

# Niveles de arsénico en agua de bebida animal en Córdoba

En nuestro país, la zona de llanura del sudeste cordobés es la más afectada por la presencia de arsénico en el agua subterránea. Esta región posee excelentes aptitudes productivas, pero sufre limitaciones debido a la calidad del recurso hídrico disponible.

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (aproximadamente 5x10<sup>-4</sup>% de la corteza terrestre). Alrededor de un tercio del As presente en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), mientras que el resto proviene de actividades antrópicas. Los procesos industriales como la minería y la fundición de metales, el uso para riego de agua con altos niveles de este contaminante y su uso en pesticidas y conservantes de la madera, son algunos ejemplos.

En el agua, los niveles de As en general son menores en ríos, lagos y mares, y mayores en el agua subterránea, especialmente en áreas con depósitos de roca volcánica o de minerales ricos en este elemento.

En el caso de los suelos, el principal origen del As es el material parental del cual deriva. Sin embargo, las actividades antrópicas, especialmente durante el siglo XX, han contribuido a su dispersión en el medio ambiente. En suelos no contaminados, el contenido de As está en general entre los 5 y los 10 mg/kg.

La concentración de As en el aire en general varía entre <1 y 2000 ng/m<sup>3</sup>, dependiendo de la zona, de las condiciones climáticas y de la actividad industrial. Los niveles son bajos en áreas rurales no contaminadas (10<sup>-5</sup>-10<sup>-3</sup> µg/m<sup>3</sup>) y más

elevados en áreas urbanas (0,003-0,18 µg/m<sup>3</sup>). Las cantidades más altas (1 µg/m<sup>3</sup> o mayores) se encuentran en zonas cercanas a fuentes industriales.

En los seres vivos, la concentración de As es variable y depende principalmente del nivel de contaminación local y del tipo de organismo, ya que algunos pueden bioacumularlo en determinados tejidos. En general, este elemento está presente con mayor concentración en organismos marinos, aunque en las formas consideradas habitualmente como menos tóxicas. Algunos vegetales, particularmente determinadas especies de helechos, tienen la capacidad de acumular compuestos de As absorbiéndolos desde el suelo.

Las cantidades de As en los alimentos varían dentro de un amplio rango. En general los mayores niveles se registran en los productos de origen marino; sin embargo, las cantidades de As inorgánico suelen ser bajas.

## El arsénico en aguas naturales

En aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As(III) y As(V). El As(V) aparece como H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> y sus correspondientes productos de disociación (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), mientras que el As(III) aparece como H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> y sus correspondientes productos de

disociación ( $H_4AsO_4^+$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ ).

El estado de oxidación del As, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. Tanto el As(V) como el As(III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad. Las formas orgánicas de As suelen aparecer en concentraciones menores que las especies inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación por actividad microbiana.

#### Arsénico en agua superficial

En los ríos, el valor promedio de concentración de As informado en la literatura en general es inferior a  $0,8 \mu\text{g/L}$ , aunque puede variar dependiendo de factores como: recarga (superficial y subterránea), drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales. En los lagos, el contenido de As en el agua es similar al observado en los ríos. En el agua de mar, el valor medio es de aproxi-

madamente  $1,5 \mu\text{g/L}$ . Sin embargo, las concentraciones en zonas de estuarios son variables, como resultado del aporte de aguas continentales y de variaciones locales de salinidad y gradientes redox. De todas maneras, siguen estando, en la mayor parte de los casos no afectados antropogénicamente, por debajo de  $4 \mu\text{g/L}$ .

#### Arsénico en agua subterránea

La concentración de As en aguas subterráneas varía dentro de un amplio rango de  $<0,5$  a  $10000 \mu\text{g/L}$ . Los niveles elevados se registran en acuíferos con condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos con condiciones reductoras, con circulación geotermal, relacionados con depósitos minerales y/o ligados a procesos antropogénicos (actividad industrial, minera, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.). Sin embargo, la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de As se originan a partir de procesos geoquímicos naturales. A diferencia de la contaminación por actividades humanas, que produce en general una problemática de carácter locali-

## Tabla 1

Población expuesta al arsénico a través del consumo de agua subterránea

Área o país	Población expuesta	Concentración en agua subterránea ( $\mu\text{g/L}$ )
Argentina	2000000	<10-4000
Bangladesh	50000000	<1-4700
Bolivia	20000	///
Chile	437000	900-1040
China	700000	1-8000
Hungría	220000	10-176
India	1000000	<10-3900
México	400000	10 - 4100
Nepal	desconocido	>456
Perú	250000	500
Rumania	36000	10-176
Taiwan	200000	10-1820
Tailandia	1000	1-5000
USA	desconocido	10-48000
Vietnam	millones	1-3050

zado, los altos niveles de As de origen natural afectan a grandes áreas. Los numerosos casos de presencia de As en agua subterránea en el mundo están relacionados con ambientes geológicos diferentes: formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias.

