

EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSENICO EN AGUAS NATURALES EN EL ESTRATO SOMERO Y EN EL PROFUNDO EN LA PROVINCIA DE CHACO

S. Roshdestwensky¹, J. Corace¹., S. Pilar¹, J. Forte¹

Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional del Nordeste.

Av. Las Heras 727 - 3500, Resistencia – Chaco, Argentina

Tel: 0362 – 154716308 e-mail: sergiorosh@gmail.com

Recibido 31/07/17, aceptado 30/08/17

RESUMEN: En general la principal vía de ingreso del arsénico al organismo es la digestiva, principalmente por el agua. El consumo sostenido y prolongado de aguas con tenores apreciables de As provoca importantes enfermedades. En este trabajo se identificara los niveles de As naturales en la Provincia del Chaco. Metodológicamente, en la primera etapa se realizó el relevamiento de la información disponible en el Chaco de los entes oficiales. Posteriormente, se acudió a realizar 200 muestreos de agua de fuentes y servicios en las distintas localidades del territorio del Chaco. De este análisis, se aprecia que en las aguas subterráneas predominan las siguientes categorías $50\mu\text{g/l} < [\text{As}] \leq 100\mu\text{g/l}$ y $[\text{As}] > 100\mu\text{g/l}$. Además, el tramo de $[\text{As}] \leq 50\mu\text{g/l}$ en aguas naturales es utilizable para la identificación de áreas focales para la evaluación epidemiológica. Por otra parte, conforme nos adentramos hacia el W provincial crece la escasez de agua y el contenido de arsénico de la misma.

Palabras clave: agua, arsénico, salud, hidroarsenicismo, estratificación.

INTRODUCCION

Es conocido que la exposición humana al arsénico ambiental puede ocurrir a través del aire, de los alimentos o el agua que consumimos.

La inhalación o la ingesta de altas dosis de As en el tiempo producen importantes efectos carcinogénigos y no carcinogénicos.

En la población no ocupacionalmente expuesta, en general la principal vía de ingreso del arsénico al organismo es la digestiva, a través del agua y de los alimentos, en especial de la primera.

El consumo de agua con medianas o altas concentraciones de As durante largos períodos se asocia a distintas afecciones de la salud, una de las cuales ha sido denominada Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) caracterizada por presentar lesiones en piel y alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas, que se pueden manifestar a lo largo de un periodo variable.

El hidroarsenicismo crónico es una enfermedad de larga evolución provocada por el consumo sostenido y prolongado de aguas con tenores apreciables de As, características estas existentes en amplias áreas de nuestro país y que ponen en riesgo a las comunidades de padecer enfermedades cardiovasculares, dermatológicas y oncológicas.

La Agencia Internacional de Investigación de Cáncer (IARC, 2012), evaluando evidencias epidemiológicas provenientes de estudios de Taiwán (valores frecuentes de As en al agua de 400 a 800 ug/l), India, Norte de Chile, Córdoba (Argentina) y Bangladesh (aguas de hasta 500 o 1000 ug/l), concluye que existe evidencia para confirmar la asociación entre la exposición a As a través del consumo de agua de bebida y el cáncer de pulmón, vejiga y piel. También enuncia que la evidencia es aún limitada para la asociación entre la exposición a As por agua de bebida y cáncer de hígado, riñón

y próstata. (Hopenhayn-Rich et al, 1996 y1998; Kurtio, 1999; Lewis et al., 1999; Bates et al, 2007 y 2004; Marshal et al, 2007).

Pero no hay dudas de que la exposición a altas dosis de arsénico durante tiempo prolongado ocasiona a largo plazo problemas en la salud. Existen efectos adversos en la salud asociados a altas concentraciones de As: el riesgo estadístico para la salud, sin dudas aumenta con la exposición prolongada a valores superiores a los 50 µg/l de As en el agua, aunque existen diferencias individuales en función a ciertas variables protectoras (por ej. capacidad de metilación de arsénico) y modificadoras de efecto (por ej.: alto o bajo consumo de proteínas) u otras.

En realidad, el efecto sobre la salud dependería de la dosis o concentración, del lapso y condiciones de exposición y de la sensibilidad de las personas, entre otros múltiples factores.

