

ARSENICO EN AGUA DE BEBIDA

Sergio Emilio Roshdestwensky, Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Nordeste. Resistencia-Chaco, Argentina. Email:

sergiorosh@gmail.com

Juan José Corace, Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Nordeste. Resistencia – Chaco, Argentina

Sonia Pilar, Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Nordeste. Resistencia – Chaco, Argentina

Laura Noguera, Administración Provincial del Agua, Chaco.

Alejandro Ocampo, Administración Provincial del Agua, Chaco.

Miguel Ángel Moyano, Administración Provincial del Agua, Chaco.

Resumen— El principal problema ambiental generado por el arsénico está dado por el denominado hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), producido por el consumo directo e indirecto de aguas con altas concentraciones durante un tiempo prolongado [1]. Este trabajo se desarrolla como parte de los estudios básicos para la adecuación de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de agua en el Chaco y Santiago del Estero. En la primera etapa se hicieron 130 muestreos de agua de fuentes y servicios en distintas localidades de estas jurisdicciones. Los análisis se realizaron por Espectrometría de Absorción Atómica en el Laboratorio de Química de la UNNE, según metodología estandarizada (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater) [2] y por el método de Espectrofotometría UV-visible con dietilditiocarbamato de plata -SDDC- en los laboratorios de APA-Chaco y DiOSSE-Santiago del Estero (en estos casos, las muestras correspondientes a cada territorio). Además de las determinaciones de arsénico (que arrojaron valores entre 3 y 250 $\mu\text{g/l}$) se analizaron otros elementos que pueden estar asociados geoquímicamente al arsénico y/o resultar de interés en la siguiente etapa de estudios. A partir de este trabajo se podrán tener indicadores que permitan establecer políticas públicas para mejorar la salud y calidad de vida de las poblaciones emergentes de la sociedad.

Palabras clave— *Hidroarsenicismo, Salud, Medio Ambiente, Arsénico, Agua.*

1. Introducción

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en nuestro planeta. Existe información acerca de su presencia en el agua subterránea en diferentes regiones, que ha sido relacionada principalmente a su origen natural, asociado con la presencia de este elemento en ambientes geológicos diferentes: formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias [3, 4]

El arsénico se encuentra en el ambiente en forma natural y su abundancia en la corteza terrestre es de 1,8 mg/kg-1, con 1 mg/kg-1 para la corteza terrestre continental [5]. Asimismo,

se lo encuentra también en forma apreciable como producto de la actividad industrial y antropogénica [6] El arsénico se encuentra en aguas naturales en muy bajas concentraciones, pero también es muy variable. Algunos valores, encontrados en distintos tipos de aguas y diferentes partes del mundo, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de agua en distintos lugares

Lugar	Tipo de agua	Concentración (µg/l)*
En el mundo	Subterránea	Normalmente < 10 (existen valores puntuales naturales > 50.000) **
Calcuta, India	c/influencia de Planta de pesticidas	50-23.800
Bangladesh	Agua de pozo	<10 - > 1000
China	Agua de pozo	0,03-1,41
En la tierra	Agua de mar	1-8
Cordoba (Argentina)	Agua subterránea	100-3800

* Mandal y Suzuki, 2002; **Fernández Turiel et al., 2005.

Fuente: Mandal y Suzuki, 2002; Fernandez Turiel et al., 2005

La región afectada en la República Argentina es una de las más extensas del mundo, y comprende las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Chaco, Tucumán, Catamarca, Salta, Jujuy, San Juan, Mendoza, La Rioja, Formosa y Chubut, entre otras. El rango de concentración hallado en la literatura va desde poco menos de 1 µg/l a 14000 µg/l [4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15].

En aguas superficiales los niveles de As informados por distintos autores son, en general, menores que los reportados en agua subterránea. En ríos y lagos, el valor promedio de concentración de As informado en la literatura en general es inferior a 0.8 µg/l, aunque puede variar dependiendo de factores como: recarga (superficial y subterránea), drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales [4]. En la Cuenca del Plata (ríos Uruguay, Iguazú, Paraná y de la Plata) la concentración de As informada está entre 10 y 17 µg/l [16]. Las concentraciones elevadas de As en agua de ríos son poco frecuentes y en general se restringen a algunas cuencas endorreicas.