Se han identificado un gran número de áreas con aguas subterráneas que presentan contenidos de As superiores a 50 µg/L en distintos lugares del mundo. Los problemas más importantes citados en la literatura se sitúan en Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwan, Vietnam y Estados Unidos.

LOS ELEVADOS NIVELES DE ARSÉNICO HALLADOS EN EL AGUA DE BEBIDA ANIMAL EN ESTE TRABAJO Y EL ÉNFASIS CON QUE SE DESTACA EL ALTO POTENCIAL TÓXICO DE ESTE ELEMENTO, MUESTRAN LA NECESIDAD DE INVESTIGAR SU BIOTRANSFERENCIA A LO LARGO DE LA CADENA AGROALIMENTARIA.

### Exposición a arsénico

La presencia de As en el agua subterránea utilizada para bebida humana o animal, es uno de los problemas sanitarios más importantes a nivel mundial. Los casos reportados de intoxicación crónica en el hombre provienen de Argentina, Bangladesh, Chile, México, China, Hungría, India, Taiwán, Tailandia, Reino Unido y Estados Unidos, donde la exposición a través del agua de bebida afecta a varios millones de personas (*Tabla 1*).

La exposición al As se produce principalmente a través del alimento o del agua de bebida. Los niveles en el agua de consumo se expresan como As total, sin diferenciar si es orgánico o inorgánico, estableciéndose valores o índices de tolerancia recomendados por organismos de salud en normas nacionales e internacionales. La importancia de los efectos del As sobre la salud condujo a organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (Directiva 98/83) o la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (USEPA) a

establecer una reducción del límite del contenido de As en agua de consumo de 50 a 10 mg/L. Este límite está siendo debatido en nuestro país, donde la Comisión encargada del Código Alimentario Argentino, que es donde se fijan los límites permisibles para agua potable, ha recomendado que se tienda al límite de 10 mg/L en los próximos años (CCA).

### Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE)

En nuestro país, las consecuencias de la exposición humana al As se conocieron a principios del siglo pasado, bajo el nombre de "Enfermedad de Bell Ville", por ser esta localidad del sudeste de la provincia de Córdoba el principal centro de diagnóstico y tratamiento de enfermos. Estudios posteriores identificaron al As como responsable de esta enfermedad, conocida actualmente en Argentina como Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), y producto de la ingesta de dosis variables de As durante largos períodos de tiempo.

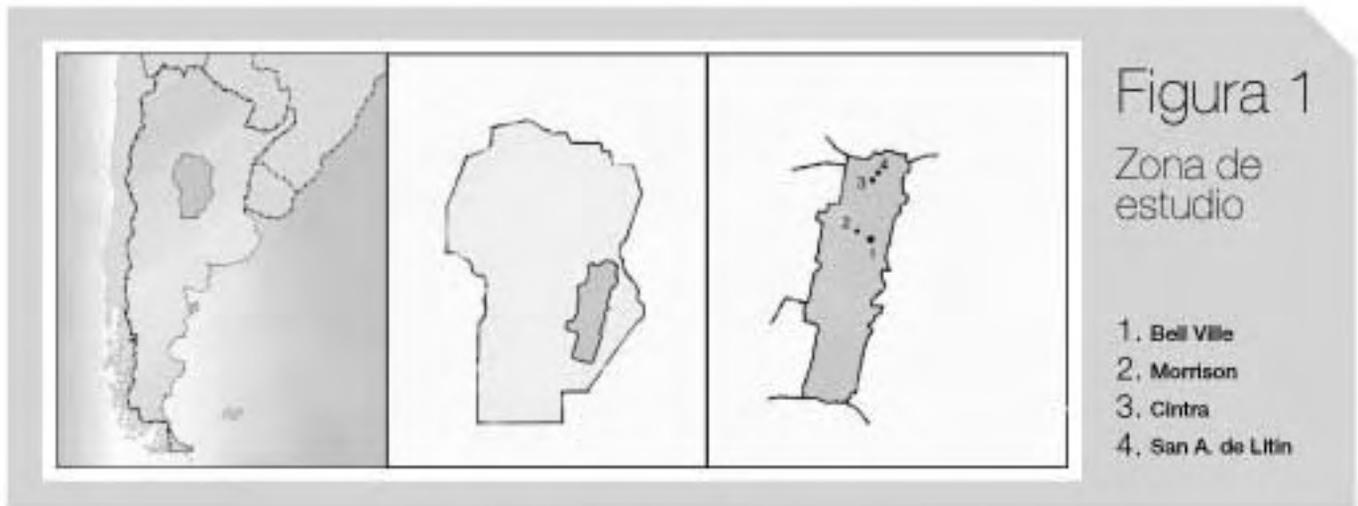
El tiempo que tarda en manifestarse el HACRE está relacionado con el estado de salud de la persona, sensibilidad individual, estado nutricional, ingesta diaria, concentración de As en el agua de consumo y tiempo de exposición. Generalmente transcurren varios años hasta la aparición de los signos clínicos.

