

Evaluación de la contaminación por DEHP en suelos de agricultura intensiva

Antonia Garrido Frenich

Universidad de Almería. Centro Andaluz para la Evaluación y el Seguimiento del Cambio Global (CAESCG)
agarrido@ual.es

INTRODUCCIÓN

El suelo es un medio complejo y sujeto a procesos de contaminación puntual y difusa, ligados entre otros, a las prácticas agrícolas. Un ejemplo singular de procesos de contaminación de suelos por actividades agrícolas se produce en el caso de cultivos bajo plástico. La agricultura intensiva conlleva la generación de riesgos potenciales de contaminación de diversa índole, derivados de: (i) uso de productos químicos para el control de malas hierbas, plagas, enfermedades y regulación del crecimiento; (ii) aplicación de fertilizantes que aportan cantidades importantes de nutrientes; (iii) riego con aguas residuales tratadas, y (iv) producción de materiales de desecho, principalmente de materiales plásticos procedentes de invernaderos o usados para cubrir el suelo tras procesos de desinfección, así como también de restos vegetales. Todo ello origina la introducción de una gran variedad de contaminantes en el suelo, como plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales o ésteres de ftalato¹. Éstos últimos han demostrado ser los contaminantes orgánicos más abundantes en suelos².

Los ftalatos son sustancias químicas usadas principalmente como plastificantes, otorgando flexibilidad a los plásticos, en especial al policloruro de vinilo (PVC), y otros materiales que se encuentran en muchos productos de consumo. Existe una gran preocupación pública sobre estos compuestos debido a su uso generalizado, sus posibles efectos sobre la salud humana y su presencia en el medioambiente, ya que al no estar químicamente unidos a los plásticos son fácilmente liberados al medio. Por esta razón, estos compuestos se consideran como contaminantes ambientales ubicuos. Existe una amplia variedad de ftalatos, entre ellos el éster ftálico más común, el di (2-etilhexil) ftalato (DEHP). Este compuesto puede ser liberado al medioambiente en cualquiera de las etapas de su ciclo de vida: producción, distribución, transformación, utilización, incineración y vertido. Estudios epidemiológicos y toxicológicos han demostrado que el DEHP es un disruptor endocrino³ presentando potenciales efectos cancerígenos, teratogénicos y mutagénicos⁴. Tanto la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (6 µg/L)⁵ como la Unión Europea (1,3 µg/L)⁶ han establecido límites máximos de DEHP en aguas de bebida y superficiales respectivamente.

Debido a sus características (baja solubilidad en agua, baja volatilidad y naturaleza altamente hidrofóbica), el DEHP se une fuertemente al suelo no siendo fácilmente lixiviable ni volátil, por lo que su persistencia depende de la degradación microbiológica. Diversos estudios han demostrado la presencia de DEHP en suelos agrícolas de diferentes países, como Dinamarca⁷, Reino Unido⁸, Holanda⁹ y España¹⁰, aunque la mayoría de trabajos han sido realizados en China¹¹⁻¹⁴. El objetivo de este estudio ha sido la evaluación de la presencia de DEHP en suelos de agricultura intensiva de la provincia de Almería. Los suelos muestreados se sitúan en invernaderos con más de 10 años, trabajando bajo modelos de producción tradicional intensiva con productos químicos, pero que al menos llevaban un año empleando prácticas de producción integrada.

MATERIAL Y MÉTODOS

A. MUESTRAS

Se analizaron 38 muestras de suelos agrícolas tomadas de invernaderos con una reciente implementación de prácticas de producción integrada y con unos 10-15 años de producción tradicional intensiva con productos químicos. El área muestreada cubre unos 400 km², en las poblaciones situadas en el poniente de la provincia de Almería como Adra, El Ejido, La Mojonera, Roquetas de Mar y Vícar.

B. TOMA DE MUESTRAS

En cada punto de muestreo se toman cinco submuestras (600 – 1000 g cada una) a una profundidad de uno 5-10 cm, tras eliminar la capa de arena superior. Las submuestras, tomadas con material de acero inoxidable, son almacenadas en botellas de vidrio topacio de 2,5 L de capacidad formando una muestra compuesta (3 – 5 kg). Las muestras son transportadas al laboratorio, refrigeradas a 4 °C, y seguidamente son sometidas a procesos de desecación, molienda y tamizado.

C. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento de extracción y determinación ha sido previamente descrito por Garrido Frenich et ál.¹⁵, y se describe brevemente a continuación. Se pesan 6 g de suelo y se mezclan con tierra de diatomeas en una celda de acero inoxidable y se extraen con una mezcla de acetona:

n-hexano (1:1, v/v) mediante extracción con fluidos presurizados usando un equipo ASE 100 (Dionex). Los extractos obtenidos se llevan a sequedad y se redisuelven en 1 mL de una mezcla metanol:agua (75:25, v/v). El análisis se realiza mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas, utilizando un cromatógrafo Alliance 2695 de Waters y un analizador ZQ 2000 de Waters-Micromass. Para la determinación de DEHP se utiliza una fase móvil en modo gradiente compuesta por metanol y agua e ionización mediante electrospray en modo positivo.

D. CONTROL DE CALIDAD DEL MÉTODO

Las actividades de control de calidad del método aplicadas cada día de análisis de muestras se basaban en el análisis de: (i) un blanco de reactivo, (ii) una muestra de suelo fortificada y (iii) una recta de calibrado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un aspecto muy importante en la determinación de DEHP es la existencia de falsos positivos debido a la presencia de este compuesto en el aire, disolventes y en material plástico que pueda entrar en contacto con las muestras. La contaminación puede ocurrir durante todo el proceso analítico, incluyendo la etapa de toma

de muestra. A fin de minimizarla es necesario el uso de materiales adecuados y disolventes de elevada calidad, además del análisis de blancos de reactivo (por triplicado). Si la concentración encontrada en el blanco es mayor que el límite de cuantificación del método es necesario restar dicho valor de la concentración encontrada en las muestras¹⁶.

Los parámetros característicos del método de análisis aplicado son los siguientes¹⁵: límite de detección 0,02 mg/kg; límite de cuantificación 0,05 mg/kg; veracidad a dos niveles de concentración, 98,2 % a 0,05 mg/kg y 99,8 % a 0,15 mg/kg; y precisión menor que el 10 %, tanto como repetibilidad y precisión intermedia, también a 0,05 mg/kg y 0,15 mg/kg.

Los resultados del análisis de muestras indican la presencia de DEHP en la mitad de los suelos analizados. En la tabla 1 se reúnen los valores de algunos parámetros básicos de dichos suelos. En general se trata de suelos franco-arcillosos con un bajo contenido en materia orgánica y nitrógeno y de pH alcalino. Asimismo en la tabla 1 se reúnen los valores de DEHP para las 19 muestras en las que se ha detectado, con valores que oscilan entre 1,0 y 62,9 mg/kg. Estos valores elevados pueden justificarse debido a que, como se ha indicado, el DEHP se une fuertemente al suelo y no es fácilmente lixiviable.

Tabla 1. Concentración (mg/kg) de DEHP encontradas en diferentes suelos agrícolas, así como algunos parámetros básicos de los mismos

Muestra	DEHP (mg/kg)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	MO (%)	N (%)	C/N	pH
A1	59,4	38,54	30,81	30,65	0,89	0,08	6,58	8,58
A2	14,7	28,90	40,73	30,36	0,65	0,06	6,08	8,45
A3	9,3	52,56	19,12	28,32	0,89	0,06	8,85	8,42
B1	20,7	23,22	38,04	38,74	1,04	0,09	6,75	8,25
E1	18,2	45,72	28,37	25,91	0,87	0,06	8,85	8,72
E2	9,5	28,93	32,99	38,08	1,05	0,09	6,74	8,53
E3	1,0	14,16	43,46	42,39	1,19	0,08	8,16	8,83
E4	4,0	47,94	29,46	22,60	0,79	0,04	12,28	8,49
E5	4,5	10,71	42,90	46,39	0,96	0,08	7,01	8,73
E6	12,7	48,38	26,43	25,19	1,46	0,07	11,95	8,42
E7	12,0	10,71	42,90	46,39	0,96	0,08	7,01	8,73
E8	17,3	41,01	26,91	32,08	1,37	0,10	7,71	8,51
MA1	62,9	74,52	8,00	17,49	1,62	0,15	6,43	8,15
MO1	1,8	51,42	27,10	21,48	1,00	0,07	8,59	8,68
R1	1,6	29,64	33,13	37,23	1,38	0,10	8,33	8,40
R2	40,4	43,17	19,34	37,49	1,18	0,09	7,20	8,23
R3	11,0	27,90	31,14	40,96	1,14	0,08	8,02	8,73
R4	28,2	44,16	26,86	28,98	1,24	0,06	11,74	8,81
R5	12,2	26,15	44,38	29,47	1,10	0,07	9,64	8,65