En Argentina el principal problema de salud pública producido por la ingesta de dosis elevadas de As durante largos períodos de tiempo es el Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE).

El HACRE está asociado a varios efectos crónicos, entre ellos alteraciones de la piel tales como melanosis, queratosis y cáncer de piel; entre otros efectos del arsénico sobre la salud humana también se ha descripto su relación con la aparición de cáncer de vejiga, riñón y pulmón; patologías vasculares de las extremidades inferiores, diabetes, hipertensión arterial y trastornos reproductivos [1]. El tiempo que tarda en manifestarse el HACRE es variable: la sensibilidad de los individuos está relacionada con el estado de salud de la persona, su situación nutricional, factores genéticos, insolación, ingesta diaria, la concentración de As en el agua de consumo, el tiempo de exposición [17 y 18] y otros múltiples factores. Generalmente transcurren varios años hasta la aparición de los signos clínicos.

Existen otros elementos que pueden estar asociados geoquímicamente al arsénico, como es el caso del Fluor o el Selenio.

El flúor (F) que ingerimos procede de la dieta, estando presentes en las aguas de bebida y también en los alimentos en pequeñas cantidades. El flúor puede catalogarse como un

elemento esencial, desde el punto de vista de la nutrición humana, ya que es un oligoelemento imprescindible para la formación de huesos y dientes; pero su exceso ocasiona desde manifestaciones estéticas (dientes “manchados”) hasta serios problemas en la salud: fluorosis ósea a invalidante.

La toxicidad aguda se produce por consumo accidental, la cual puede llevar al individuo a la muerte. Las intoxicaciones crónicas, provocadas por la absorción repetida de pequeñas dosis de derivados fluorados, se conocen con el nombre de fluorosis y se refieren en general al consumo de aguas relativamente ricas en flúor.

Los fluoruros están normalmente presentes en las aguas naturales, en especial subterráneas en las que son comunes contenidos del orden de 1,5 mg/l o más.

Es frecuente caracterizar grandes zonas territoriales en que las aguas subterráneas pueden aparecer con cantidades relativamente elevadas de flúor. Éstas, que generalmente son explotadas para satisfacer las necesidades para el consumo humano, presentan el enorme riesgo que al ser ingeridas en forma continua y por largos períodos resultan perjudiciales para la salud [19]. En Argentina, la mayor parte del agua extraída del subsuelo proviene de sedimentos finos de origen eólico, producto de la orogenia andina, ricos en vidrios volcánicos y responsables de los elevados contenidos en arsénico y flúor entre otros elementos. De hecho, en Argentina, hay una amplia franja poblacional susceptible a enfermedades de este origen hídrico.

Los excesos de F deben abatirse con apropiados sistemas de tratamiento, mientras que deben agregarse sales de flúor cuando el agua de suministro tiene naturalmente bajos tenores. Las concentraciones recomendables son variables en función de las temperaturas mínimas medias, medias y máximas medias anuales del lugar.

El selenio (Se) es un micronutriente esencial de gran importancia para los seres humanos, sobresaliendo su potente acción antioxidante y su capacidad para regular el mecanismo de la glándula tiroides. Las fuentes principales de Se son los alimentos y en algunos casos el agua. Las deficiencias en la ingestión de Se pueden ocasionar diversos problemas, principalmente cardíacos y musculares. La exposición prolongada a dosis altas de Se (mayor de 900 $\mu\text{g/d}$), puede producir selenosis, cuyos síntomas principales son caída del cabello, fragilidad de las uñas, olor gálico del aliento, elevada prevalencia de caries y problemas neurológicos [20].