Los signos característicos de esta patología son las alteraciones dermatológicas que consisten en oscurecimiento de la piel y aparición de pequeños "callos" o "verrugas" en la palma de las manos, la planta de los pies y el torso que en el período final de la enfermedad pueden complicarse con ulceraciones de la piel o con la aparición de carcinomas. Las manifestaciones no cutáneas del hidroarsenicismo involucran distintos sistemas: nervioso, hematopéyico, alimenticio y respiratorio.

### El arsénico en aguas naturales en Argentina

La presencia de elevados niveles de As en agua subterránea en extensas regiones de nuestro país, tiene su origen en la actividad volcánica en la Cordillera de Los Andes, que tuvo como consecuencia la aparición de terrenos arseníferos. La región afectada, una de las más extensas del mundo, abarca aproximadamente 1x10<sup>6</sup> km<sup>2</sup> y comprende las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Chaco, Formosa, Salta, Jujuy, Tucumán, San Juan y Mendoza. El rango de concentración informado por diferentes autores va desde <1 a 5300 µg/L.

El As procede de la desorción de óxidos e hidróxidos de Fe y



Mn en un medio de pH alto y está ligado al desarrollo de condiciones oxidantes en climas áridos y semiáridos. La mayor parte del As en el agua se encuentra como As(V). El pH por lo general está entre 7 y 8,7. La salinidad es alta y la concentración de As se correlaciona con el contenido de F, V, HCO<sub>3</sub>, B, y Mo. Parte del As en el agua puede derivar de la disolución de vidrio volcánico.

EN LOS SERES VIVOS, LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO ES VARIABLE Y DEPENDE PRINCIPALMENTE DEL NIVEL DE CONTAMINACIÓN LOCAL Y DEL TIPO DE ORGANISMO.

#### Problemática del arsénico en la llanura sudeste de la Provincia de Córdoba

En la provincia de Córdoba, la zona de llanura del sudeste es la más afectada por la presencia de elevadas concentraciones de As en agua subterránea, principalmente en la capa freática. De acuerdo con sus características edafoclimáticas, esta región posee excelentes aptitudes productivas, pero sufre limitaciones debido a la calidad del recurso hídrico disponible. Además de la presencia de As, la salinidad y la elevada concentración de flúor limitan el aprovechamiento del recurso y ponen en riesgo la salud del hombre y los animales. La zona más afectada coincide con los Departamentos de Unión, San Justo y General San Martín. Esta zona coincide con la cuenca lechera de Villa María, que junto con la del Centro de Santa Fe conforman la región lechera más importante de Argentina.

Existen trabajos en esta zona que informan un contenido de As en agua de entre <10 y 4500 µg/L. En trabajos realizados en nuestro laboratorio hemos evaluado la calidad del agua de bebida animal, con énfasis en las concentraciones de As y

otros elementos en establecimientos lecheros emplazados en zonas de abundancia natural de As. La zona comprendida por nuestro trabajo corresponde al departamento de Unión, provincia de Córdoba, en la región agroganadera de las localidades de Bell Ville, Cintra y San Antonio de Litín (Fig. 1).

En esta región el desarrollo del sector agrícologanadero es de importancia significativa para la economía provincial. Predominan los establecimientos dedicados a la producción lechera, junto con numerosas explotaciones mixtas o dedicadas a la agricultura.

La fuente principal de agua de la zona es subterránea y proviene de perforaciones que extraen el agua de la capa freática (3 a 15 metros de profundidad) o de perforaciones denominadas semisurgentes (80 a 150 metros de profundidad).

