

## VARIABILIDAD ESPACIO-TEMPORAL DEL PAR AS-CD EN EL RECURSO HÍDRICO Y ZONAS DE RIESGO EN EL TRAMO SUDOCCIDENTAL DE LA LLANURA PAMPEANA, ARGENTINA

### SPACE-TIME VARIABILITY OF THE PAIR AS-CD IN THE HYDRIC RESOURCE AND RISK ZONES AT THE SOUTHWESTERN SECTION OF THE PAMPEAN PLAIN, ARGENTINE

Martín Espósito<sup>1,2</sup>, María del Carmen Blanco<sup>1</sup>, Juan Darío Paoloni<sup>2</sup>, Nilda Amiotti<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Agronomía, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Buenos Aires. Argentina.

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Argentina.

<sup>3</sup>Centro de Recursos Naturales Renovables de la Zona Semiárida – CONICET. Argentina.

E-mail: mesposito@uns.edu.ar

#### RESUMEN

En el recurso hídrico de la llanura pampeana, el As se encuentra entre los contaminantes químicos naturales más relevantes y coexiste con otros elementos traza. Estudios precedentes han postulado que el riesgo potencial representado por el As se vería reforzado por su asociación hidrogeoquímica con el Cd, cuando ambas concentraciones superan los límites de tolerancia establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Según el grado de severidad de la afectación pueden evolucionar enfermedades cardiovasculares, hipertensión, problemas de reproducción y anomalías en los huesos, etc. Sobre la base de lo expuesto se establecen los siguientes objetivos: 1- estudiar la variación espacio-temporal de las concentraciones de As-Cd, 2- delimitar las áreas de mayor riesgo para la comunidad, 3- analizar el grado de correlación entre ellos y 4- evaluar las probables fuentes de aporte. El estudio se realizó en la cuenca del arroyo El Divisorio (Provincia de Buenos Aires), cuyo curso principal desemboca en el embalse Paso de las Piedras, que es utilizado para abastecer de agua potable a una población >400.000 habitantes. Con la finalidad de evaluar la calidad de las aguas se realizaron tres campañas de muestreos en distintos períodos estacionales: invierno de 2008, otoño de 2009 y primavera-verano de 2009. La toma de muestras se llevó a cabo en perforaciones (38) y en el recurso hídrico superficial (9). Las determinaciones cuali-cuantitativas de las muestras de agua fueron realizadas por el Laboratorio de Análisis Químicos (LANAQUI) del CERZOS-CONICET (UNS). Se confeccionaron mapas de isoconcentraciones, los que indican los sectores más afectados, además de realizar análisis de correlaciones, regresiones lineales y análisis de frecuencia. La distribución espacio-temporal de las concentraciones de Cd en las aguas subterráneas no presentaron diferencias y el valor guía de referencia fue superado en el 36% de las muestras, observándose un parche de alto riesgo para el consumo humano en el sudoeste. En los tramos bajos de la cuenca, se hallaron los niveles máximos de As y el 86 % de las muestras analizadas superan los niveles guía. Para las aguas superficiales, el arroyo presenta concentraciones de Cd crecientes hacia la desembocadura, superando el límite de referencia el 37,5 % de los puntos muestreados. En el mismo período de tiempo y en cercanías a la desembocadura, el As presentó las máximas magnitudes. Las concentraciones no aceptables de Cd se correlacionaron significativamente con altos niveles de As, acrecentando la peligrosidad de la ingesta en la población residente. La presencia de Cd obedece a fuentes naturales vinculadas a las litologías de origen eólico y de tipo loésico, las que se hallan en contacto con las aguas superficiales y constituyen las secuencias sedimentarias en la que se hospeda el acuífero freático.

**Palabras clave:** Recurso hídrico, Cadmio, Arsénico, Consumo humano

## ABSTRACT

Arsenic is among the most relevant natural contaminants and it coexists with other oligoelements in the hydric resource of the pampean plain of Argentine. Antecedent studies have postulated that the potential risk of As would be strengthened by the hydrogeochemical association with Cd, when their concentrations exceed the guide values settled by the World Health Organization (WHO). Depending on the degree of severity of water quality affection, cardiovascular diseases, hypertension, reproductive problems and bone abnormalities may develop. On this basis the following objectives were proposed in our research: 1- to study the space-time variability of the As-Cd concentrations, 2- to delimit the areas of the higher risk for the community, 3- to analyze their degree of correlation and 4- to evaluate the probable provision sources. The study was developed in the A°. El Divisorio catchment (Buenos Aires province), whose principal course discharges into Paso de las Piedras dam, which is used to source tapped water to a population of >400,000 inhabitants. Three sampling campaigns were developed during different seasonal periods: winter 2008, autumn 2009 and spring-season 2009. For water quality evaluation samples were collected at water wells (n: 38) and surface waters (n: 9). Qualitative-Quantitative analysis were performed at the Laboratorio de Análisis Químicos (LANAQUI) of CERZOS-CONICET (UNS). Maps of isoconcentrations were produced with the concentrations values using the Surfer V.8 software. The statistical analysis for correlation analysis, linear regressions and frequency analysis was performed applying the InfoStat software with a design of repeated measures. The space and time Cd concentrations do not show differences and in 36% of the groundwater samples exceeded the guide value, showing a patch of a high risk for human consumption as drinking water at southwestern areas. High arsenic levels surpassed the guide values in 86% of the sampled groundwaters with the highest levels in the low landforms of the studied basin. Towards the river mouth, the surface waters yielded increased Cd levels exceeding the reference level in 37.5% of samples. At this position and during the same period, As had the highest concentrations. Unacceptable Cd concentrations had a significant correlation with high As levels, increasing the risk for human consumption as drinking water. The presence of As-Cd is related to natural sources and appears linked to the aeolian loess lithologies contacting surface and groundwaters in the sedimentary sequences.

**Keywords:** Hydric resources, Cadmium, Arsenic, Human consumption

## INTRODUCCIÓN

El cadmio (Cd) es un elemento no esencial que se halla en forma natural en la corteza terrestre. Su fuente de provisión más relevante a la atmósfera es la actividad volcánica continental al igual que el vulcanismo profundo de los océanos (Hutton, 1983; WHO, 1992; Nriagu and Pacuna, 1998). No obstante, desde fines del siglo XX y principio del XXI, el incremento de la actividad industrial ha sido determinante en un aumento de la contaminación ambiental por cadmio de origen antrópico, el que ha afectado progresivamente a los diferentes compartimientos de los ecosistemas (Pinto et al., 2004). El tabaco, la industria del acero, los pigmentos vidrio-plástico, los electrodos de baterías Ni-Cd, la quema de combustibles fósiles y las actividades mineras junto a la producción de metales no ferrosos y de fertilizantes fosfatados son fuentes de aporte de la mayor parte del Cd a las distintas matrices ambientales (Salazar Lugo y Reyes Gil, 2000).