MO: materia orgánica; N: nitrógeno; C/N: relación carbono nitrógeno

En relación a la bibliografía revisada, a pesar de que no hay muchos estudios en suelos agrícolas con excepción de los realizados en China, puede observarse que no hay una relación directa entre el tipo de producción y la concentración de DEHP. La concentración más alta (149,0 mg/kg)¹³ se encuentra en un suelo de producción extensiva en China. El valor máximo de DEHP (62,9 mg/kg)¹⁰ encontrado en este estudio en un suelo de producción intensiva es similar al encontrado (57,4 mg/kg)¹⁴ en suelos con prácticas de producción extensiva.

En resumen, las concentraciones de DEHP en suelos pueden estar influenciadas por deposición atmosférica, pero sobre todo por las prácticas agrícolas utilizadas. Entre estas prácticas podemos mencionar diversas fuentes tal como las aguas de riego, sobre todo si se usan aguas residuales tratadas, la aplicación de lodos de depuradora como enmienda orgánica en el suelo y el uso de fertilizantes. Sin embargo una de las principales fuentes de contaminación por ftalatos en suelos deriva del uso de cubiertas de plástico que cubren el suelo bien en los primeros estadios de crecimiento de los cultivos, muy utilizados en China, o bien usados tras procesos de desinfección del suelo.

CONCLUSIONES

1. DEHP ha sido detectado en el 50 % de las muestras de suelos analizadas.
2. Los valores de concentración encontrados en general son inferiores a 10 mg/kg, con algunas excepciones, detectándose valores superiores de hasta 63 mg/kg.
3. Se requieren estudios adicionales en España sobre la presencia de DEHP en un mayor número de muestras de suelos, incluyendo sistemas de producción intensiva y extensiva. Además es necesario evaluar la absorción de DEHP por la planta, su potencial transferencia a los frutos, y los posibles riesgos asociados para la salud humana.

REFERENCIAS

1. Niu L, Xu Y, Xu C, et al. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks. *Environmental Pollution* 2014; 195:16-23.
2. Cai QY, Mo CH, Wu QT, et al. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: a review. *Sci. Total Environ.* 2008; 389:209-24.
3. Gómez-Hens A, Aguilar-Caballeros MP. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. *Trends Anal. Chem.* 2003; 22:847-57.

4. JunWang J, Chen G, Christie P, et al. Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses. *Sci. Total Environ.* 2015; 523:129-37.
5. Lista de contaminantes del agua de la EPA. [consulta 27 de abril de 2015] Disponible en: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#Organic>.
6. Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de la Unión Europea* L 226/1: L 226/17.
7. VilKelsøe J, THomsen M, Carlsen L. Phthalates and nonilfenoles in profiles of differently dressed soils. *Sci. Total Environ.* 2002; 296:105-16.
8. Gibson R, Wang MJ, Padget E, Beck AJ. Analysis of 4-nonilphenol, phthalates and polychlorinated byphenils in soils and biosolids. *Chemosphere.* 2005; 61:1336-44.
9. Peijnenburg WJGM, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 2006; 63:204-15.
10. Plaza-Bolaños P, Padilla Sánchez JA, Garrido Frenich A, et al. Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. *J. Environ. Monit.* 2012; 14:1182-9.
11. Wang J, Chen G, Christie P, et al. Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses. *Sci. Total Environ.* 2015;523:129-37.
12. Chai C, Cheng HZ, Ge W, et al. Phthalic acid esters in soils from vegetable greenhouses in Shandong Peninsula, East China. *PLoS One* 2014; 9:1-9. [citado 8 de junio de 2015] Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0095701>.
13. Guo DM, Wu Y. Determination of phthalic acid esters of soil in south of Xinjiang cotton fields. *Arid Environ. Monit.* 2011; 25:76-9.
14. Li M, Cai, QY Zeng QY, Lu XH. Occurrence of phthalic acid esters in soils and vegetables from green food and organic vegetable fields. *J. Anhui Agric. Sci.* 2010; 38:10189-91.
15. Garrido-Frenich A, Barco-Bonilla MN, López-Martínez JC, et al. Determination of di-(2-ethylhexyl)phthalate in environmental samples by liquid chromatography coupled with mass spectrometry *J. Sep. Sci.* 2009; 32:1383-9.
16. Net S, Delmont A, Sempéré R, et al. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): A review. *Sci. Total Environ.* 2015; 515-516:162-80.