

NIVELES ARSENICALES EN DISTINTOS PARAJES Y MUNICIPIOS DE LA PROVINCIA DEL CHACO

Sergio Emilio Roshdestwensky¹, Juan Jose Corace¹, S. Pilar¹, Jorge 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

RESUMEN: El problema del hidroarsenicismo de origen geológico-sedimentario afecta a varias provincias en Argentina, principalmente en zonas rurales carentes de redes de distribución de agua potable. En este trabajo abordaremos específicamente la identificación de niveles de As históricos y actuales en aguas de abasto público 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 chaqueño. De este estudio, queda información actualizada a escala regional imprescindible para el planteo y desarrollo de los estudios epidemiológicos del $As \leq 50 \mu g/l$, como así también, para establecer y actualizar algunas estrategias y planes de acción prioritarios. Además, desde el análisis de datos se deriva que es reconocible la existencia de avances concretos en materia de accesibilidad al agua segura.

Palabras clave: agua, arsénico, salud, hidroarsenicismo y agua potable.

INTRODUCCION

El principal problema ambiental generado por el arsénico (As) viene dado cuando su concentración es elevada en aguas para riego y para bebida de humanos y animales que conforman nuestra cadena alimentaria.

El 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 (Boyle et al., 1998; Smedley y Kinniburgh, 2002).

El arsénico se encuentra en el ambiente en forma natural y su abundancia en la corteza terrestre es de $1,8 \text{ mg/kg}^{-1}$, con 1 mg/kg^{-1} para la corteza terrestre continental (Taylor y McLennan, 1985). Asimismo, se lo encuentra también en forma apreciable como producto de la actividad industrial y antropogénica (Mandal y Suzuki, 2002) 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.

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.

Tabla 1: Tipos de agua en distintos lugares

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 (Smedley y Kinniburgh, 2002). 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 (INA, 2000). Las concentraciones elevadas de As en agua de ríos son poco frecuentes y en general se restringen a algunas cuencas endorreicas.

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 el agua de 400 a 800 µg/l), India, Norte de Chile, Córdoba (Argentina) y Bangladesh (aguas de hasta 500 o 1000 µg/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 y 1998; 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 $As \leq 50 \mu\text{g/l}$. Por esto, a concentraciones menores de $50 \mu\text{g/l}$ 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 (Roshdestwensky et al, 2017).
- Identificación de niveles de As históricos y actuales en aguas de abasto público.
- Elaboración de mapas de puntos focales según concentraciones de $As \leq 50 \mu\text{g/l}$.

En este trabajo abordaremos específicamente la Identificación de niveles de As históricos y actuales en aguas de abasto público 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.

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 provincias. Asimismo, esta investigación se lleva a cabo en el marco de un Proyecto de Investigación aprobado por la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Nordeste Proyecto D005-2014 – Resolución 984/14 - “Toxicidad de Arsénico en Aguas y Matrices Biológicas en la Provincia del Chaco”.

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.

MATERIALES Y METODOS

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 - APA, SAMEEP - Servicio de Agua y Mantenimiento Empresa del Estado Provincial, etc.).

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 µg/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.

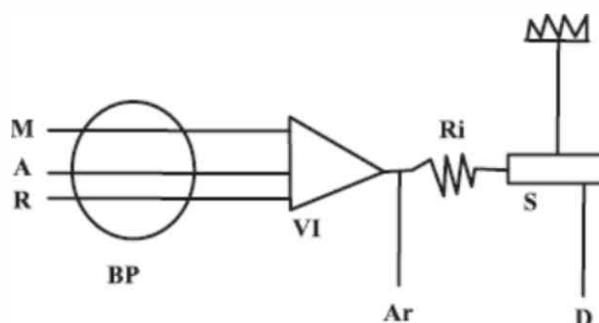
Esta representación instantánea de la realidad, proveniente de los servicios públicos y el mapeo temático específico de calidad del agua (concentraciones de As) constituyen un avance que posibilita contar con elementos concisos, sustentados técnicamente en la identificación de áreas de interés focal de [As] ≤ 50 µg/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 - Dirección de Obras Sanitarias de 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.