En los acuíferos freáticos de las áreas sudoccidentales de la llanura pampeana, se ha detectado por primera vez un elevado nivel de Cd de origen natural, el que a raíz de su coexistencia con As y otros oligoelementos acentúan el riesgo de afectación sobre la salud cuando el agua subterránea es utilizada por largos períodos como agua de bebida humana (Bundschuh et al., 2008). El agua es la principal vía de acceso de As y de Cd al ser humano. Estos dos elementos, en sus formas biodisponibles y aún en bajas concentraciones, pueden ser perjudiciales para todos los organismos vivos produciendo toxicidad en plantas y animales al acumularse e incorporarse posteriormente en la cadena alimenticia, transfiriéndose luego a los niveles tróficos más elevados (Spurgeon et al., 1994 y 2004; Madero y Marrugo, 2011; Gebrekidan et al., 2013; Huang et al., 2014).

Los efectos del Cd sobre la salud humana como consecuencia de contaminación ambiental han sido reportados desde 1968 cuando en familias agrícolas de Toyama (Japón) se identificó el síndrome de Itai-Itai, el que fue detectado en la población a raíz de un brote epidémico de intoxicación ocasionado por la ingestión de arroz contaminado con Cd, el cual era irrigado con aguas de desechos mineros. Las personas afectadas, principalmente mujeres post-menopáusicas, sufrieron deformación de los huesos, acompañada de intensos dolores y fracturas (Kasuya et al., 1983; Iwata et al., 1991). Otro

caso emblemático ocurrió en la década de 1990 en distintas regiones de Alemania donde investigaciones realizadas en el agua de consumo detectaron elevados niveles de Cd como producto de vertidos y depósitos residuales extremadamente tóxicos originados durante la segunda guerra mundial (Schulze et al., 1994). Más recientemente, se han descrito síntomas clínicos asociados a la exposición crónica del Cd en Tiangxi (China), los que han sido relacionados con la contaminación de alimentos generada a través de la aplicación a los cultivos de aguas de regadío procedentes de lugares próximos a explotaciones mineras de tungsteno (Cai et al., 1995; Nishijo et al., 1995).

Según el grado de severidad de la afectación pueden evolucionar enfermedades cardiovasculares, hipertensión, problemas de reproducción y anomalías en los huesos (Goyer and Clarksom, 2001; Segura Muñoz et al., 2003; Holguín et al., 2006; Arriazu Navarro, 2007; Tchernitchin et al., 2008; Rodríguez Serrano et al., 2008; Satarug et al., 2010; Kah et al., 2012; Martínez Flores et al., 2013).

Por otra parte, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) de USA y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) han determinado que el Cd es uno de los contaminantes ambientales más riesgosos por su potencial carcinogénico y por su capacidad residual en el organismo humano. Los órganos más sensibles son el hígado y riñón, particularmente cuando las concentraciones en el agua de consumo superan el valor límite ( $0,003 \text{ mg.l}^{-1}$ ) establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006). Además de las excesivas concentraciones, la dosis, el modo de la exposición y la duración de la misma, la edad, el sexo, la dieta, el estilo de vida, las enfermedades pre-existentes y las interacciones con otros elementos (p.e As, Zn, Cu, Ni) son otros factores determinantes del perjuicio en la salud humana (Barret, 2010).

Los efectos negativos sobre la salud humana que ocasionan las elevadas magnitudes de Cd en las aguas utilizadas para consumo por prolongados períodos y sin tratamientos previos, podrían verse incrementados ante la presencia de As. En los recursos hídricos superficiales y subterráneos de las áreas sudoccidentales de la llanura pampeana de Argentina, el As se encuentra entre los contaminantes químicos naturales más relevantes y coexiste con otros elementos traza (F, B, V, U, Mo, Co, Ni, Pb, etc.) (Christian y Hopenhayn, 2004; Fernández Turiel, et al., 2005; Nicolli, et al., 2013). En esta zona, algunos estudios precedentes han postulado que el riesgo potencial representado por el par As-Cd en aguas de consumo también se vería reforzado por su asociación hidrogeoquímica con los otros oligoelementos previamente mencionados (Silva Busso y Santa Cruz, 2005).

Sobre la base de lo expuesto se abordó el estudio de la ecotoxicología del Cd y sus posibles interacciones con otros oligoelementos considerando que: i) en este estudio, se detectó por primera vez la asociación As-Cd en la cuenca del Arroyo El Divisorio, ii) en esta zona existe el riesgo de desarrollar patologías ambientales vinculadas al As y/o el Cd en aquellas poblaciones rurales, periurbanas y urbanas sin acceso a la red de abastecimiento de agua potable, iii) la coexistencia de elevadas concentraciones de As y de Cd en los acuíferos freáticos y el efecto sinérgico entre ambos reforzaría el riesgo de afectación por hidroarsenicismo ocasionado en el largo plazo a raíz del consumo de aguas subterráneas o superficiales no tratadas, iv) la presencia de As en orina, derivado del consumo de agua naturalmente contaminada extraída del acuífero freático y detectado en pobladores de áreas aledañas a la cuenca estudiada, constituye un indicador temprano de exposición a la arsenotoxicidad y también constituiría un alerta respecto del riesgo de afectación de la salud por Cd, v) la utilización en proyectos de irrigación de aguas freáticas con As y Cd elevado introduciría estos oligoelementos en los cultivos, vi) su consumo posterior como alimentos constituye otra vía de acceso al ser humano la que, en adición al agua contaminada, conlleva efectos nocivos en la salud.

La explotación agrícola-ganadera constituye la principal actividad económica en la cuenca del arroyo El Divisorio, determinando una trascendental presencia de población rural que hace uso del recurso hídrico para el consumo humano y que podría producir el deterioro de la salud de las personas cuando el Cd se presenta en niveles que superan los valores guías de referencia. El estudio se abordó a partir de las siguientes hipótesis: 1- la variabilidad espacial de las concentraciones del As y del Cd delimita un patrón geográfico heterogéneo en la distribución dentro de la cuenca de las zonas de riesgo para el consumo en las que, a raíz de la co-ocurrencia de As y Cd, se ven acentuados los niveles de toxicidad de las aguas, 2- la lixiviación, las concentraciones y el flujo de oligoelementos en el medio acuoso, entre ellos As y Cd, responden a la incidencia de factores tales como los minerales primarios y secundarios en la fase sólida (tipo y frecuencia), las características del medio geoquímico y las condiciones climáticas/paleoclimáticas, 3- la coexistencia de los distintos oligoelementos en la fase acuosa está definida por el grado de afinidad entre ellos y por las diversas asociaciones geoquímicas con otros componentes del sistema sedimento-suelo-agua, 4- la presencia de As y de Cd en las aguas freáticas obedece a la naturaleza de los sedimentos loésicos hospedantes del acuífero freático y a la presencia de materiales parentales de tipo loésico en los

que evolucionan los suelos del área, 5- la constitución mineralógica del loess, dominante en los tramos superficiales de las secuencias, y la estabilidad de los minerales ante los procesos de meteorización son determinantes de la disponibilidad de los diferentes grupos de elementos incorporados luego a la fase acuosa. Se plantearon los siguientes objetivos: 1- estudiar la variación espacio-temporal de las concentraciones de As y de Cd, 2- delimitar las áreas de mayor riesgo para la comunidad, 3-analizar el grado de correlación entre Cd-As y 4- evaluar las probables fuentes de aporte de Cd al agua.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Área de estudio**