Este trabajo se desarrolla como parte de los estudios básicos para la adecuación de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de agua, en el marco de un proyecto de “hidroarsenicismo y saneamiento básico” de alcance federal, que en su momento se impulsara desde la Secretaría de Políticas Sanitarias, Regulación e Institutos y de la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación en conjunto con el Consejo Hídrico Federal-COHIFE, que actualmente ha empezado a instrumentarse por parte de algunas provincias.

Los objetivos de este trabajo son:

1. Correlacionar el As entre la determinación realizada por laboratorios de APA - Chaco y DiOSSE - Santiago del Estero (SDDC), con el Laboratorio de Química de la UNNE (EAA - GH)
2. Encontrar una constante de correlación entre estas dos metodologías.
3. Correlacionar el As con los otros elementos como ser: Fluor y Selenio.

2. Materiales y Métodos

El área comprendida por este estudio corresponde a las Provincias de Chaco y Santiago del Estero, que se encuentra indicada en la Figura 1 (Chaco se encuentra sombreado en color rosa y Santiago del Estero sombreado en celeste). Las muestras corresponden a agua de red u agua disponible para consumo en las distintas localidades. Las muestras se recolectaron en envases plásticos, refrigerándolas a 4°C. Para la determinación de As, las muestras fueron acidificadas con HNO₃. En todos los casos, se midió in situ, la temperatura y el pH, con un pHmetro de campo y la conductividad específica con un conductímetro de campo. Las muestras se realizaron por duplicado y se enviaron al Laboratorio de Química de la UNNE y a los laboratorios de APA-Chaco o DiOSSE-Santiago del Estero (en estos casos, las muestras correspondientes a cada territorio).



Figura 1. Ubicación de las provincias donde se realizaron los muestreos - Chaco y Santiago del Estero

En el Laboratorio de la UNNE se determinó As y Se por Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros, según metodología estandarizada (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater). Las determinaciones se realizaron por duplicado con un error relativo menor al 1%.

Para la cuantificación de As y Se en aguas se emplea la espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruros. Esta técnica de atomización se basa en la propiedad de elementos como As y Se de formar hidruros volátiles por reacción del metal con el agente reductor borohidruro de sodio NaBH₄, el cual lo convierte en hidruro gaseoso que es transportado por una corriente de gas inerte hacia el mechero o una celda calentada eléctricamente donde se descompone, liberando el analito de interés. Aquí, el haz de luz atraviesa los átomos y la disminución en su intensidad es función directa de la población del analito en la muestra. Esta técnica de atomización produce 500 - 1 000 veces más sensibilidad que la clásica técnica de llama [2]. En los laboratorios de APA-Chaco o DiOSSE-Santiago del Estero se determinó As por el método de Espectrofotometría UV-visible con dietilditiocarbamato de plata -SDDC- y F por el método de 4500 FD SFADNS.

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 2 se pueden observar los valores promedio, máximos y mínimos de los parámetros analizados por cada uno de los laboratorios en cuestión.

Tabla 2. Valores Promedios, Máximos y Mínimos de As, F y Se en los Laboratorios de la UNNE, APA y DiOSSE

Analito	Laboratorio	Promedio	Máximo	Mínimo
ARSÉNICO As (ug/l)	APA	28,1	250,0	2,0
ARSÉNICO As (ug/l)	UNNE	24,84	97,6	2,0
ARSÉNICO As (ug/l)	DiOSSE	28,47	98,0	5,0
FLUOR F (ug/l)	APA	354,44	2180,0	0,0
FLUOR F (ug/l)	DiOSSE	1483,84	6020,0	61,0
SELENIO Se (ug/l)	UNNE	99,08	954,0	2,2

Fuente: Elaboración propia

3.1 Aplicación de ANOVA para la Determinación de As entre UNNE y APA-Chaco o DiOSSE-Santiago del Estero

En el Figura 2 y Figura 3, se representó en un gráfico de dispersión el contenido de As determinado por EAA – GH contra el contenido de As determinado por SDDC en los laboratorios de APA-Chaco y DiOSSE-Santiago del Estero, respectivamente.