Parte de la bibliografía muestra que la sensibilidad de las personas al arsénico se relaciona también con factores individuales o poblacionales asociados a la genética, capacidad de biotransformación, el estado general de salud (hipertensión, diabetes, etc.), el sexo, los hábitos (actividad física, tabaquismo, dieta diaria, etc.).

Existen además muchas y disímiles condiciones de exposición externas al individuo, que también podrían incidir sobre la mayor o menor “vulnerabilidad” de éste, tales como los relacionados a la insolación, la presencia en el agua de otros elementos químicos, etc.

En lo que respecta a la magnitud del riesgo a bajas concentraciones de As, no existiría en el mundo certidumbre científica universal incuestionable al respecto.

No se tiene certeza absoluta de la magnitud de efectos en lo que respecta a la concentración de As \leq 50 µg/l. Por esto, a concentraciones menores de 50 µg/l de As en agua de consumo, existe todavía controversia acerca de la magnitud de riesgo para la salud, el que para algunos investigadores podría estar subestimado y para otros sobreestimado.

Ante el precedente marco conceptual específico, en el contexto normativo y sanitario del país y dadas las particularidades concretas de la región (naturales, demográficas, socioeconómicas, financieras, de cobertura de servicios de saneamiento básico, etc.) hemos considerado conveniente abordar los siguientes aspectos:

- Identificación de niveles naturales de As
- Identificación de niveles de As históricos y actuales en aguas de abasto público.
- Elaboración de mapas de puntos focales según concentraciones de As \leq 50 µg/l.

En este trabajo abordaremos específicamente la Identificación de los niveles de As naturales en el territorio de la Provincia del Chaco.

La provincia está conformada políticamente por 25 departamentos, en su mayoría pequeños, salvo tres de ellos cuya superficie conjunta ocupa casi el 50% del territorio (Almirante Brown, General Güemes y General San Martín).

A nivel local, alrededor de 200.000 personas en el Chaco son las que se encuentran más afectadas por la falta de acceso al agua (Roshdestwensky et al, 2016); esto influye directamente en el consumo de agua y alimentos asépticos, en la salud y en la higiene personal, a lo que también hay que añadir la disponibilidad de este recurso para las actividades productivas. La situación a escala provincial, pero más aún sobre las realidades locales es donde más se siente la necesidad de agua saludable. Concretar los proyectos de acueductos que proporcionen agua potable a la población es una obligación de los estados miembros de las Organización de las Naciones Unidas que el 28 de julio de 2010, a través de la Resolución 64/292, reconoció explícitamente el derecho humano al agua y al saneamiento, reafirmando que un agua potable, limpia y el saneamiento son necesarios para la realización de todos los derechos humanos.

Es importante reconocer los esfuerzos realizados para acercarnos a la meta que se persigue; sin embargo, para menguar las diferencias a nivel local que siguen siendo difíciles de superar, se requerirá de estrategias, recursos y políticas focalizadas que minimicen las disparidades intraprovinciales y, fundamentalmente, concretar la construcción de los acueductos que garanticen el acceso a nivel local y las cinco condiciones que deber tener el acceso al agua: suficiente, saludable, aceptable, físicamente accesible y asequible.

MATERIALES Y METODOS

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, y que actualmente ha empezado a instrumentarse por parte de algunas provincia. Asimismo, esta investigación se lleva a cabo en el marco de un Proyecto de Investigación aprobado por la Secretaria de Ciencia y Técnica de la UNNE Proyecto D005-2014 – Resolución 984/14 - “Toxicidad de Arsénico en Aguas y Matrices Biológicas en la Provincia del Chaco”.

En una primera etapa se realizó el relevamiento de la información disponible en el Chaco, y se consultaron publicaciones científicas nacionales e internacionales, bibliografía y documentación de los entes oficiales (Administración Provincial del Agua, SAMEEP, etc.).

