

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata

COMITÉ ACADÉMICO: Aguas “Calidad del agua para distintos usos”

TÍTULO DEL TRABAJO: **ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE HIERRO Y MANGANESO EN EL AGUA PARA CONSUMO HUMANO EN SAN CLEMENTE DEL TUYÚ.**

AUTOR: Carretero Silvina

CORREO ELECTRÓNICO DEL AUTOR: [scarretero@fcnym.unlp.edu.ar](mailto:scarretero@fcnym.unlp.edu.ar)

PALABRAS CLAVES: usos del agua, hierro, manganeso.

## **INTRODUCCION**

La calidad del agua subterránea para uso humano constituye uno de los factores más importantes en el estado de salud de la población.

Organismos Internacionales como la Organización Mundial para la Salud (OMS), US Environmental Protection Agency (EPA) o la Unión Europea (EU) han establecido normativas que disponen límites de admisibilidad para los compuestos disueltos en el agua para consumo humano. En la Republica Argentina se considera al Código Alimentario Argentino (CAA) que en muchos casos difiere en los límites adoptados internacionalmente, permitiendo valores más altos de algunos elementos.

En la localidad de San Clemente del Tuyú la única fuente de agua potable (subterránea) presenta un desarrollo limitado y está restringida a la franja de dunas costeras. La calidad química está condicionada por elevados tenores de hierro y manganeso. Un escaso porcentaje de los habitantes, que de acuerdo al INDEC (2001) superan los 11.000 y que pueden quintuplicarse en la época estival, es abastecido con agua de red tratada para reducir el contenido de Fe y Mn. La ingestión en exceso de hierro puede producir hemosiderosis y hemocromatosis, aunque la forma iónica en que se presenta en el agua no sería la apropiada para ser absorbida rápidamente por el cuerpo humano, mientras que para el exceso de Mn sólo existen hipótesis acerca de algunas alteraciones que podrían producirse en la salud de la población. Para el caso que se presenta resulta de gran importancia realizar un análisis de la situación frente al consumo y los contenidos de Fe y Mn del acuífero.

## **OBJETIVOS**

El objetivo de este trabajo es analizar el contenido de hierro y manganeso en el agua subterránea, considerando los límites aconsejables para consumo humano según las normativas nacionales e internacionales. A su vez se trata de valorar posibles riesgos a la salud frente a altas concentraciones de estos elementos en el agua para abastecimiento de la población.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

En la localidad se llevó a cabo, en octubre de 2006, un censo de pozos domiciliarios. En 40 de ellos se obtuvieron muestras de agua, las que fueron analizadas por el Laboratorio de Ingeniería Sanitaria (LIS) de la UNLP. En términos generales el agua es de buena calidad en el ambiente del cordón costero (Carretero, 2007) pero los valores de hierro y manganeso se encuentran por encima de las normas aceptables para consumo humano en gran parte del área estudiada.

Se confeccionaron mapas de isocontenidos teniendo en cuenta diferentes normativas. Se consideró el Código Alimentario Argentino (CAA), el cual se utiliza como reglamentación en nuestro país, por otra parte, como normativa internacional, se aplicaron los valores estándar establecidos por la US Environmental Protection Agency (EPA), y la Unión Europea (EU).

