-\alpha}$: Fractil $1-\alpha$ de la variable normal estandarizada Z

α : Probabilidad de falso rechazo de la hipótesis nula, α : Se considera $\alpha=5\%$ lo cual presupone una cobertura adecuada para esta etapa del análisis, así queda definido $Z_{1-\alpha} = Z_{0.95} = 1,6449$

σ : Varianza poblacional. Se estima experimentalmente. Se estima a partir de las componentes sistemáticas y aleatorias de la varianza (incertidumbre) total

C_s : Nivel de acción.

μ_1 : Valor verdadero de la concentración del contaminante para el cual se optimiza el riesgo

μ_1 : Se considera de acuerdo a Environmental Protection Agency, 1996)

$$\mu_1 = 0.5 \cdot C_s \quad \text{Queda } \Delta = 0,5 \cdot C_s$$

RESULTADOS Y DISCUSION

Determinación del valor de alerta

Se realizó una búsqueda y recopilación de datos publicados para Uruguay para construir las distribuciones de probabilidad de concentración de plomo en aire, agua y alimentos. Por la ausencia de datos locales, los valores típicos de ingesta de agua, aire y suelo (para cada grupo poblacional), así como los factores de absorción oral y por inhalación, fueron tomados de referencias internacionales (USEPA, 2007) (CCME, 2006) (Ministry for the Environment, 2011). Se asumieron distribuciones de probabilidad triangulares para los factores de absorción y las ingestas diarias (agua, suelo, aire) considerando la amplitud de valores reportados. La distribución de concentración en aire se ajustó a los datos disponibles (Exponencial), así como la de concentración en agua (Log Normal), y la dosis diaria de alimento por peso a distribuciones recomendadas en literatura (Log Normal). A continuación se presenta un resumen para algunas variables.

A partir de una serie de concentraciones de plomo en suelo (constantes: 100, 125, 150, 200 y 400 mg/Kg) se corrió una simulación para encontrar la distribución de dosis diaria efectiva total $DDEt$, en cada grupo poblacional. De esta forma se puede seleccionar que porcentaje de algún tramo poblacional proteger y fijar en base a esto el valor de alerta. El resultado se expresó gráficamente como histogramas para cada concentración, tal como se exhibe en la Figura 3 para niños de un año.

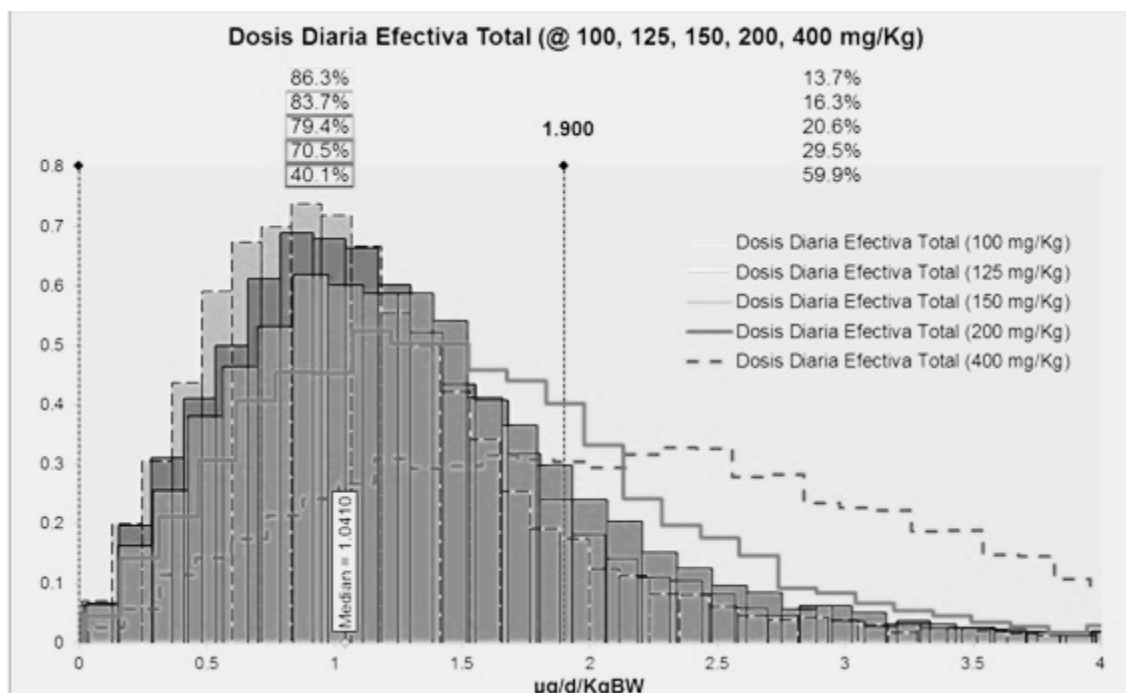


Figura 3: Resultado gráfico de la simulación para niños de 1 año: histogramas de distribución de dosis diaria efectiva de plomo para una serie de 5 concentraciones de plomo en suelo. (Gristo y Trelles, 2017