Metodológicamente, cuando la precisión de algún dato o información se presumía como poco satisfactoria, alternativa o supletoriamente se acudió (según el caso) a la utilización de nuevos muestreos y análisis de laboratorio. Tal es el caso, por ejemplo, de aquellos lugares donde fue necesario generar datos de calidad de agua por su inexistencia o porque generaban dudas o, aun siendo confiables los análisis, no contaban con datos precisos de niveles de As a valores menores que 50 $\mu\text{g/l}$ a raíz de la técnica usada en la fecha y/o laboratorio del análisis.

Los datos químicos de las fuentes y de los servicios son útiles: en el mapeo hidroquímico, como referencia en casos de dudas con los servicios, y como si fueran datos químicos de servicios, donde no existen servicios públicos centralizados y la población use en forma directa el agua de la fuente para el consumo (medie o no algún proceso de desinfección a la salida de la fuente o punto de entrega del agua). A este último efecto se aplicó el proceso de promediar los datos y se aplicó una corrección. Los promedios obtenidos son de los servicios públicos en aquellas localidades que poseen el servicio, y en las localidades que no cuentan con servicio se realizó de las fuentes.

La utilización de los datos físicos (infraestructura) y químicos de los servicios se relaciona con: a) la identificación y sugerencias de prioridades de acción (casos de presencia del flúor y de la concentración de As $> 50 \mu\text{g/l}$, siendo informados al respecto a partir de los valores actuales); y b) la definición de áreas focales en relación a las cuales deberán realizarse los estudios epidemiológicos en la siguiente fase o etapa del programa, usándose al efecto promedios ponderados de los valores históricos y actuales.

Esta representación instantánea de la realidad, proveniente de los servicios públicos y el mapeo temático específico de calidad del agua (concentraciones de As) constituyen un avance que posibilita contar con elementos concisos, sustentados técnicamente en la identificación de áreas de interés focal de $[\text{As}] \leq 50 \mu\text{g/l}$.

Como parte de la fase inicial se hicieron más de 200 muestreos de agua de fuentes y servicios en las 25 localidades de la Provincia. 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) 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 la determinación de Arsénico, se determinaron analíticamente otros parámetros que pueden promover o ser coadyuvantes a la acumulación de arsénico en el organismo. Estos parámetros son: concentración de Selenio, Boro, Flúor, Vanadio y Berilio. Además, se compararon las metodologías analíticas entre el Laboratorio de Química de la UNNE y los laboratorios de APA- y surge que no hay variación estadísticamente significativa en los resultados obtenidos. (Roshdestwensky et al, 2015). Para esto se realizó el análisis estadístico a través un ANOVA DOBLE (con un $\alpha = 0,05$). Con respecto a la relación entre el As y los otros elementos, con los datos disponibles aún no se puede establecer una correlación que permita asociarlos.

Para el monitoreo de Arsénico en la provincia, 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 midieron in situ la temperatura y el pH, con un pHmetro de campo y la conductividad específica con un conductímetro de campo.

En el Laboratorio de la UNNE se determinó la concentración de As 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 empleó 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 donde se descompone, liberando el analito de interés. Esta técnica de atomización produce 500 - 1 000 veces más sensibilidad que la clásica técnica de llama (APHA, 1993).

RESULTADOS

Muchos de los compuestos comunes del arsénico y del flúor son hidrosolubles y de allí las altas posibilidades de encontrarlo en concentraciones elevadas en diversos cuerpos de agua (WHO 1981), aunque en general su contenido en éstos es bastante variable aun en un mismo sistema acuífero.

Es conocido que la presencia y concentración del As, tanto en profundidad como en superficie, tiene relaciones complejas multidimensionales con las condiciones geológicas, hidrográficas y topográficas regionales, entre otras; por lo que en general es una empresa de alta complejidad intentar su mapeo delimitando zonas con distintos valores.

No obstante, aun con los límites y condicionamientos que ello implica, se ha considerado conveniente avanzar en un mapeo aproximativo del As natural como modo de visualizar la impronta arsenical en el territorio con la información suministrada y relevada o verificada.

A nivel departamental, se está trabajando en elaborar mapas de punto, como aproximaciones a la expresión del As y el F, naturales con las diferenciaciones de profundidad correspondientes.

En la siguiente Figura se puede apreciar los asentamientos humanos de la provincia y su infraestructura vial.