## RESULTADOS

### El hierro y el manganeso en el agua.

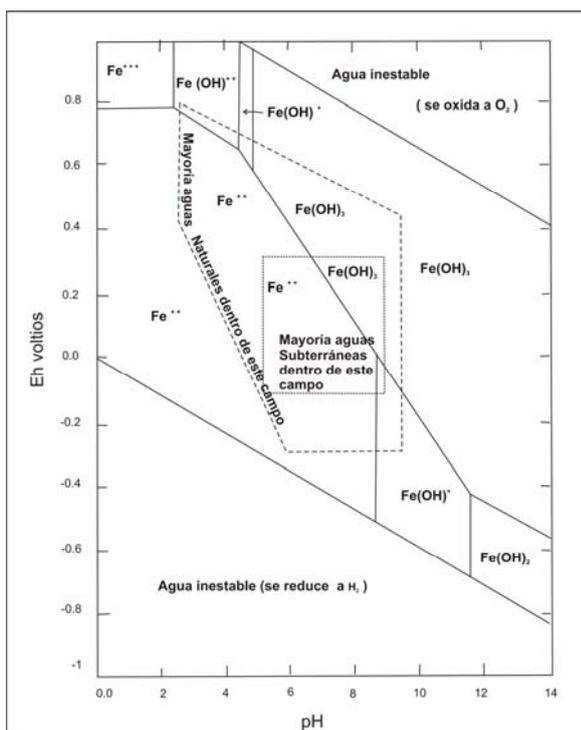
En un agua subterránea natural la mayoría de las sustancias disueltas se encuentran en estado iónico, siendo los aniones fundamentales  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ , y  $\text{CO}_3\text{H}^-$ . Los cationes por su parte son el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ . Los contenidos de los restantes elementos disueltos son más pequeños, denominándose iones menores y en general forman menos del 1% del contenido iónico total. Los iones menores más importantes son  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{Fe}^{++}$ , el  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Sr}^{++}$ . Estos en concentraciones entre 0.01 y 10 ppm. Por su parte con concentraciones menores entre 0.0001 y 0.1 ppm se encuentran los aniones  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{BO}_3\text{H}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ , etc y los cationes  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{+++}$ , etc.

Existen casos en donde el agua subterránea posee valores elevados de algunos de sus compuestos minoritarios. En este trabajo se analizará el caso del hierro y manganeso.

La química del hierro es relativamente compleja ya que puede existir en los estados de valencia +2 y +3. La estabilidad de los iones  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ , en relación con el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  precipitados o coloidales, depende del pH, Eh, y

composición de la solución. Ciertas materias orgánicas y algunas inorgánicas pueden actuar formando complejos, que complican más su comportamiento. Existen un conjunto de diagramas de estabilidad como el de la Figura 1 (Hem, 1966) que dan los límites de los campos de estabilidad donde puede verse que en general las aguas subterráneas solo tienen disuelto  $\text{Fe}^{++}$  (a veces  $\text{FeOH}^+$ ) y a pH algo elevado, prácticamente no existe hierro disuelto.

La concentración del  $\text{Fe}^{++}$  varía entre 0 y 10 ppm, siendo de menos de 0.5 ppm en



aguas aireadas. Con pH entre 5 y 8 rara vez llega a 50 ppm.

Figura 1. Diagrama de estabilidad del Fe

En aguas muy ácidas se puede llegar a 100 ppm en  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Fe}^{+++}$ . Las aguas alcalinas solo tienen pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{++}$  o  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ . En términos generales lo que respecta a su nocividad y toxicidad, produce manchas de herrumbres y depósitos orgánicos fangosos con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Puede originar incrustaciones duras. Más de 5 ppm pueden ser tóxicas para las plantas. Más de 0.5 ppm son nocivas o molestas en general. (Custodio y Llamas, 1996).

El ión ferroso es un constituyente común en aguas subterráneas anóxicas. Su origen puede ser la oxidación parcial de la pirita, la disolución del Fe contenido en los minerales o la disolución reductiva de los óxidos de hierro. En los acuíferos arenosos, los óxidos de Fe y oxihidróxidos encontrados son ferrihidrita, goethita, lepidocrocita y hematita. Las especies de hierro en los sedimentos de un acuífero pueden ser determinados por métodos como espectroscopia de Mössbauer, difracción de Rayos X, y/o separación física. Sin embargo en la mayoría de los casos se determinan usando el método de extracción química. Este método está definido empíricamente y no especifica especies minerales. (Apello y Postma, 2007)