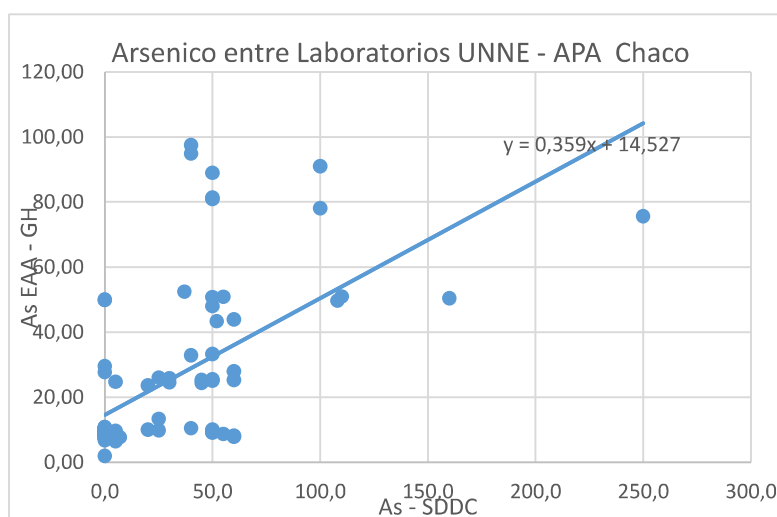


Figura 2. Gráfico de dispersión entre el Laboratorio de Química de la UNNE y el Laboratorio de APA-Chaco - Fuente: Elaboración propia

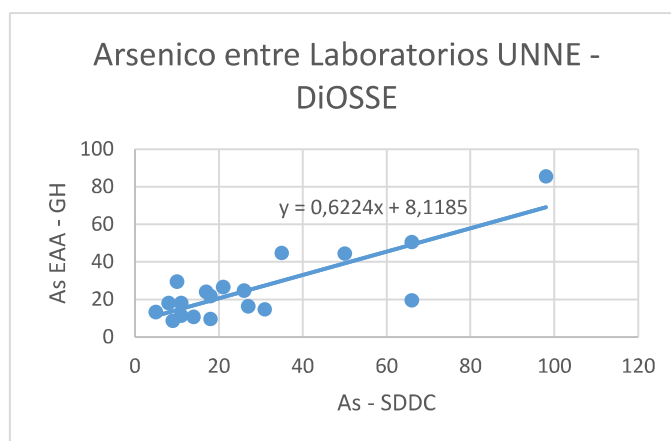


Figura 3. Gráfico de dispersión entre el Laboratorio de Química de la UNNE y el Laboratorio de DiOSSE-Santiago del Estero - Fuente: Elaboración propia

Se realizó el análisis estadístico a través un ANOVA SIMPLE (con un $\alpha = 0,05$) de ambas metodologías para la determinación de As (EAA – GH y SDDC) entre los laboratorios. De esta análisis surgen la Tabla 3 y la Tabla 4, con los resultados del Análisis de Varianza.

El resultado del ANOVA (Análisis de varianza) indica el valor estadístico de la F. En este caso el valor de la F entre UNNE y APA-Chaco es 0,4597. Para saber si estos resultados son significativos (o sea, si la probabilidad P tiene un valor menor a 0,05), el valor de la F calculado necesita ser al menos 3,897 (o sea, el valor crítico de la F). Entonces, como el valor de "F" calculado es de 0,4597, es menor que el valor crítico de la F (3,897), se evidencian que no existen diferencias significativas.

De igual manera, si se analiza el valor de F entre UNNE y DiOSSE-Santiago del Estero, se aprecia que el F calculado (0,1352) es menor que el valor de F crítico (4,1131), por lo que no existen diferencias significativas.

De este análisis se refleja que no existe una diferencia estadísticamente significativa de los resultados obtenidos por los laboratorios empleando las distintas metodologías.