#### Niveles de arsénico en agua de bebida animal

La calidad del agua de bebida es un factor fundamental para la salud de los animales y para alcanzar el nivel productivo esperado en los sistemas ganaderos. El ganado bovino es capaz de adaptarse al consumo de diferentes tipos de agua, sin embargo las alteraciones en la calidad producidas por una excesiva concentración de sales o elementos químicos, producen disminución en la producción e impactan en la salud del ganado, con las consecuentes pérdidas económicas para el productor.

Los niveles guía de concentración de As en agua de bebida de especies de producción animal están referidos a su concentración total.

La concentración de As en las muestras de agua provenientes de la capa freática estuvo entre 61,5 y 4550 ppb; mientras que en el agua proveniente de pozos semisurgentes los niveles estuvieron entre <10 y 189 ppb.

De acuerdo con los resultados obtenidos, un 62% de las



EN EL AGUA, LOS NIVELES DE ARSÉNICO EN GENERAL SON MENORES EN RÍOS, LAGOS Y MARES, Y MAYORES EN EL AGUA SUBTERRÁNEA.

muestras provenientes de la capa freática superaron las 500 ppb, concentración máxima recomendada para agua bebida de bovinos por la Ley de Residuos Peligrosos (24051) de nuestro país. Si se considera que el riesgo de intoxicación crónica en rumiantes ocurriría con niveles superiores a 150 ppb, un 80% de las muestras se encuentra por encima de este valor. Sin embargo, si se considera el recomendado por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (67 ppb) o el valor guía propuesto a nivel internacional por el National Research Council (50 ppb), la totalidad de las muestras de agua de nivel freático superan estas cifras.

Las concentraciones halladas generalmente no producen alteraciones manifiestas en los animales, pero deben considerarse las patologías subclínicas que tienen un importante impacto negativo en la producción de leche. Los niveles de As se han considerado teniendo en cuenta los límites establecidos para agua de bebida animal. Sin embargo, no puede desconocerse que la población rural de la zona consume agua subterránea. Los valores obtenidos para la capa freática superaron en todos los casos el valor máximo de 50 ppb, permitido para consumo humano según el Código Alimentario Argentino (2004).


 LAS ACTIVIDADES ANTRÓPICAS, COMO LA MINERÍA Y LA FUNDICIÓN DE METALES, HAN CONTRIBUIDO A LA DISPERSIÓN DEL ARSÉNICO EN EL MEDIO AMBIENTE.

En el caso de las muestras provenientes de pozos semisurgentes, ninguna superó el límite máximo para agua de bebida de bovinos y sólo una de ellas estuvo por encima del valor recomendado de acuerdo con el riesgo de intoxicación crónica de los animales; pero si se considera el valor guía propuesto a nivel internacional, el 80% de las muestras exceden ese límite (NRC, 2001).

**La biotransferencia del arsénico a lo largo de la cadena agroalimentaria**

En Argentina, existen estudios acerca de los niveles de As en

agua de bebida animal. Sin embargo, la información acerca de la presencia de este elemento en suelo, forraje y alimentos de origen animal es mucho más escasa.

Los elevados niveles de As hallados en el agua de bebida animal en este trabajo y el énfasis con que se destaca el alto potencial tóxico de este elemento, muestran la necesidad de investigar su biotransferencia a lo largo de la cadena agroalimentaria y particularmente hacia los alimentos de origen animal, para establecer normas sanitarias y nutricionales que protejan al consumidor.

## EL ARSÉNICO Y LA SALUD

El arsénico (As) es un elemento extremadamente tóxico para el organismo humano. No sólo las concentraciones altas causan efectos agudos que pueden llegar a ser letales, también la exposición durante un largo período a bajas concentraciones relativas (por ejemplo, por ingestión de agua) tiene efectos negativos sobre la salud. Por eso, la presencia de As en aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos), utilizadas para consumo humano, constituye un importante riesgo sanitario.

La toxicidad del As en el organismo depende principalmente de la forma química del compuesto, de la vía de ingreso, de la dosis y duración de la exposición, y de la edad y sexo del individuo. El As inorgánico es cancerígeno y, en general, es considerado más tóxico que el orgánico, siendo el As(III) más peligroso que el As(V).

Un pequeño porcentaje de los casos eventualmente puede dar lugar a cáncer de la piel. También se ha demostrado que la ingesta de As aumenta el riesgo de desarrollar cáncer de hígado, vejiga y riñón.