El manganeso tiene un comportamiento similar al Fe, presentando los estados de valencia +2 y +3, además de la +4 que solo existe en forma de  $\text{MnO}_2$ , insoluble, cuya presencia en sedimentos indica condiciones fuertemente oxidantes. En general está en forma de  $\text{Mn}^{++}$  que se oxida fácilmente a  $\text{MnO}_2$ . Puede formar complejos orgánicos estables tal como sucede con el hierro. Las concentraciones se encuentran, por debajo de los 0.2 ppm, rara vez encima de 1 ppm. Es más abundante en aguas ácidas. En cuanto a la nocividad, al oxidarse forma manchas negras que favorecen el crecimiento de ciertas bacterias que producen la formación de depósitos insolubles de estas sales, en las que pasa del estado manganesoso en solución, al estado mangánico en el precipitado. Esta acción es realizada igualmente por el hierro. Cuando existe en cantidades apreciables produce en el agua un sabor desagradable, lo que hace que su presencia sea notada al beber y su acción tóxica más fácilmente evitada. (Catalán Lafuente, 1969)

### **Efectos sobre la salud**

Ciertos metales pesados, entre los que se pueden incluir el hierro y el manganeso a bajas concentraciones, son indispensables para todas las formas de vida. Sin embargo, cuando se ingieren dosis elevadas se dificulta el normal funcionamiento del ser vivo. Pueden incorporarse al organismo a través de diferentes vías, entre las que podemos citar los alimentos y el agua, donde se presenta de forma natural y como consecuencia de contaminaciones de distintos orígenes.

El hierro que está en el agua no se encuentra en la forma en la cual pueda ser absorbida rápidamente por el cuerpo humano, sin embargo, si un suministro local contiene concentraciones muy elevadas podría contribuir en proporción considerable. La ingestión en exceso de Fe puede producir hemosiderosis y hemocromatosis. Hoy, se piensa que esta última se produce por un defecto congénito del metabolismo, el cual origina un aumento en la absorción del hierro. Además, el aporte desmesurado interfiere en el proceso de absorción y la utilización consiguiente del cobre, cinc y manganeso. (Jiménez Serrano e Idal Marin, 1994).

El manganeso, al igual que el anterior, es un elemento esencial para los mamíferos. Sólo se absorbe un 3% del ingerido. No obstante, algunos tipos de agua, de forma aislada, pueden contener niveles muy superiores de este elemento, con lo cual contribuyen en la misma proporción que los restantes alimentos a la ingestión de manganeso.

La ingestión excesiva de manganeso conduce a un estado de intoxicación denominado "manganismo". Se produce, sobre todo, en los obreros que manipulan este metal y se manifiesta con alteración mental, astenia, anemia no específica y paresia.

De acuerdo a la bibliografía disponible, con excepción de un incidente aislado, no se han detectado casos de intoxicaciones por manganeso proveniente de agua potable. En 1941, en Japón, se atribuyó una enfermedad, similar a la encefalitis, al consumo de un agua de pozo que contenía concentraciones de 14 mg/l de este elemento. Actualmente el interés sobre el manganeso se centra en su papel en el metabolismo cerebral, que resulta afectado tanto por su déficit como por su exceso (Jiménez Serrano e Idal Marin, 1994)

El cuerpo normalmente controla la cantidad de manganeso que se absorbe. Por ejemplo, si se ingieren grandes cantidades de manganeso en la dieta, el cuerpo excreta grandes cantidades en las heces. En estudios realizados, algunas personas que tomaron agua con niveles de manganeso por sobre lo normal exhibieron debilidad, rigidez muscular y temblores de las manos. En otro estudio de adultos mayores de 40 años que tomaron agua con altos niveles de manganeso durante por lo menos 10 años no se observaron alteraciones del comportamiento ni otros síntomas que ocurren comúnmente en personas expuestas a niveles excesivos de manganeso. Dos estudios de niños que tomaron agua o ingirieron alimentos con niveles de manganeso más altos que lo normal observaron que el desempeño de los niños en la escuela y en pruebas que miden coordinación fue peor que el de niños que no ingirieron cantidades excesivas de manganeso. Sin embargo, debido a las limitaciones en estos estudios, no está claro si los efectos observados en los niños pueden ser atribuidos exclusivamente al consumo de demasiado manganeso. (ATSDR, 2000)

El aporte de manganeso a partir del agua es sustancialmente menor que a partir de la ingesta de comida. Con un contenido medio de 10 µg/l en agua dulce, determinado por

el National Inorganic and Radionuclide Survey (NIRS), el consumo de manganeso sería 20 µg/día para un adulto, asumiendo un consumo de 2 litros. (EPA, 2004)