Para la cuantificación de As y Se en aguas se empleó la espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruros (Figura N° 1). 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 (APHA, 1993). Las determinaciones se realizaron por duplicado con un error relativo menor al 1%.



*Figura N°1 - Esquema de un arreglo de Absorción Atómica con Generación de Hidruros.
M: muestra, R: reductor (NaBH₄), A: portador (HCl), BP: sistema de bombas peristálticas, VI: válvula de inyección, Ar: argón, Ri: rizo de reacción, S: separador gas-líquido, At: atomización, D: desecho*

La información de fuentes y servicios corresponde a localizaciones informadas por los organismos provinciales y posteriores corroboraciones o ajustes de datos, e incorporaciones de otras localizaciones durante los trabajos de campaña.

RESULTADOS

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.

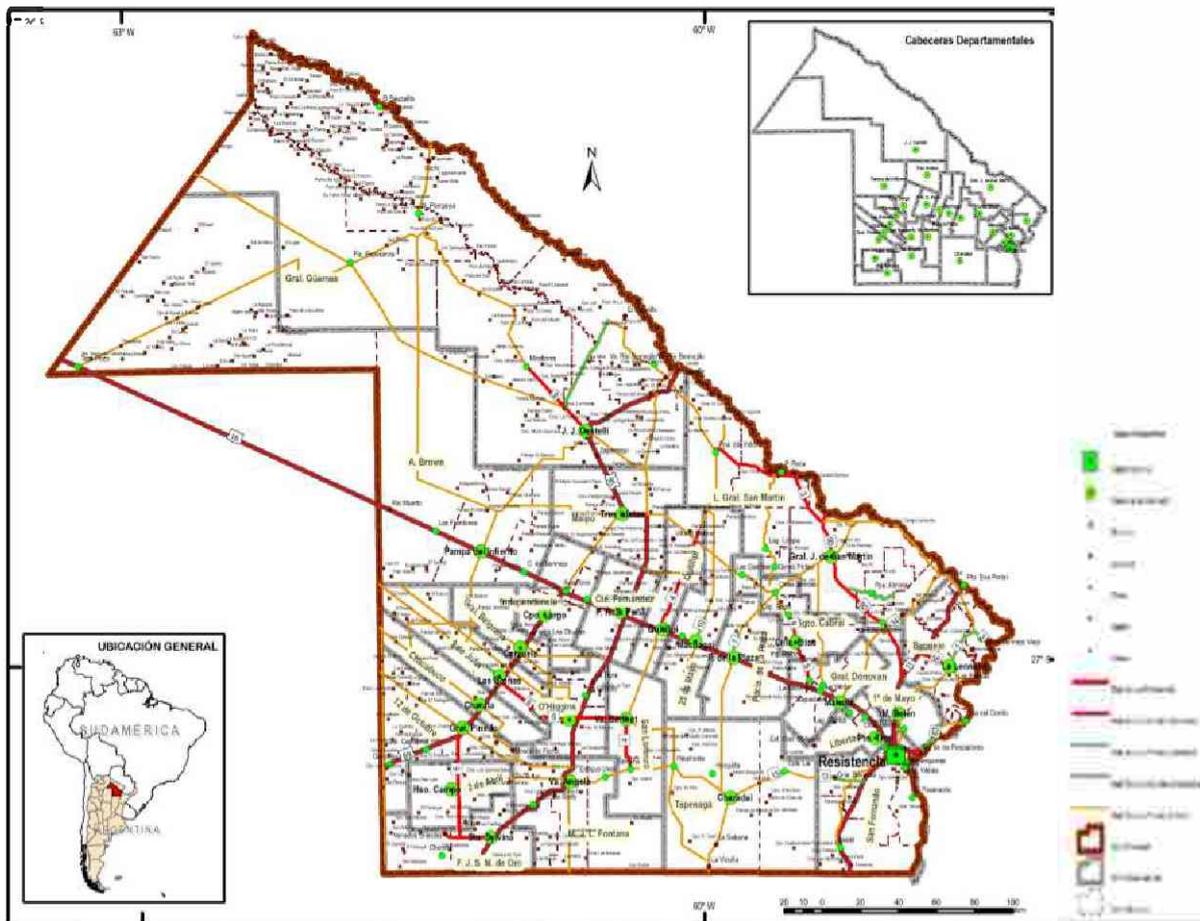


Figura N° 2 - Asentamientos Humanos en la Provincia del Chaco e Infraestructura Vial