Como era esperable, a mayor concentración en suelo, la distribución de *DDEt* se corre hacia mayores valores. Se encontró que para esta serie de concentraciones, las mayores dosis esperadas corresponden a la población de niños de 1 año, siendo entonces el grupo poblacional más sensible, y el seleccionado para derivar el valor de alerta. Si tenemos en cuenta los resultados para niños de 1 año, y una dosis diaria tolerable de $1.9 \mu\text{g/d/Kg}_{\text{BW}}$ (Ministry for the Environment, 2011) se puede postular un valor de alerta igual a 150 mg/Kg . De los resultados de la simulación es claro que un valor de 400 mg/Kg , que se utiliza actualmente, resulta insuficiente para proteger a la mayoría de la población de esta edad. Las dosis debidas a elevadas concentraciones de plomo en agua o alimentos, o de ingestas anormales de suelo (hábito de pica o geofagia), o de pintura con alta concentración de plomo, o cuando los individuos desarrollan o están expuestos a prácticas o hábitos de riesgo con respecto al plomo, pueden por sí solas superar la dosis tolerable. En estos casos extremos las medidas de intervención deberían estar dirigidas en primer lugar a prevenir o mitigar el riesgo por esta vía excepcional de exposición.

Diseño del protocolo

Se planifica y ejecuta una experiencia que contempla un plan de muestreo de suelo superficial de diseño aleatorio estratificado de acuerdo a la Figura 4. A partir de esta experiencia que contempla muestreos en tres sitios contaminados diferentes y análisis en el laboratorio de réplicas en diferentes etapas del proceso analítico, se estiman los valores de la varianza poblacional para cada sitio. Para cada una de estas varianzas (que contemplan los errores aleatorios y sistemáticos) se correrá el modelo propuesto para diferentes hipótesis de riesgos. En la etapa principal el aumento de los costos de la caracterización (más muestras-réplicas) minimiza las probabilidades de falsos negativos (asumo que no se supera el nivel de acción cuando en realidad se supera). Lo anterior reduce los costos asociados a una intervención no prevista. La reducción de los costos de caracterización aumenta el riesgo de falsos negativos lo cual lleva implícito costos asociados a la salud humana y otros no mesurables.

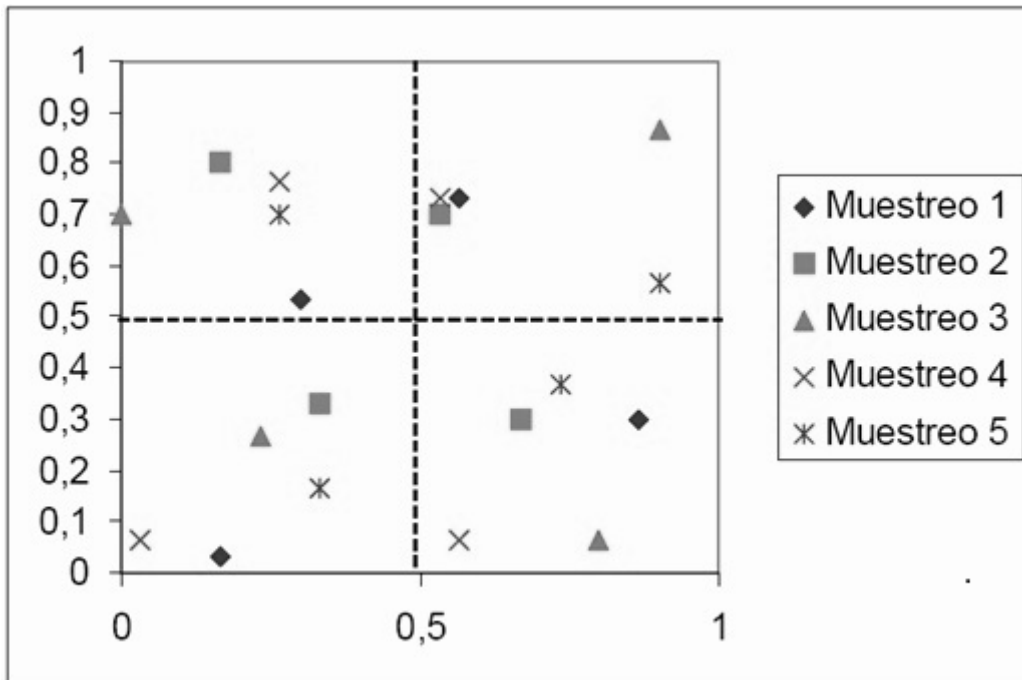


Figura 4 Diseño del plan de muestreo para 5 réplicas-Ejes A dimensional

Definiendo $f=S/C_s$ siendo S la desviación estándar del error aleatorio para las p muestras y Relación de costos $R= CR/C_v$ siendo CR los costos de remediación/mitigación y C_v los costos variables por muestra se obtienen comportamientos como los ilustrados por la Figura 5