La cuenca del arroyo El Divisorio se extiende en un área ubicada en el sur bonaerense, la que geomorfológicamente corresponde al sector meridional del Positivo de Ventania (González Uriarte, 1984). Se sitúa en el partido de Coronel Pringles y está delimitada por los meridianos 61°40' y 61°80' de longitud oeste y por los paralelos 38°20' y 38°50' de latitud sur (Fig. 1), abarcando una superficie de casi 400 km<sup>2</sup>. El curso principal tiene una longitud de 40 km y desemboca en el embalse Paso de las Piedras, este último es utilizado para el abastecimiento de agua potable para una población de aproximadamente 400.000 habitantes residentes en las ciudades de Bahía Blanca y Punta Alta y también para el consumo industrial (Espósito et al., 2008; Esposito, 2014).

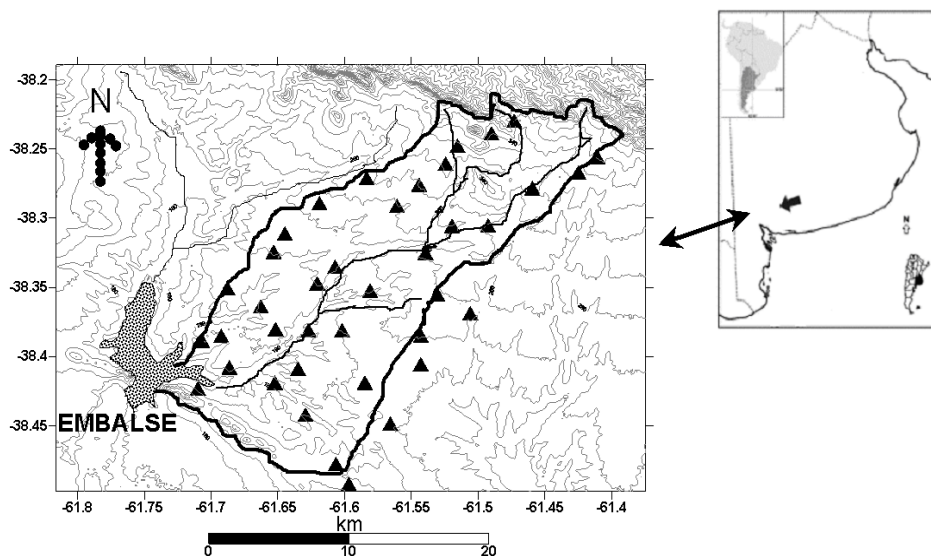
El arroyo El Divisorio integra el sistema hidrológico del Río Sauce Grande, donde las precipitaciones son generadoras de los escurrimientos superficiales o aguas libres y del flujo subterráneo. La corriente del curso principal es de carácter permanente y sufre amplias variaciones en los períodos de sequía, sin embargo, tiene un importante flujo base que ingresa al embalse, aportando el 20 % del volumen total del agua almacenada y el 50 % de los contaminantes presentes (Espósito et al., 2008; Orioli et al., 2008).

El relieve se caracteriza por presentar una diferencia de gradientes marcada entre las pendientes existentes, de modo que en la zona estudiada pueden diferenciarse dos subcuencas, la superior y la media-inferior. El elevado gradiente de las pendientes asociadas al sector superior produce concentraciones de la escorrentía en los tramos medio e inferior (cauce efluente), los que se desarrollan en una superficie que comprende un 65,4% del total del área de la cuenca (Espósito, 2014).

### **Colección y análisis de las muestras de agua**

Con la finalidad de evaluar la calidad de las aguas se realizaron tres campañas de muestreo en distintos períodos estacionales: invierno de 2008, otoño de 2009 y primavera-verano de 2009. La toma de muestras se llevó a cabo en 38 estaciones correspondientes a pozos y perforaciones, entre ellas 16 se sitúan en la subcuenca superior y 22 en la subcuenca media-inferior (Fig. 1). La altitud sobre el nivel del mar de los puntos muestreados y su ubicación geográfica se establecieron empleando el sistema de posicionamiento global (GPS) mediante un localizador Garmin Etrex Vista HCx.

En cada sitio, se tomó una muestra y tres réplicas, las que fueron recolectadas en botellas de plástico de 500 cm<sup>3</sup> de capacidad, luego cerradas herméticamente, rotuladas y trasladadas al laboratorio en conservadora. En estas condiciones, también se extrajeron 9 muestras del recurso hídrico superficial, tres de las cuales pertenecen a la cabecera de la cuenca y las seis restantes al sector medio-inferior. A fin de valorar la calidad de las aguas se tomaron como referencia los valores guía establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006; Cd: 0,003 mg.l<sup>-1</sup>; As: 0,01 mg.l<sup>-1</sup>).



**Figura 1:** Ubicación geográfica del área de estudio e identificación de los sitios de colección de muestras de agua (triángulos negros).

**Figure 1:** Geographical location of the studied area and setting of sites of water sampling sites (black triangles).

Las determinaciones cuali-cuantitativas de las muestras de agua fueron realizadas por el Laboratorio de Análisis Químicos (LANAQUI) de CERZOS-CONICET, ubicado en el Departamento de Agronomía (UNS). Aquellas destinadas a la cuantificación de nitrógeno, pH, conductividad eléctrica y aniones fueron analizadas sin tratamientos previos (preservación, filtración, etc.), controlando solo la cadena de frío. En contraste, las destinadas a la determinación de los demás parámetros ( $PO_4^{2-}$ , V, B, F,  $HCO_3^-$ ) fueron preservadas con ácido nítrico ( $HNO_3$ ) (Merck ultrapur al 0,5 %). Los aniones fueron analizados empleando Métodos Normalizados según APHA et al. (2005) y los cationes (Cd-As) se determinaron con un espectrómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), Shimadzu 9000 simultáneo de alta resolución. La cuantificación de los fluoruros se efectuó mediante un medidor Hanna (HI 98401). Solo se exponen aquí los resultados referidos a las concentraciones intracuenca halladas para el Cd y el As en las distintas estaciones climáticas.