Tabla 3. Análisis de Varianza entre el Laboratorio de Química de la UNNE y el Laboratorio de APA-Chaco

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	85	2388	28,095	1642,91
Columna 2	85	2092,1	24,61	597,52

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	de Grados libertad	Promedio de los cuadrados	de los F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	515,04	1	515,04	0,459	0,4986	3,897
Dentro de los grupos	188197,06	168	1120,22			
Total	188712,10	169				

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4. Análisis de Varianza entre el Laboratorio de Química de la UNNE y el Laboratorio de DiOSSE-Santiago del Estero

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	19	541	28,4736842	616,040936
Columna 2	19	490,98	25,8410526	357,340232

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	de Grados libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	65,84	1	65,84	0,1352	0,7151	4,1131
Dentro de los grupos	17520,86	36	486,69			
Total	17586,70	37				

Fuente: Elaboración propia

3.2 Aplicación de ANOVA para la Determinación de As en la UNNE y para la Determinación de F en APA-Chaco o DiOSSE-Santiago del Estero

Se realizó el análisis estadístico a través un ANOVA DOBLE (con un $\alpha = 0,05$) de la determinación de As por la metodología EAA – GH en la UNNE y la determinación de F por la metodología 4500 FD SFADNS en los laboratorios de APA-Chaco y DiOSSE-Santiago del Estero. De esta análisis surgen la Tabla 5, con los resultados del Análisis de Varianza.

El valor de F calculado es menor que el valor crítico, por lo cual se evidencia que no existen diferencias significativas.

De este análisis se refleja que no existe una diferencia estadísticamente significativa de los resultados obtenidos por los laboratorios empleando las distintas metodologías. Sin embargo, no se ha podido establecer una correlación entre el As y el F.

Tabla 5. Análisis de Varianza entre la determinación de As del Laboratorio de Química de la UNNE y la determinación de F del Laboratorio de APA-Chaco y Laboratorio de DiOSSE-Santiago del Estero

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	de Grados libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Filas	24048239,4	84	286288,56	0,994	0,5101	1,434
Columnas	1124779,28	1	1124779,28	3,906	0,0513	3,954
Error	24182637,2	84	287888,538			
Total	49355655,9	169				

Fuente: Elaboración propia

3.3 Aplicación de ANOVA para la Determinación de As en la UNNE y para la Determinación de Se en la UNNE

Se realizó el análisis estadístico a través un ANOVA DOBLE (con un $\alpha = 0,05$) de la determinación de As por la metodología EAA – GH en la UNNE y la determinación de Se por la metodología EAA – GH en la UNNE. De esta análisis surgen la Tabla 6, con los resultados del Análisis de Varianza.

El valor de F calculado es mayor que el valor crítico, por lo cual se evidencia que existen diferencias significativas.

De este análisis se refleja que existe una diferencia estadísticamente significativa de los resultados obtenidos. Al igual que en el caso del F, no se ha podido establecer una correlación con los datos obtenidos.

Tabla 6. Análisis de Varianza entre As y Se en el Laboratorio de Química de la UNNE

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	de Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Filas	1405795,63	84	16735,66	0,9367	0,6173	1,4347
Columnas	235700,15	1	235700,15	13,193	0,0004	3,9545
Error	1500702,18	84	17865,502			
Total	3142197,97	169				

4. Conclusiones y recomendaciones

Se aplicó la metodología ANOVA a los resultados de las muestras analizadas en los diferentes laboratorios y con distintas metodologías. Si bien existen variaciones en el contenido de As entre ambas metodologías para las distintas muestras analizadas, del análisis estadístico realizado comparando las determinaciones entre el Laboratorio de Química de la UNNE y los laboratorios de APA-Chaco o DiOSSE-Santiago del Estero, surge que no hay variación estadísticamente significativa en los resultados obtenidos.

Los valores promedios de Arsénico para los tres laboratorios tienen un valor de 25 µg/l, con valores entre 2 y 250 µg/l.

Con respecto a la relación entre el As y los otros elementos, en el caso del F se evidenció que no existen diferencias significativas mientras que en el Se sí se detectó que existían diferencias estadísticamente significativas. Con los datos disponibles aún no se puede establecer una correlación que permita asociar el F o el Se con As.