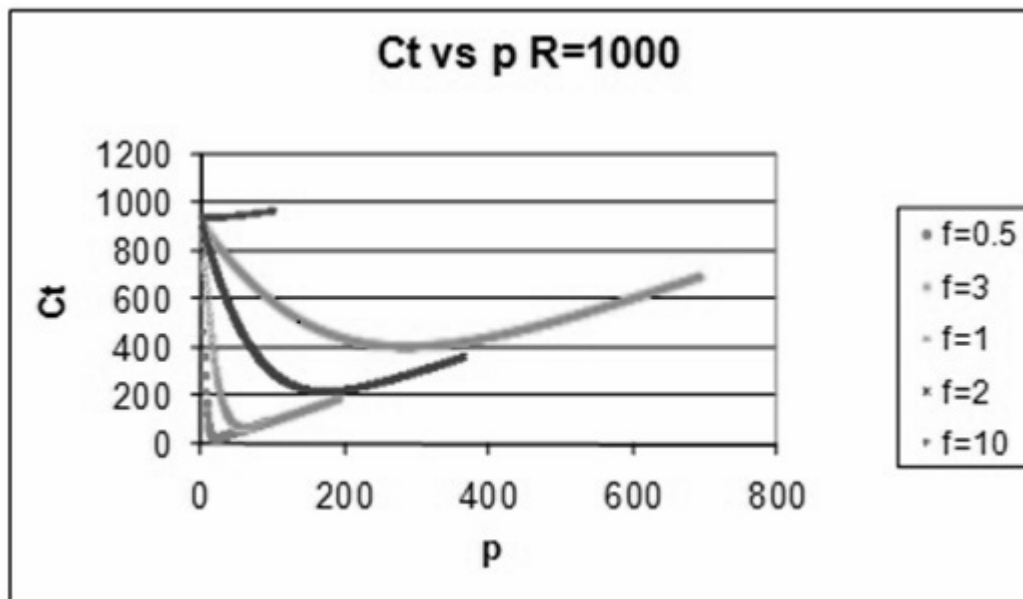


Figura 5. Curvas de optimización del costo para diferentes varianzas y valores de intervención



IX Congreso Nacional de AIDIS

Integrando Cuencas para el Desarrollo Sostenible



14 y 15 de setiembre 2017

Hotel Escuela Kolping

Para sitios con variabilidad similar cuanto menor es el valor de intervención se requieren más muestras para un riesgo dado (β) y costos fijos de remediación). En base al estudio del modelo se seleccionan para el diseño del protocolo un muestreo aleatorio estratificado y valores de $p_1=1$ para la etapa exploratoria y $p_1=3$ para la etapa definitiva (por cada unidad de muestreo).

CONCLUSIONES

- La aplicación del análisis de riesgo probabilístico con datos de exposición a plomo en Uruguay y estimaciones a partir de referencias internacionales permite arribar a valores de intervención para la contaminación del plomo en suelos del Uruguay.
- La concentración de plomo en aire constituye un aporte poco significativo para la mayoría de la población, mientras que el consumo de agua de red representa un aporte menor a la dosis diaria total de plomo.
- Se requiere mayor investigación para reducir la incertidumbre con respecto a la alimentación como vía de exposición al plomo
- Es viable implementar una metodología de análisis de riesgo probabilística para derivar valores de alerta aplicables al suelo y otros medios ambientales.
- Es viable desarrollar y validar un protocolo integrado para la evaluación de la contaminación superficial por Pb en suelos a partir de suelos autóctonos, tecnología disponible y difundida en nuestro país junto con criterios internacionales modernos en metrología química aplicada. Esta metodología puede ampliarse a otros contaminantes y medios ambientales.
- Los diferentes niveles de acción posibles conducen a diferentes estrategias. Menores límites de acción presuponen en todos los casos mayor inversión de recursos para un mismo riesgo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1-Burger, M. y otros, 2010. Plomo Salud y Ambiente. Experiencia en Uruguay. Montevideo: Organization Panamericana de la Salud.
- 2-CCME, 2006. A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines. Winnipeg (Manitoba): Canadian Council of Ministers of the Environment.
- 4-Gristo, P. y Trelles G., 2017. Derivación de valores de alerta de plomo en suelo combinando datos de Uruguay con modelos de exposición y métodos probabilísticos. Artículo presentado al VI Encuentro Regional de Ingeniería Química (no publicado).
- 5-Intendencia de Montevideo, 2012. Monitoreo de Metales Pesados en Suelos de Montevideo. Informe de actuaciones 2010 - 2011, Montevideo: s.n.
- 6-Ministry for the Environment, 2011. Methodology for Deriving Standards for Contaminants in Soil to Protect Human Health. Wellington: Ministry for the Environment.
- 7-Trelles, G., 2007. Desarrollo y validación de protocolos para la caracterización de la concentración superficial de contaminantes metálicos en suelos para distintos usos : en el marco de los conceptos de calidad de IUPAC-RSC. Montevideo: Facultad de Química, Universidad de la República Oriental del Uruguay.
- 8-USEPA, 2007. User's Guide for the Integrated Exposure Uptake Biokinetic Model for Lead in Children (IEUBK). North Syracuse (NY): United States Environmental Protection Agency