### **Caracterización climática, hidroquímica y análisis estadístico de la información**

Las precipitaciones en el área de estudio se analizaron a partir de datos pluviométricos cada 24 horas obtenidos en tres estaciones: Estancia Las Águilas (S 38°17'08.3" - O 61°29'32.1") (1914-2009), correspondiente a la subcuenca alta, Establecimiento Sánchez (S 38°17'09.9" - O 61°36'23.7") (1967-2009) y Estación Lartigau, (S 38°26'50.3" - O 61°33'56.6") (1914-2009), ambas ubicadas en el sector medio-inferior de la cuenca. Con los valores de concentraciones en las aguas subterráneas para los distintos elementos analizados en cada sitio y aplicando el software Surfer V.8, se confeccionaron mapas de curvas de isoconcentraciones, las que indican la vulnerabilidad del recurso a la contaminación natural en los sectores más afectados. Se utilizó el mapa base digitalizado para trazar las curvas equipotenciales a fin de determinar la morfología y el sentido de escurrimiento subterráneo del acuífero freático. Además, se evaluó la tendencia de las concentraciones de los elementos analizados respecto a la cota sobre nivel del mar (msnm), seleccionándose para ello cinco sitios de muestreo pertenecientes al curso principal y situados cada uno a distinta altitud (906, 913, 925, 929 y 934 msnm).

El tratamiento estadístico de la información se efectuó mediante el software InfoStat (Di Rienzo et al., 2013) siguiendo el diseño de medidas repetidas, debido a que los muestreos durante las diferentes campañas se realizaron siempre en los mismos puntos. A fin de efectuar la comparación de medias, a los resultados significativos detectados por este análisis se los sometió al test de Fisher ó de Diferencia Mínima Significativa (DMS o LSD). Los análisis de correlaciones y regresiones lineales entre todas las variables analizadas con respecto al As, al igual que los análisis de

frecuencia, se realizaron sin discriminar las fechas ni sectores de la cuenca para cada campaña de muestreo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El acuífero freático actúa como un sistema activo, su recarga se produce en el ambiente de las Sierras de la Ventana principalmente por la infiltración de las precipitaciones las que, respondiendo a las características típicas de este sistema serrano, son distribuidas en todo el ámbito de la cuenca. La morfología del acuífero freático condiciona la hidrodinámica de los flujos subterráneos, la cual se expone a través de un notable paralelismo entre las equipotenciales definiendo una clara orientación de la descarga hacia el embalse Paso de Las Piedras, en un sentido diagonal desde el noreste al sudoeste y con un gradiente hidráulico del orden del 6‰, producto de la variación de profundidad de los niveles de agua en las perforaciones. La pendiente media del cauce principal, la que controla el escurrimiento directo, es de 0,8 % (Espósito, 2014). La Figura 2 muestra la hidrodinámica del agua subterránea en el período primavera-verano. En términos generales, la capa de agua registró una profundidad variable en un rango que osciló entre 1,2 m en los fondos de los valles y cercanías de cauces y 41 m en el interfluvio del sector sudoeste.

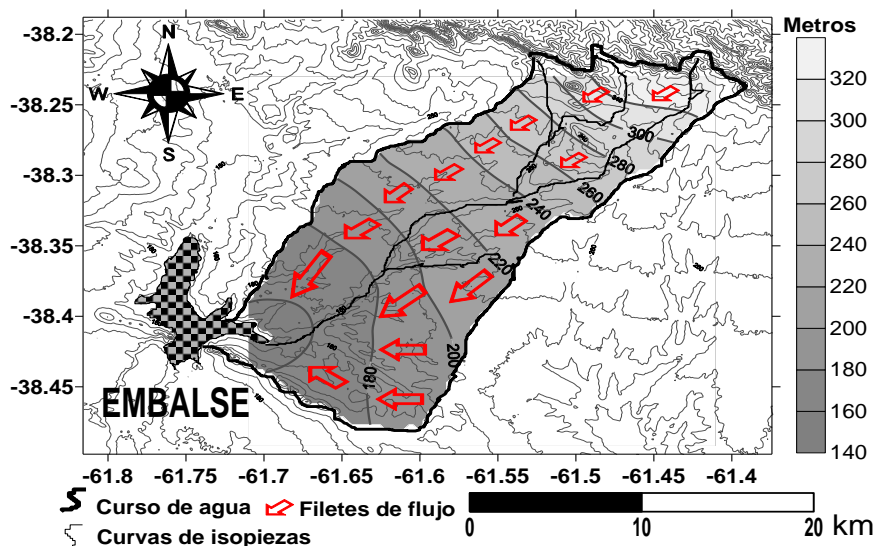


Figura 2. Mapa de la hidrodinámica del agua subterránea.  
Figure 2. Map of groundwater hydrodynamics.

A los efectos prácticos e ilustrativos, para la construcción de las curvas de isopiezas y de isoconcentraciones de los elementos presentes en el recurso estudiado, se utilizó el mapa base de la cuenca, sin considerar la red de los cursos de agua superficiales. Si se hubiera tenido en cuenta el cauce principal, estas isocurvas cerrarían sobre el curso sin superponerse al mismo ya que el arroyo tiene un comportamiento efluente y recibe aportes de ambas márgenes con características químicas diferentes, las que alteran la concentración de los iones analizados y el volumen de agua del flujo básico.

Los resultados correspondientes a las concentraciones de As y Cd se presentan en la Tabla 1.

En cuanto al Cd, la distribución espacial y temporal de las concentraciones medias en las aguas subterráneas, no arrojó diferencias significativas ( $p > 0.05$ ), demostrando que el comportamiento hidroquímico en ambas subcuencas no es fuertemente influenciado por el tránsito del flujo subterráneo, ni por la estacionalidad de las precipitaciones que contribuyen alternativamente a la recarga y descarga del sistema en distintos períodos (Fig. 3). La recarga hídrica recibe aportes estacionales de las precipitaciones modificando las características hidroquímicas de las aguas, y por otra parte, el acontecimiento de eventos extremos de crecidas o sequías perturban las características funcionales de la cuenca. En el lapso de tiempo estudiado ocurrió un período en el que, a raíz de una intensa sequía, no se manifestó estacionalidad de las precipitaciones y por ello, las concentraciones medias del Cd permanecieron en valores elevados en todos los tramos de la cuenca, los que oscilaron entre 0,003 y 0,004  $\text{mg.l}^{-1}$  para las distintas estaciones climáticas.

Elementos	Estación climática	Recurso Analizado	Subcuencas	Valores Medios (mg.L <sup>-1</sup> )	Valores Máximos (mg.L <sup>-1</sup> )	Valores Mínimos (mg.L <sup>-1</sup> )
Cd	Invierno	Subterráneo	Superior	0,004	0,006	0,001
			Media-inferior	0,004	0,007	0,001
		Superficial	Superior	0,003	0,004	0,001
			Media-inferior	0,004	0,005	0,003
As	Invierno	Subterráneo	Superior	0,040	0,088	0,010
			Media-inferior	0,060	0,114	0,012
		Superficial	Superior	0,020	0,022	0,019
			Media-inferior	0,033	0,052	0,022
Cd	Otoño	Subterráneo	Superior	0,003	0,006	0,002
			Media-inferior	0,004	0,007	0,001
		Superficial	Superior	0,002	0,002	0,002
			Media-inferior	0,004	0,007	0,003
As	Otoño	Subterráneo	Superior	0,020	0,045	0,009
			Media-inferior	0,030	0,061	0,009
		Superficial	Superior	0,010	0,011	0,009
			Media-inferior	0,024	0,033	0,019
Cd	Prim-Verano	Subterráneo	Superior	0,003	0,004	0,002
			Media-inferior	0,003	0,005	0,001
		Superficial	Superior	0,001	0,001	0,001
			Media-inferior	0,003	0,004	0,001
As	Prim-Verano	Subterráneo	Superior	0,030	0,063	0,009
			Media-inferior	0,050	0,123	0,009
		Superficial	Superior	0,009	0,009	0,009
			Media-inferior	0,020	0,030	0,013