Con respecto a los niveles de Arsénico en las distintas muestras analizadas que corresponden a diferentes municipios, localidades y distritos provinciales, es preocupante la situación en aquellos que superan los 50 µg/L, ya que están por encima de la norma y habría que ejercer medidas correctivas y brindar una fuente de agua potable alternativa. Sobre esta temática se continúa trabajando para establecer un mapa que evidencie los niveles de arsénico en toda la provincia y acercar esta información a los organismos correspondientes para que apliquen acciones y medidas para lograr que la población tenga acceso a agua potable segura.

5. Referencias

- [1] UN (United Nations). *Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water*. UN, Geneva: 390 p. 2001
- [2] APHA (American Public Health Association). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22 ed. USA: 3-10 a 3-11, 3-34 a 3-39, 3-89 y 3-91, métodos 3030 F, 3114 B y C y 3500-Se A, 874 p; Washington DC. 1993

- [3] BOYLE D, TURNER R & HALL G. (1998) *Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia*. Environmental Geochemistry and Health, 20: 199-212
- [4] SMEDLEY P & KINNINBURGH D. (2002) *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry, 17: 517-568
- [5] TAYLOR S.R., MCLENNAN S.M., (1985) *The continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, London.
- [6] MANDAL B.K., SUZUKI K.T. (2002) *Arsenic round the world: a review*, Talanta, 58, 201-235.
- [7] NICOLLI H, SMEDLEY P & TULIO J. (1997) *Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As, Se y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa*. Actas Congreso Internacional de Aguas, Buenos Aires, Argentina, III:40
- [8] NICOLLI H, SURIANO J, GOMEZ PERAL M, FERPOZZI L & BALEANI O. (1989) *Groundwater Contamination with Arsenic and other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina*. Environmental Geology Water Science, 14 (1): 3-16
- [9] PINEDO M & ZIGARÁN A. (1998) *Hidroarsenicismo en la Provincia de Córdoba, Actualización del mapa de Riesgo e Incidencia*. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Lima, Perú. www.bvsde.paho.org/bvsaidis/impactos/peru/argsam024.pdf
- [10] CABRERA A, BLARASIN M & VILLALBA G. (2001) *Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Argentine pampean plain*. Journal of Environmental Hydrology, 9: 6-12
- [11] FARÍAS SS, CASA V, VÁZQUEZ C, FERPOZZI L, PUCCI G & COHEN I. (2003) *Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain*. The Science of the Total Environment, 309: 187-199
- [12] GONZÁLEZ D, FERRÚA N, CID J, SANSONE G & JIMÉNEZ I. (2003) *Arsénico en aguas de San Luis (Argentina)*. Uso de un equipo alternativo Al De Gutzeit modificado. Acta Toxicológica Argentina, 11 (1): 3-6
- [13] PÉREZ CARRERA A, MOSCUZZA C & FERNÁNDEZ CIRELLI A. (2008) *Transfer of arsenic from contaminated dairy cattle drinking water to milk (Córdoba, Argentina)*. P 419-424 En: Bundschuh J, Armienta MA, Bhattacharya P, Matschullat J & Mukherjee AB (eds.) Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. Arsenic in the environment. Taylor & Francis/Balkema. Leiden, The Netherlands: 782 p
- [14] BUNDSCHUH J, NICOLLI H, BLANCO M DEL C, BLARASIN M, FARÍAS S CUMBAL L, PÉREZ CARRERA A, FERNÁNDEZ CIRELLI A, CORNEJO L, GUEREQUIZ R, GARCIA ME, QUINTANILLA J, DESCHAMPS, E, VIOLA Z & CASTRO DE ESPARZA ML. (2008) *Distribución de arsénico en la región Sudamericana*. Cap 7: 137-185 En: Bundschuh J, Pérez Carrera A & Litter M (eds) Distribución de arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana. Publicación CYTED: 230 p
- [15] BHATTACHARYA P, CLAESSEON M, BUNDSCHUH J, SRACEK O, FAGERBERG J, JACKS G, MARTIN R, STORNILO A & THIR JM. (2006) *Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina*. Science of the Total Environment, 358: 97– 120