### **Normativas nacionales e internacionales**

La Environmental Protection Agency (EPA) es la agencia federal de USA responsable de establecer los estándares para el agua potable. Existen dos categorías para estos valores, primarios y secundarios. Los estándares primarios protegen al agua potable con limitaciones en los niveles de contaminantes específicos que pueden afectar de forma adversa a la salud pública. Los estándares secundarios son guías que consideran contaminantes que pueden causar efectos cosméticos (decoloración de piel y dientes) o estéticos (sabor, olor, color). La EPA, a través de Safe Drinking Water Act, ha establecido un nivel de 0.3 mg/l de hierro dentro de los estándares secundarios (EPA, 2003). En este nivel ocurre la decoloración del agua siendo solo un impacto estético, y no teniendo efectos sobre la salud. La EPA propone que la concentración de Mn para el agua potable no debe exceder los 0.05 mg /l. Esta recomendación es para impedir la formación de manchas en la ropa y el deterioro en los sanitarios de los hogares, además se considera más que adecuado para proteger la salud humana. La Food and Drug Administration (FDA) también recomienda 0.05 mg/l de manganeso en agua. EPA ha establecido, además, reglamentaciones para los límites de este elemento que las industrias pueden descargar en los cursos de agua. (EPA, 2004)

Por su parte, la Unión Europea (EU) ha establecido para el hierro un valor límite de 0.2 mg/l y el mismo que la EPA para el manganeso.

La Organización Mundial para la Salud (OMS) considera un valor límite provisional para el manganeso de 0.5 mg/l. Esta guía es provisional ya que existe alguna evidencia de riesgo potencial, pero la información sobre los efectos en la salud son limitados. La concentración de esta sustancia según estos parámetros puede afectar la apariencia, sabor u olor en el agua. No contempla valores límites para el contenido de hierro.

En Código Alimentario Argentino (CAA) mantiene sus estándares en 0.3 mg/l para hierro y 0.10 mg/l para manganeso. El contenido de hierro que se maneja es el mismo que la EPA, pero el manganeso tolera el doble que las reglamentaciones internacionales.

## **CASO DE ESTUDIO**

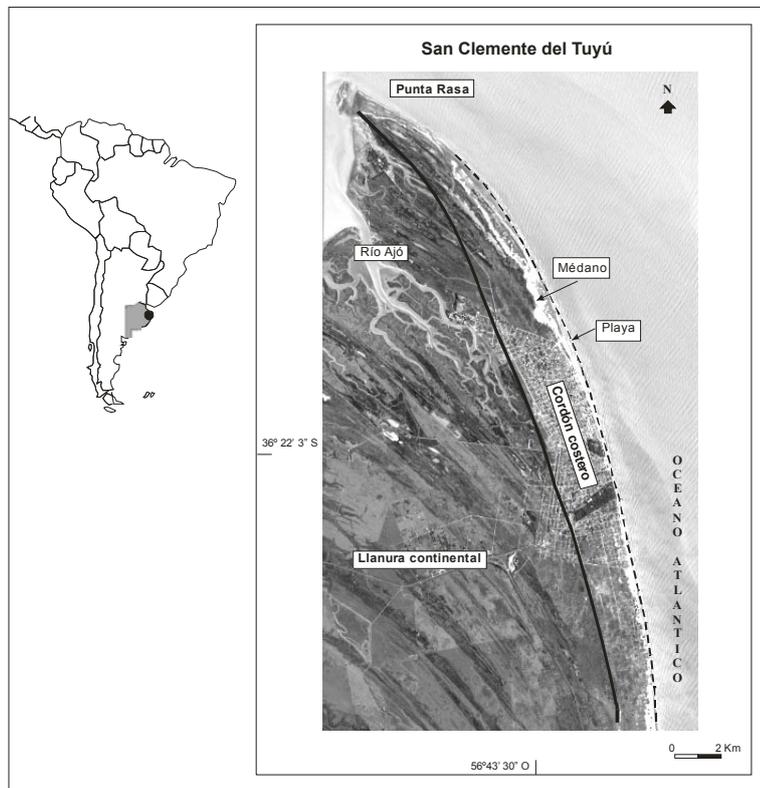
### **Condiciones hidrogeológicas**

El área de estudio se localiza en San Clemente del Tuyú, Provincia de Buenos Aires, y se encuentra ubicada en la punta norte del Cabo de San Antonio (Figura 2).