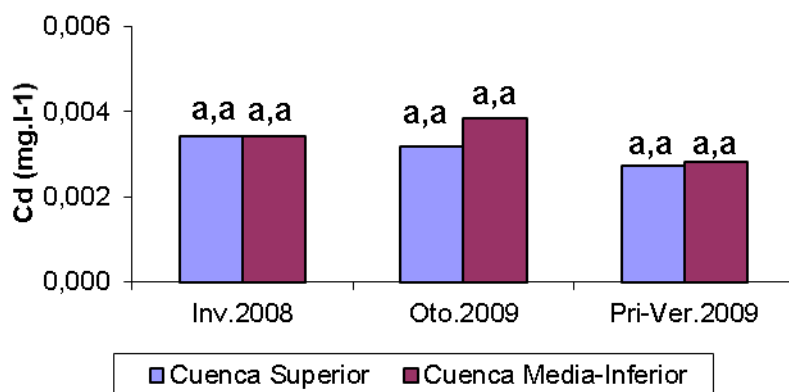
**Tabla 1.** Concentraciones de As y de Cd en las cuencas Superior y Media-inferior durante el otoño (2009), invierno (2008) y primavera-verano (2009).

**Table 1.** As and Cd concentrations in the Upper and Middle-lower basin during autumn (2009), winter (2008) and spring-summer (2009).

Los valores extremos hallados en el agua subterránea considerando los distintos períodos de muestreo estuvieron en un rango de concentraciones que oscilaron entre un mínimo de 0,001 mg.l<sup>-1</sup> y un máximo de 0,007 mg.l<sup>-1</sup> (Tabla 1). El valor guía de referencia de la OMS (Cd: 0,003 mg.l<sup>-1</sup>) se superó en un 36% de las muestras, cuya distribución de frecuencias fue asimétrica (Fig. 4). El intervalo modal comprendido en el rango entre 0,0025 y 0,0035 mg.l<sup>-1</sup> corresponde al 30 % de las muestras del acuífero libre, estos valores están cercanos o bien superan ligeramente el límite de tolerancia sugerido por la OMS.

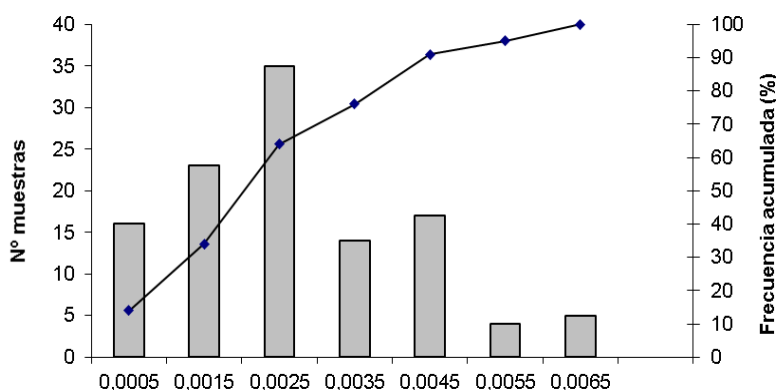
De acuerdo a las curvas de isoconcentraciones y a los análisis estadísticos, la distribución espacial del Cd en las aguas del nivel freático es irregular, observándose un parche de alto riesgo para el consumo humano en el sudoeste de la cuenca (Fig. 5). En la cuenca El Divisorio, al igual que en la amplia región pampeana meridional adyacente a la misma, se detectó heterogeneidad espacial para las concentraciones del Cd y también para otros oligoelementos (As, F, B y V) asociados a él (Paoloni et al., 2003; Paoloni et al., 2005; Paoloni et al., 2010; Espósito et al., 2013).

El biplot que muestra el comportamiento de estas variables en el plano de las dos primeras Componentes Principales denotó altos porcentajes de reconstrucción, los que superan el 87 % (Fig. 6). Asimismo, en el cuadrante I se observó asociación entre Cd y As y se detectó un mayor grado de correlación entre ellos en las muestras procedentes de las perforaciones ubicadas en el sector medio-inferior de la cuenca, las que se colectaron en invierno. En los cuadrantes II y III se ubicaron los pozos pertenecientes a la sección superior de la cuenca, analizados para las distintas campañas, en las que se hallaron las menores concentraciones de estos contaminantes en las aguas subterráneas.



**Figura 3.** Comparación espacio-temporal de la concentración de Cd en las aguas subterráneas de la cuenca del arroyo El Divisorio. Letras distintas delante de la coma indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre sectores de la cuenca y letras distintas detrás de la coma indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre muestreos.

**Figure 3.** Space-time comparison of Cd concentrations in groundwaters of El Divisorio stream basin. Different letters before coma indicate significant differences ( $p < 0,05$ ) between different sectors within the basin and different letters after coma indicate significant differences ( $p < 0,05$ ) between sampling campaigns.



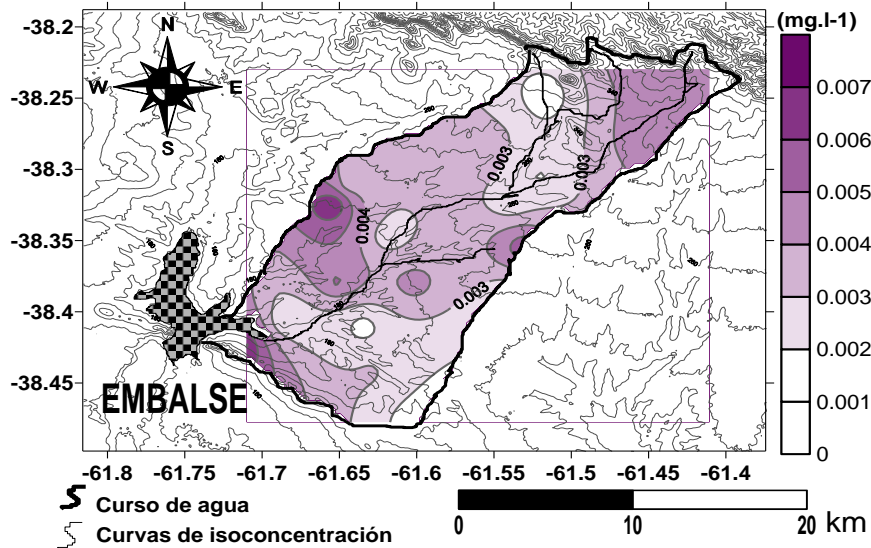
**Figura 4.** Distribución de frecuencias relativas y acumuladas de las concentraciones de cadmio en el nivel freático de la cuenca.