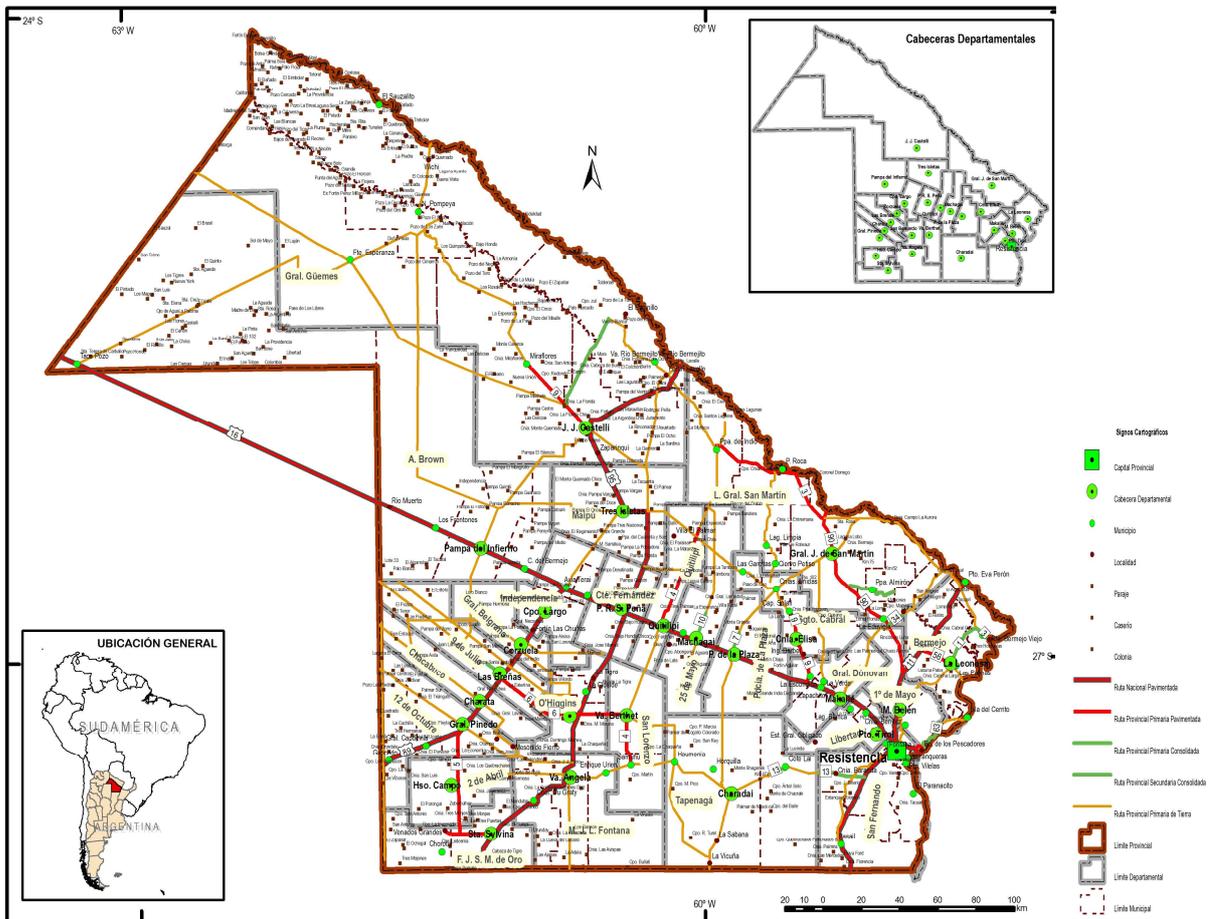


Figura N° 1 - Asentamientos Humanos en la Provincia del Chaco e Infraestructura Vial

Entre las posibles modificaciones puntuales en un mapeo de esta naturaleza y escala, son previsibles las correspondientes a las áreas de influencia vertical y horizontal de los principales cauces de agua, y quizás algunos paleocauces.