El ambiente estudiado, desde un punto de vista hidrogeológico corresponde a la Región Costera (González, 2005), en el cual la geomorfología ejerce un control fundamental

sobre el comportamiento hidrodinámico e hidroquímico. San Clemente del Tuyú se encuentra emplazada dentro de los ambientes denominados cordón costero y llanura continental o llanura deprimida. (Consejo Federal de Inversiones, 1989)

El cordón costero se extiende sin interrupciones desde Punta Rasa hacia el sur con un ancho de 2 a 4 km. Se divide en playa y médano. La zona de playa es rectilínea, tiene entre 50 y 150 m de ancho, con pendientes suaves hacia el este.



Los médanos que se encuentran emplazados al oeste de la playa que les da origen, son bajos y fijados por escasa vegetación. La llanura continental se desarrolla al oeste del cordón costero, donde las cotas son inferiores a 5 m.s.n.m y en el área adyacente a la Bahía Samborombón se mantiene abierta al mar. (Figura 1)

Figura 2. Mapa de ubicación y geomorfológico

A partir de la descripción geomorfológica surge el modelo hidrogeológico, así el cordón costero es la zona de recarga principal, la conducción se efectúa en un corto tramo, y se da la descarga en dos direcciones opuestas, una hacia el mar y la otra al oeste hacia la llanura continental. La descarga al occidente se manifiesta en el afloramiento del nivel freático en la zona de canales de marea. El esquema general está limitado por dos interfases, hacia el continente agua dulce-agua salobre y hacia el mar, agua dulce-agua salada. (Kruse et al, 2005). El acuífero de agua dulce (freático) está constituido por arenas de médanos superpuestas a arenas de barrera de 5-15 m de espesor según la altura del médano. La secuencia termina con el desarrollo de los suelos actuales que en la región son incipientes y poco evolucionados. En el caso particular del cordón costero no tienen desarrollo, son arenosos, excesivamente drenados e inestables. (Consejo Federal de Inversiones, 1990)

### Contenido de Fe y Mn en San Clemente del Tuyú

En los mapas de isocontenidos construidos teniendo en cuenta las diferentes normativas, se consideraron para el hierro los límites establecidos por Código Alimentario Argentino (CAA) y la Unión Europea (EU). Como se puede observar en la Figura 3 no existe mucha diferencia en el área fuera de los límites aceptables para una reglamentación y otra, ya que la primera contempla 0.3 mg/l, mientras que la segunda 0.2 mg/l. Los valores obtenidos del análisis se encuentran entre 0.03 mg/l y 3.48 mg/l.

El contraste es notorio al realizar la comparación en el caso del manganeso, donde el CAA toma 0.1 mg/l como valor aceptable, mientras que los estándares internacionales tanto de la Unión Europea como de la EPA no pueden sobrepasar los 0.05 mg/l.

En la Figura 4 puede observarse que prácticamente toda el área de estudio presenta tenores de manganeso fuera de las normativas internacionales, mientras que si se considera el CAA, esta área disminuye considerablemente. Los valores oscilan entre 0.03 mg/l y 1.20 mg/l.