**Figure 4.** Relative and accumulated frequencies of cadmium concentrations in the phreatic level of this basin.

Con la finalidad de cuantificar el grado de asociación de los elementos analizados en las aguas subterráneas, se efectuó un Análisis de Correlación Lineal en la totalidad de las muestras colectadas en la cuenca sin dividir en sectores para las tres fechas de muestreo. Se halló una relación positiva altamente significativa ( $p < 0,01$ ) entre Cd-As para las campañas realizadas en el invierno de 2008 ( $r = 0,59$ ), otoño de 2009 ( $r = 0,73$ ) y primavera-verano de 2009 ( $r = 0,78$ ), indicando la co-ocurrencia de ambos elementos, reafirmando el alto grado de contaminación que presenta este recurso en la región y el riesgo al que está expuesta la población residente en las zonas rurales, periurbanas y urbanas de las localidades Paraje Frapal, Lartigau y El Divisorio particularmente.

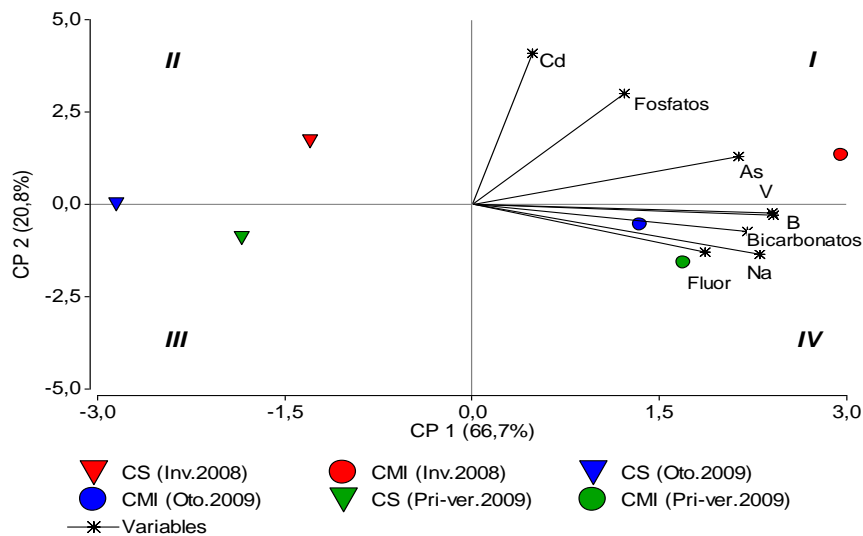
En el acuífero freático de El Divisorio, el cadmio y el arsénico coexisten en elevadas concentraciones. Con respecto al As, sus concentraciones resultaron más altas en el agua subterránea que en el curso superficial (Tabla 1). Las medias de As indicaron niveles de toxicidad, de acuerdo al criterio adoptado por la OMS, en todas las estaciones climáticas siendo más acusadas en las zonas pertenecientes a la subcuenca media-inferior. Para el invierno se determinaron los siguientes valores medios: 0,04 mg.l<sup>-1</sup>, cuenca superior; 0,06 mg.l<sup>-1</sup>, cuenca media-inferior. En tanto, estos valores decrecieron en primavera-verano: 0,03 mg.l<sup>-1</sup>, cuenca superior; 0,05 mg.l<sup>-1</sup>, cuenca inferior. Las medias más bajas correspondieron a la estación otoño: 0,02 mg.l<sup>-1</sup>, cuenca superior; 0,03 mg.l<sup>-1</sup>, cuenca media-inferior.





**Figura 5.** Mapa de isoconcentraciones y distribución de cadmio en el agua subterránea durante la campaña del invierno (2008).

**Figure 5.** Map of is concentrations and cadmiun distribution in groundwater during the sampling compaign of winter (2008).



**Figura 6.** Gráfico BIPLLOT de las dos primeras Componentes Principales para las concentraciones de los elementos en las aguas subterráneas de la cuenca.

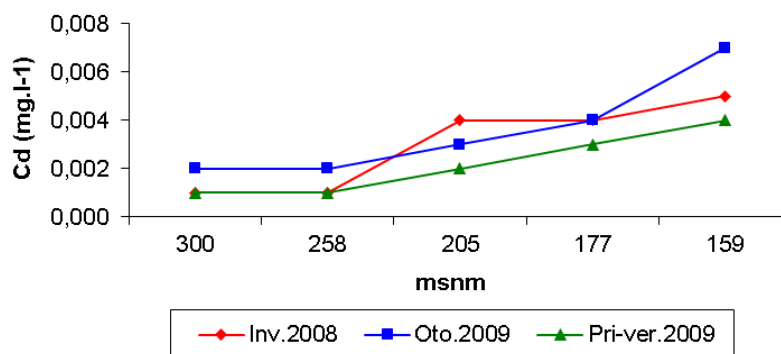
**Figure 6.** Biplot of the two first Principal Components for elements concentrations in groundwaters of this basin.

Individualmente, el Cd y el As afectan al ser humano con consecuencias negativas para diversos órganos, cuando ambos se asocian en el agua de bebida estos efectos pueden verse potenciados y aumentar con ello la peligrosidad para una utilización prolongada.

En los puntos de descarga del acuífero hacia los tramos bajos de la cuenca, se hallaron los niveles máximos de As dentro de la cuenca, los que correspondieron al muestreo de invierno (0,12 mg.l<sup>-1</sup>) corroborando importantes excesos de As en el 86 % de las muestras de agua subterránea.

Para las aguas superficiales de la cuenca, el arroyo El Divisorio presenta concentraciones de Cd crecientes durante su recorrido hacia la desembocadura en el embalse y para las tres estaciones climáticas analizadas, las que definen la variabilidad espacial (Fig. 7). En las nacientes, arrojó magnitudes mínimas de 0,001 mg.l<sup>-1</sup> (invierno-primavera-verano) y 0,002 mg.l<sup>-1</sup> (invierno), ambas inferiores al valor en vigencia considerado tolerable (Tabla 1). El mayor nivel de Cd (0,007 mg.l<sup>-1</sup>)

correspondió al muestreo de otoño en cercanía a la desembocadura, donde la calidad del agua también se vio deteriorada en las otras estaciones estudiadas (invierno-primavera-verano). Por su parte, la distribución temporal del Cd presentó diferencias leves entre los distintos muestreos, disminuyendo los tenores en la campaña realizada en la estación climática de primavera-verano (Fig.7).



**Figura 7.** Variación de las concentraciones de Cd en función de la cota de los distintos sitios del curso principal del arroyo El Divisorio.

**Figure 7.** Variability of Cd concentrations as a function of elevation of the sampling sites of the main course of El Divisorio stream.

En el área de estudio, el clima es templado de transición, con estacionalidad marcada y las precipitaciones erráticas. Las diferencias de temperaturas son pronunciadas entre verano e invierno y la primavera y el otoño son moderados (Scian, 2010).