En lo atinente al cuerpo superior de aguas subterráneas (“estratos” someros) el siguiente gráfico, representa el % de superficie de la provincia cuyas aguas someras (Prof. < 50 m) contienen los ámbitos de concentración de As de la leyenda

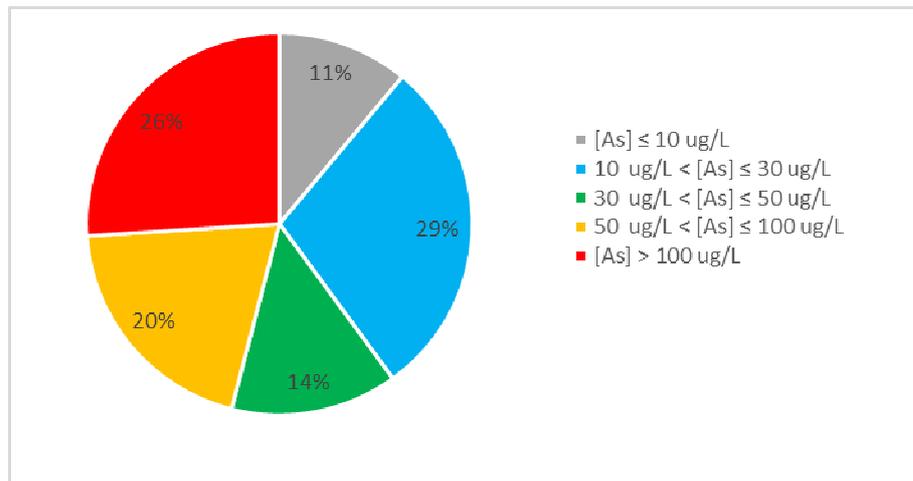


Figura N° 2 - % de superficie (Provincia del Chaco) con contenidos de As según los ámbitos detallados (Prof. < 50 m)

El área ubicada al SSE de la RN N° 16 en general, la zona de los bajos submeridionales hasta los límites con las Provincias de Santiago del Estero y Santa Fe (excepto la franja cercana a la costa del Paraná) y el extremo W de la provincia, lindando con Salta y Santiago del Estero, presentan la mayor frecuencia de As para los tramos de “ $50 < \mu\text{g/l} \leq 100$ ” y “ $\text{As} > 100 \mu\text{g/l}$ ” en las aguas subterráneas de menor profundidad (Prof. < 50 metros). Estas distribuciones interesan al Dpto. Almirante Brown, en sus porciones occidental y sur, una delgada franja occidental del Dpto. San Fernando, y total o parcialmente a las jurisdicciones departamentales atravesadas por la citada vía de comunicación.

Una franja central de la provincia, de sentido NE/NNE, parece atravesar el territorio con un contenido arsenical dominante de “ $30 \text{ ug/L} < [\text{As}] \leq 50 \text{ ug/L}$ ” y marcada presencia de sectores de “ $50 \text{ ug/L} < [\text{As}] \leq 100 \text{ ug/L}$ ” y “ $[\text{As}] > 100 \mu\text{g/l}$ ”; interesando en parte a los Dptos. Almirante Brown, Independencia, Comandante Fernández, Quitilipi, 25 de Mayo, Maipú, San Martín y Gral. Güemes.

Al NNW de la la RN n° 16, en distintos sectores entre ésta y el río Bermejo (mediciones puntuales, dispersas en el área entre la R16 y el Bermejo), son observables concentraciones de As (Diversas zonas en los Departamentos 1° de Mayo, Gral. Donovan, Bermejo, San Martín, Sargento Cabral, Presidencia de la Plaza, Quitilipi, Comandante Fernández). Ello podrá ser ajustado posteriormente en base a mayor disponibilidad y densidad de datos utilizables.

Pequeños sectores de territorio provincial muestran “ $[\text{As}] \leq 10 \mu\text{g/l}$ ”: en la franja longitudinal que se extiende interesando en general las llanuras de inundación de los ríos Paraguay y Paraná: margen derecha; y la del Bermejo (tramo desembocadura) sobre sus respectivas márgenes izquierdas, en un par de áreas en el ángulo NW de la provincia, posiblemente en relación a algún paleocauce o efluente moderno, y unos pocos casos aislados. Se presenta este rango sólo parcialmente en jurisdicciones de San Fernando, Bermejo, 1° de Mayo, Libertad, Libertador Gral San Martín, y en ciertos sectores más pequeños de otros departamentos.