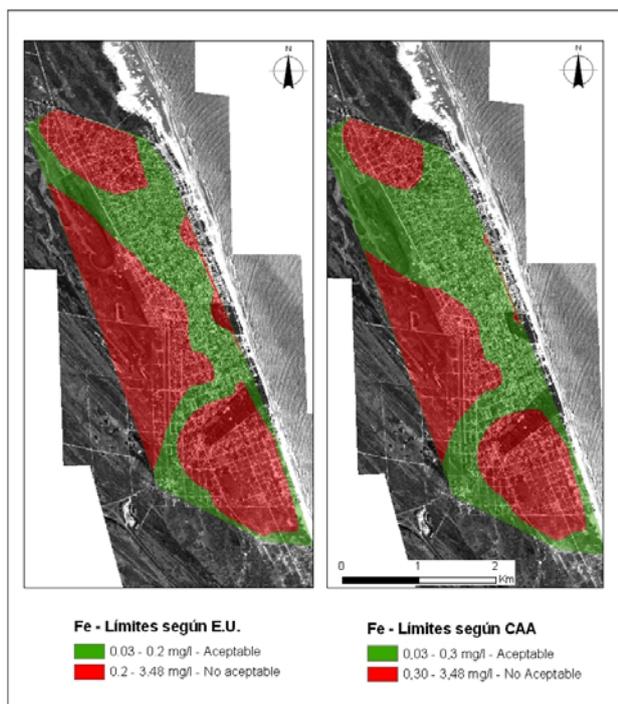


Figura 3. Mapa de isocontenidos de Fe

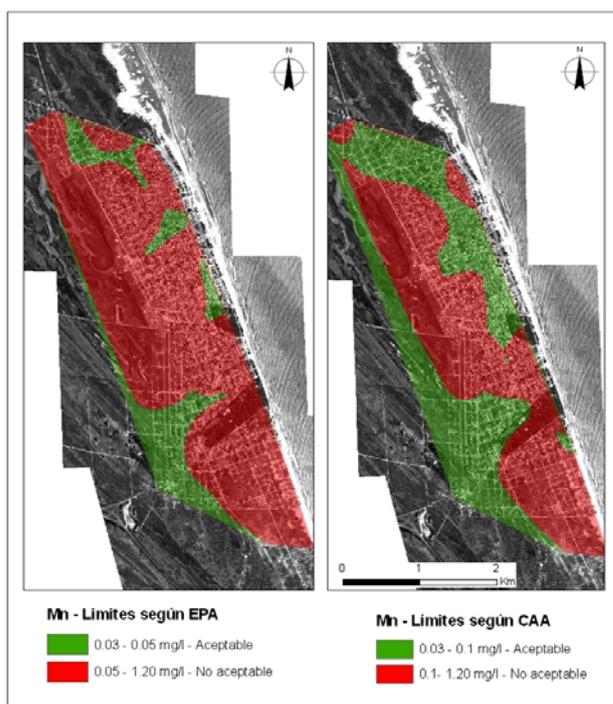


Figura 4. Mapa de isocontenidos de Mn.

### DISCUSIÓN

En San Clemente del Tuyú, sólo un porcentaje menor de las viviendas (del orden de 2.500) poseen agua de red proveniente de un campo de bombeo. Esta agua es tratada en planta para su posterior distribución. La planta de tratamiento está en funcionamiento desde principios de 1980. La población que no se encuentra dentro del área de distribución del agua de red atiende sus necesidades a partir de la extracción particular por bombas o, en

algunos barrios, por medio del abastecimiento de perforaciones municipales que se almacenan en un tanque y se distribuyen sin tratamiento previo.

De acuerdo a lo expuesto y a los mapas de isocontenidos elaborados, puede observarse que la mayoría de los pobladores consume agua con contenidos de Fe y Mn por encima de las reglamentaciones consideradas. Los consumidores reconocen problemas en el sabor y el color del agua que ingieren, pero en muchos casos por tratarse de gente de escasos recursos, les resulta económicamente inviable el reemplazo por fuentes alternativas (agua embotellada).

## **CONCLUSIONES**

La localidad de San Clemente del Tuyú presenta, en general, contenidos de Fe y Mn en el agua subterránea se encuentran por encima de los estándares establecidos tanto por organismos nacionales como internacionales.

Para el caso del Fe no existe mucha diferencia en el área catalogada como no aceptable para los límites del CAA y la EU. Para el Mn, en cambio, el sector no apto incrementa notablemente su distribución al comparar el CAA con la EPA.