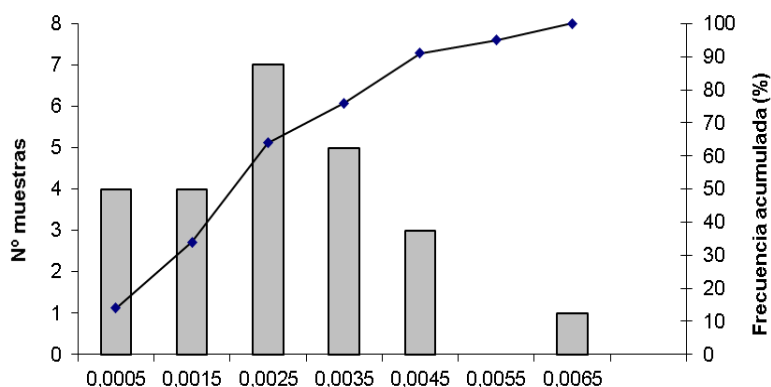
El análisis de la distribución de las precipitaciones medias mensuales históricas indica que los mayores aportes pluviales se producen principalmente en el período primavera-verano (537 mm), concentrando alrededor del 70% las lluvias anuales (767 mm) que provocan la recarga hídrica a la cuenca. En este período, se incrementa la humedad del suelo y se promueven los escurrimientos superficiales. Por ende, aumentan los volúmenes de agua en el curso principal produciendo, a raíz del efecto precipitación-escurrimiento, un fenómeno de dilución del Cd más rápido en las aguas superficiales que en las subterráneas, tal como lo expone la disminución de los tenores de Cd en la campaña realizada durante la primavera-verano de 2009 (Fig.7).

Magnitudes similares de Cd fueron encontradas por Sequeira et al., (2008) en un estudio realizado en la cuenca de la Laguna de Púan (0,006 mg.l<sup>-1</sup>), provincia de Buenos Aires. Los valores máximos de Cd detectados en aguas del sudoeste pampeano son significativos cuando se los compara con las concentraciones halladas por Curvale et al., (2008) en aguas del Dique Cruz de Piedra, provincia de San Luis, las que no llegaron a superar el límite establecido por la OMS.

La distribución de las frecuencias de las concentraciones de Cd en las aguas superficiales es irregular y el 37.5 % de los puntos muestreados sobrepasa el límite de referencia establecido para el consumo humano (Fig. 8). El intervalo modal corresponde a un rango de valores entre 0,0025 y 0,0035 mg.l<sup>-1</sup>, al igual que para las aguas freáticas, en este rango de concentraciones queda comprendido un 30 % del total de las muestras analizadas.

En la cuenca estudiada y durante el mismo período de tiempo, el recurso hídrico superficial alcanzó una concentración máxima de As correspondiente a 0,052 mg.l<sup>-1</sup> en invierno, el que denota un exceso marcado respecto del valor guía de la OMS (0,01 mg.l<sup>-1</sup>) y un muy ligero incremento respecto del sugerido por el CAA (0,05 mg.l<sup>-1</sup>) actualmente en vigencia. Generalizando, el 70 % de las de aguas superficiales analizadas superan el límite establecido por la OMS y la cuenca media-inferior resulta más comprometida por la presencia asociativa de As-Cd.

Es importante mencionar que en la cuenca no se desarrollan actividades antrópicas mineras ó de producción industrial, las que con sus efluentes podrían contribuir como posibles aportantes de contaminantes (desechos de curtiembres, anticorrosivos, desechos de baterías etc.) por lo que se desestiman como posibles fuentes de abastecimiento de Cd.



**Figura 8.** Distribución de frecuencias relativas y acumuladas de las concentraciones de cadmio en las aguas superficiales.

**Figure 8.** Distribution of relative and accumulated frequencies of cadmium concentrations in surface waters.

Los fertilizantes fosfatados contienen ciertas cantidades de Cd en su principio activo, el cual se infiltra en el suelo cuando éstos se aplican masivamente sin contemplar un uso razonable y prácticas sustentables en la producción de los cultivos (Vega, 1985; Malpartida, 2007). De acuerdo a los resultados informados por el programa United Nations Environment Programme Chemicals, el mayor aporte de Cd al ambiente se produce por la aplicación de los fertilizantes fosfatados y según ATSDR (2007) esta fuente de aporte representa el 34 % del total de Cd que ingresa al recurso hídrico.

En el área estudiada, la producción ha sido básicamente ganadera, aunque en las últimas décadas se ha intensificado la agricultura basada en la aplicación de insumos. Sin embargo, la adición de fertilizantes fosfatados a los cultivos se realiza solo a la siembra y por ello puede interpretarse que la principal fuente de abastecimiento de Cd a la fase soluble es de origen natural. En condiciones de régimen de humedad ústico en transición al údico, los procesos de meteorización de los sedimentos que forman parte de las litologías regionales y la posterior lixiviación de los elementos liberados de la estructura mineral, enriquecen el medio acuático en este catión tóxico. Al igual que para el As, los sedimentos loésicos hospedantes del acuífero constituyen la principal fuente de provisión de Cd a los recursos hídricos.

## CONCLUSIONES

Las concentraciones de Cd en el recurso hídrico superficial tuvieron una tendencia creciente, con un incremento desde las nacientes hacia la desembocadura. No obstante, independientemente del período de sequía acontecido en la zona de estudio determinante de una limitada recarga hídrica durante la primavera-verano, las concentraciones de Cd sufrieron un decrecimiento como consecuencia del efecto de dilución en este período.

A diferencia del recurso hídrico superficial, las aguas freáticas no acusaron una marcada variabilidad temporal en las concentraciones de Cd, las que se mantuvieron en niveles casi constantes para las distintas estaciones climáticas estudiadas. En el acuífero más cercano a la superficie, los tenores de Cd fueron elevados mostrando una distribución espacial irregular y un parche de mayor riesgo para el consumo humano en el sudoeste de la cuenca. Durante el período estudiado, las concentraciones no aceptables de Cd se correlacionaron significativamente con altos niveles de As, acrecentando la peligrosidad de la ingesta por extensos períodos de tiempo de las aguas afectadas.

Independientemente de las condiciones climáticas y de la posición de los sitios muestreados dentro de la cuenca, se registraron mayores niveles de As y Cd en el acuífero freático respecto de las aguas superficiales. Ello obedece a una circulación más limitada del escurrimiento subterráneo asociada a mayor lentitud en la evacuación del flujo del acuífero comparado con el escurrimiento directo del curso superficial.

La presencia de Cd, sus elevadas concentraciones y la co-ocurrencia As-Cd detectadas en este estudio obedecen a fuentes naturales vinculadas a las litologías de origen eólico y de tipo loésico, las que se hallan en contacto con las aguas superficiales y constituyen las secuencias sedimentarias en la que se hospeda el acuífero freático.

**Agradecimientos:** El trabajo de investigación fue subsidiado por FONCYT (PICT-2012-2947). Se agradece al Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur (UNS).