Ya a mayores profundidades (referencia Prof. ≥ 50 metros) es observable en los datos de fuentes (As natural) un gran área -prácticamente la mitad occidental de la provincia- con valores de As elevados, dominando el tramo “ $[\text{As}] > 100 \mu\text{g/l}$ ”; comprendiendo casi la totalidad de los departamentos Gral Güemes, Almirante Brown, 12 de octubre y partes de Gral. Belgrano, 9 de Julio y Chacabuco; también se encuentran estos valores en el Dpto. Gral San Martín y, en menor medida, San Lorenzo, O'Higgins y J.M.L. Fontana. En las mismas jurisdicciones se observan, aunque con menor peso, al oeste, mayoritariamente entre 50 ppb y >100 ppb, con algunos sectores entre 30 y 50 ppb

Menores valores de concentraciones de As son observables en áreas espacialmente muy cercanas a los ríos Paraguay, Paraná y Bermejo (tramo de su afluencia en el primero -interesando territorios de los Dptos Bermejo, 1° de Mayo, San Fernando y Libertad-, y en pequeños sectores en la zona de su ingreso a la provincia).

Esta impronta territorial del As en profundidad (Prof. $\geq 50\text{m}$) tiene su expresión en el siguiente gráfico:

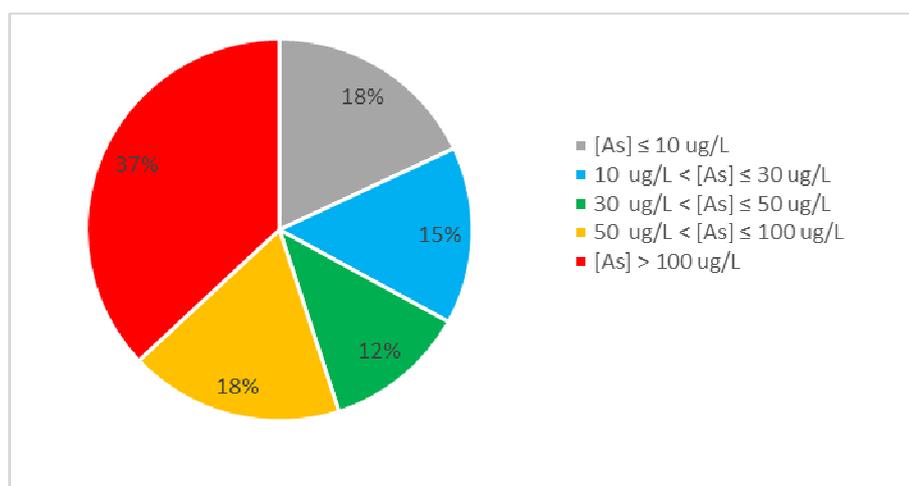


Figura N° 3 - % de superficie (Provincia del Chaco) con contenidos de As según los ámbitos detallados (Prof. ≥ 50 m)

CONCLUSIONES

De lo expuesto, la información de punto correspondiente al tramo de $[As] \leq 50 \mu\text{g/l}$ en aguas naturales del territorio es utilizable como insumo en la identificación de áreas focales para la evaluación epidemiológica propiamente dicha en una próxima etapa.

Desde el análisis se deriva que el subsuelo del territorio provincial contiene, en buena parte de su geografía (por lo menos en el orden del 50%) formaciones hidrogeológicas ricas en arsénico.

Sin perjuicio de las naturales variaciones puntuales y zonales en sentido vertical u horizontal, se aprecia una tendencia conjunto de las categorías “ $50 \mu\text{g/L} < [As] \leq 100 \mu\text{g/L}$ ” y “ $[As] > 100 \mu\text{g/L}$ ” en las aguas subterráneas. Para las Prof. < 50 m, estas categorías suman el 46% y para Prof. > 50 m, solo el 55%.