De estudios anteriores (Roshdestwensky et al, 2017), la información de punto correspondiente al tramo de [As] $\leq 50 \mu\text{g/l}$ en aguas naturales del territorio era utilizable como insumo en la identificación de áreas focales para la evaluación epidemiológica propiamente dicha en una próxima etapa.

Asimismo, de ese estudio 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.

Respecto al agua de consumo de la población, se evidencia que, sobre una muestra ampliada, en este caso de 577.661 habitantes, equivalente al 55% del total provincial:

- El equivalente al 1% puede considerarse con riesgo arsenical relacionado al consumo de aguas de servicios con $\text{As} > 50 \mu\text{g/l}$. De ellos: 0,3 % registra consumos actuales de aguas caracterizadas como $50 < \mu\text{g/l As} \leq 100$ (V.g.: Pampa del Infierno, Laguna Lobo), 0,7 % registra consumos actuales de aguas con $\text{As} > 100 \mu\text{g/l}$ (Casos: Taco Pozo, Tres Estacas, Los Frentones, Horquilla, etc).
- El 99% estarían consumiendo aguas de servicios de mejor calidad: $\text{As} \leq 50 \mu\text{g/l}$. De ellos:
 - ✓ 0,4 % registra consumos actuales de aguas caracterizadas como: $30 < \mu\text{g/l As} \leq 50$. (Ej: Tres Pozos, Misión Nueva Pompeya, Fuerte Esperanza, Zaparinqui, Napalpi, Cnia José Mármol, otros);
 - ✓ 23 % registra consumos actuales de aguas caracterizadas como $10 < \mu\text{g/l As} \leq 30$. (Casos como los de Presidencia Roque Sáenz Peña, Avia Terai, Itín Machagay, Pampa del Indio, Corzuela, Presidencia Roca, General Pinedo, Las Breñas, Las Piedritas, Laguna Limpia, Napenay, Comandancia Frías, Villa El Palmar, La Tigra, Carlos Palacios, Cnia. Aborigen, General Capdevilla, Ciervo Petiso y otros).

- 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.
- INA (Instituto Nacional del Agua y el Ambiente). (2000) Reporte de datos de calidad de agua. Comité Intergubernamental Coordinador de los países de la Cuenca del Plata. Buenos Aires, Argentina
Disponible en: <http://www.pnuma.org/agua-miaac>
- 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.
- Mandal B.K., Suzuki K.T. (2002) Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201-235.
- 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. (2017) Evaluación de la concentración de arsénico en aguas naturales en el estrato somero y en el profundo en la provincia del Chaco. *Revista Científica Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente (AVERMA)*. Vol. 5, pp. 01 09-01.16, 2017. ISBN 978-987-29873-0-5. San Juan, San Juan.
- 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
- Smedley P & Kinniburgh D. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568
- Taylor S.R., McLennan S.M., (1985) *The continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, London.
- 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

The problem of hydroarsenicism of geological-sedimentary origin affects several provinces of Argentina, mainly in rural areas lacking drinking water distribution networks. In this work we will specifically address the identification of historic and current As levels in public water supply in the Province of Chaco. Methodologically, in the first stage the survey of the information available in the Chaco of the official entities was made. Subsequently, 200 samples of water from sources and services were taken in the different localities of the Chaco territory. From this study, information is kept up-to-date at the regional level that is essential for the design and development of epidemiological studies of $As \leq 50 \mu\text{g} / \text{l}$, as well as to establish and update some priority strategies and action plans. In addition, from the analysis of data it is derived that it is recognizable the existence of concrete advances in the matter of accessibility to safe water.

Keywords: Water, arsenic, health, hydroarsenicism and potable water.