De acuerdo a la información recopilada, aparentemente el consumo de valores elevados de Fe por medio del agua para bebida podría no tener efectos significativos en la salud humana ya que la forma iónica en la que se encuentra este elemento no es fácilmente absorbida por el cuerpo. En el caso del Mn, no existe suficiente información para aceptar o descartar el riesgo potencial para la salud, debido a ello la mayoría de las organizaciones internacionales ha establecido valores bajos para su límite de admisibilidad.

En el área de estudio la mayoría de la población consume agua con valores de Fe y Mn por encima de los estándares permitidos. A pesar de la existencia de una planta de tratamiento, el abastecimiento solo alcanza un pequeño porcentaje. La Cooperativa de Obras Sanitarias (COS) de la localidad ha comenzado las gestiones necesarias para una futura ampliación del campo de bombeo y distribución de la red de agua potable, previo tratamiento de Fe y Mn. Es necesario continuar con estudios químicos y monitoreos de la calidad del agua subterránea, ya que a partir de esos resultados es posible una planificación adecuada y una gestión racional del recurso hídrico para la provisión de agua potable a la población.

## **REFERENCIAS**

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for Manganese. 2000. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.html>

APELLO, C.A.J y POSTMA D. Geochemistry, groundwater and pollution, pp 1-2, 435-437, 465-469. 2007

CARRETERO, Silvina. 2007. Calidad química del agua subterránea en el sector norte del Partido de la Costa, Provincia de Buenos Aires (Argentina). XV Jornadas de Jóvenes Investigadores. Universidad Nacional de Asunción, Paraguay. Resumen pp 253. Trabajo completo en CD

CATALÁN LAFUENTE, José G. Química del agua, pp 263-268. 1969

CONSEJO FEDERAL DE INVERSIONES (CFI) en convenio de cooperación horizontal con el Servicio de Hidrografía Naval, Departamento de Oceanografía. Gerardo Parker-Roberto Violante Evaluación del Recurso Hídrico Subterráneo de la Región Costera Atlántica de la Provincia de Buenos Aires Regiones I y II Punta Rasa-Punta Médanos. Provincia de Buenos Aires Informe Final. Tomo II. Geología y Geomorfología. 1989

CONSEJO FEDERAL DE INVERSIONES (CFI). Evaluación del Recurso Hídrico Subterráneo de la Región Costera Atlántica de la Provincia de Buenos Aires Región I Punta Rasa-Punta Médanos. Informe Final. Tomo I. Hidrología Subterránea. 1990.

CUSTODIO Emilio y LLAMAS Manuel Ramón. Hidrología Subterránea. Tomo I, pp 200-213. 1996

GONZÁLEZ, Nilda. Los ambientes hidrogeológicos de la Provincia de Buenos Aires. En: R de Barrio, R, Etcheverry, M, Caballé y E, Llambías (eds): Geología y Recursos Minerales de la Provincia de Buenos Aires. Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata, Buenos Aires, pp. 359 – 374. 2005.

INDEC, Censo Nacional de población y viviendas. 2001

JIMENEZ SERRANO, C. y IDAL MARIN, V.M. Aspectos nutricionales y toxicológicos de algunos elementos minerales: cobre, hierro, manganeso y zinc. Revista de enfermería n° 4. Escuela de Enfermería Universidad de Albacete. España.1994. Disponible en <http://www.uclm.es/ab/enfermeria/revista/numero%204/elementosminerales4.htm>

KRUSE, Eduardo, LAURENCENA Patricia, VARELA Laura, ROJO Adolfo y DELUCHI Marta. Hydrological characterization of the brackish - fresh water relationship in different morphological environments of the province of Buenos Aires, Argentina. Geological Survey of Spain. Series on Hydrogeology and Groundwater (18 SWIM): 15: 305 - 312. 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Drinking Water Health Advisory for Manganese. 2004. Disponible en [http://www.epa.gov/safewater/ccl/pdfs/reg\\_determine1/support\\_cc1\\_magnese\\_dwreport.pdf](http://www.epa.gov/safewater/ccl/pdfs/reg_determine1/support_cc1_magnese_dwreport.pdf)

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). National Secondary Drinking Water Regulations. EPA 816-F-03-016. 2003. Disponible en <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#sec>