Por otra parte, conforme nos adentramos hacia el W provincial crece la escasez de agua y, en general, el contenido de arsénico de la misma.

Estas aseveraciones, resultados y estimaciones son importantes para considerar:

- En el establecimiento de regulaciones relativas a calidad del agua para consumo humano;
- En la elaboración e instrumentación de acciones sanitarias estructurales al interior provincial: en lugares sin servicios públicos de agua y saneamiento, las fuentes naturales superficiales y/o subterráneas adquieren allí el rol de “servicio” ya que la gente suele utilizar estas aguas para su consumo, algunas de las cuales pudiendo o no presentar elevados contenidos de As; pero invariablemente tienen riesgo de carga bacteriológica.

REFERENCIAS

- APHA (American Public Health Association) (1993) 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
- Bates MN, Hopenhayn C, Rey O, Moore LE. (2007) Bladder cancer and mate consumption in Argentina: a case-control study. Cancer Lett. 246: 268-273.
- Bates MN, Rey OA, Biggs ML, et al. (2004) Case-control study of bladder cancer and exposure to arsenic in Argentina. American Journal of Epidemiology 159 (4): 381-389.

- Hopenhayn-Rich C, Biggs ML, Fuchs A et al. (1996) Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina, Argentina. *Epidemiology* 7 (2): 117-124.
- Hopenhayn-Rich C, Biggs ML, Smith AH. (1998) Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Cordoba, Argentina. *International Journal of Epidemiology* 27: 561-569.
- IARC. (2012) International Agency for Research on Cancer Volume 100C. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans .A Review of Human Carcinogens: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts.
- Kurtio, P, Pukkala, E, Kahelin, H, Auvinen, A, Pekkanen, J. (1999) Arsenic Concentrations in Well Water and Risk of Bladder and Kidney Cancer in Finland. *Environmental Health Perspectives*. Volume 107, Number 9, 705-710.
- Lewis, D, Southwick, J, Ouellet-Hellstrom, R. (1999) Drinking water arsenic in Utah: a cohort mortality study. *Environ Health Perspect* 107:359–365.
- Marshall, G, Ferreccio, C, Yuan, Y, Bates, M, Steinmaus, C, Selvin, S, Liaw, J, Smith, A. (2007) Fifty-Year Study of Lung and Bladder Cancer Mortality in Chile Related to Arsenic in Drinking Water.
- Roshdestwensky, S, Corace, J, Pilar, S, Forte, J. (2016) Evaluación de la Calidad de Agua e Hidroarsenicismo en la Provincia del Chaco – Argentina. *Revista Científica Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente (AVERMA)*. La Plata, Buenos Aires. ISSN 2314-1433
- Roshdestwensky, S, Corace, J, Pilar, S, Forte, J. (2015) Evaluación Analítica y Comparativa de diferentes metodologías para la determinación de Arsénico en la Provincia del Chaco y Santiago del Estero - Argentina. *Revista Científica Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente (AVERMA)*. Vol. 19, pp.01.13-01.21. San Rafael, Mendoza. ISSN 2314-1433
- WHO. World Health Organization (2011) Guidelines for drinking-water quality - 4th ed. 1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines. I. ISBN 978 92 4 154815 1

ABSTRACT

In general the main route of arsenic to the body is digestive, mainly by water. The sustained and prolonged consumption of waters with appreciable tenors of As causes important diseases. In this work, the levels of natural As water supply of the Chaco Province will be identified. Methodologically, in the first stage, the information available in the Chaco of the official entities was surveyed. Subsequently, 200 samples of water from natural sources and public services were used in the different localities of the Chaco territory. From this analysis, the following categories are found in groundwater: " $50\mu\text{g/l} < [\text{As}] \leq 100\mu\text{g/l}$ " and " $[\text{As}] > 100\mu\text{g/l}$ ". In addition, the section of " $[\text{As}] \leq 50\mu\text{g/l}$ " in natural waters is usable for the identification of focal areas for epidemiological evaluation. On the other hand, as we move towards the W area of the province, both scarcity of water and their arsenic content increase.

Keywords: Water, arsenic, health, hydroarsenicism, stratification.