## REFERENCIAS

- ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades), (2007). Resumen de Salud Pública del Cadmio. División Toxicología. Depto. de Salud y Servicios Humanos de EEUU. [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs24.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs24.html).
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WPCF (Water Pollution Control Federation), (2005). Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 21th edn. Washington.
- Arriazu Navarro, R., (2007). El cadmio, ¿Carcinogénico prostático o no? Departamento de Histología y Anatomía Patológica. Universidad de San Pablo, Madrid, España, pp 9.
- Barret, J., (2010). El cadmio y el cáncer de mama. *Environmental Health Perspectives*, 52(2): 183-184.
- Bundschuh, J., y otros dieciocho, (2008). Distribución de arsénico en la región sudamericana. En: Distribución del As en las regiones Ibérica e Iberoamericana. RED IBEROARSEN-CYTED. Bundschuh J., A. Pérez Carrera, M.I. Litter (Eds.). Edición CYTED, Buenos Aires, pp 137-186.
- Cai, S., L. Yue, Q. Shang, G. Nordberg, (1995). Cadmium exposure among residents in an area contaminated by irrigation water in China. *Bull World Health Organ*, 73(3): 359-367.
- Curvale, D.A., A.M. Brigada, R.I. Antón, (2008). Determinación de cadmio en agua-suelo-oligoquetos de la zona del Dique Cruz de Piedra (San Luis Argentina). En Actas del XXI Congreso Argentino de la Ciencia Del Suelo, Potrero de los Funes, Argentina, pp 6..
- Christian, J. y C.M. Hopenhayn, (2004). Is arsenic metabolism in exposed populations influenced by selenium?. *Epidemiology*, 15(4):107-108.
- Di Rienzo, J.A., F. Casanoves, M.G. Balzarini, L. Gonzalez, M. Tablada, C.W. Robledo, (2013). InfoStat versión 2013. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. <http://www.infostat.com.ar>
- Espósito M.E., (2014). Hidrología e hidroquímica de la cuenca del arroyo El Divisorio, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur (UNS), pp 214.
- Espósito, M.E., M.E. Sequeira, J.D. Paoloni, N. Amiotti, (2008). Análisis morfométrico de la cuenca endorreica de El Divisorio, Sudoeste de la Provincia de Buenos Aires. En: Ambiente y recursos naturales del sudoeste bonaerense: Producción, contaminación y conservación. Cazzaniga N.J. y H.M. Arelovich (Eds.). V Jornadas Interdisciplinarias del Sudoeste Bonaerenses, EdiUNS, Bahía Blanca, Argentina, pp 17-29.
- Espósito, M.E., M.E. Sequeira, J.D. Paoloni, M.C. Blanco, N. Amiotti, (2013). High fluorine and other associated trace elements in waters from the south of the Pampean Plain. *Phyton (International Journal of Experimental Botany)*, 82: 35-44.
- Fernández Turiel, J.L., G. Galindo, M.A. Parada, D. Gimeno, M. García Vallés, J. Saavedra, (2005). Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: Origen, movilidad y tratamiento. En: Actas II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología Subterránea. Galindo G., J.L. Fernández Turiel M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (Eds.). IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, pp 1-22.
- Gebrekidan A., Y. Weldegebriel, A. Hadera, B. Bruggen, (2013). Toxicological assessment of heavy metals accumulated in vegetables and fruits grown in Ginfel river near Sheba Tannery, Tigray, Northern Ethiopia. *Ecotox. Environ. Safe*, 95: 171-178.
- González Uriarte, M., (1984). Características geomorfológicas de la porción continental que rodea la Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires. En: Actas IX Congreso Geológico Argentino. AACS (Ed.). Vol. III, S.C. de Bariloche, Argentina, pp 556-576.
- Goyer, R.A. and W.T. Clarksom, (2001). Toxic effects of metals. En: Klaassen CD editor. Casarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons. McGraw-Hill, New York, pp 11-67.
- Holguín, C., H. Rubio, M.E. Olave, R. Saucedo, M. Gutiérrez, R. Bautista, (2006). Calidad del agua del Río Conchos en la región de Ojinaga, Chihuahua: Parámetros fisicoquímicos, metales y metaloides. *Universidad y Ciencia*, 22(1): 51-63.
- Huang, Z., X. Pan, P. Wu, J. Han, Q. Chen, (2014). Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China. *Food Control*, 36: 248-252.

- Hutton, M., (1983). Sources of cadmium in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 7: 9-24.
- Iwata, K., H. Saito, A. Nakano, (1991). Association between cadmium-induced renal dysfunction and mortality. Further evidence. *Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 164: 319–330.
- Kah, M., L. Levy, C. Brown, (2012). Potential for effects of land contamination on human health. 1. The case of cadmium. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B Critical Reviews*, 15: 348-363.
- Kasuya, M., H. Teranishi, K. Aoshima, T. Katoh, Y. Kubota, K. Kobashi, M. Kondoh, M. Tanaka, N. Hagino, (1983). A follow-up study on blood and urine cadmium concentrations in itai-itai disease patients. *Kankyo Hoken Report*, 49:156–159.
- Madero, A. y J. Marrugo, (2011). Detección de metales pesados en bovinos, en los valles de los ríos Sinú y San Jorge, departamento de Córdoba, Colombia. *Revista MVZ Córdoba*, 16: 2391-2401.
- Malpartida, A.R., (2007). Introducción a la Ecotoxicología. *Orientación Ecológica*, pp 40.
- Martínez Flores K., V. Souza Arroyo, L. Bucio Ortiz, L. Gómez Quiroz, M. Gutiérrez Ruiz, (2013). Cadmio: efectos sobre la salud. Respuesta celular y molecular. *Acta Toxicológica Argentina* 21(1): 33-49.
- Nicolli, H.J., J. Rusansky, M.C. Blanco, O. Tujchneider, J. García, C. Falcón, J. Bundschuh, M. Paris, J. Paoloni, M. Sequeira, N. Amiotti, (2013). Co-ocurrencia de uranio, vanadio y molibdeno en acuíferos chaco-pampeanos (Argentina): fuentes, movilidad y procesos de concentración en diversas cuencas. En: VIII Congreso Argentino de Hidrogeología: Aguas subterráneas recurso estratégico. Tomo II. La Plata, Buenos Aires, Argentina, pp 86-93.
- Nriagu, J.O. and J.M. Pacyna, (1998). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.
- Nishijo, M., H. Nakagawa, Y. Morikawa, M. Tabata, M. Senma, K. Miura, H. Takahara, S. Kawano, M. Nishi, E. Mizukoshi, (1995). Mortality of inhabitants in an area polluted by cadmium: 15 years follow up. *Occupational and Environmental Medicine*, 52(3): 181-184.
- OMS (Organización Mundial de la Salud), (2006). Guías para la calidad del agua potable. Vol 1. Recomendaciones. 3ª Ed. Ginebra, pp 398.
- Orioli, G., M.R. Sabbatini, J. Marchena, R. Vázquez, (2008). The impact of agricultural land use on stream chemistry and inputs to an inland reservoir: case of the Sauce Grande River, Argentina. *Hydrology Science Journal*, 53(4): 834–843.
- Paoloni, J.D., C.E. Fiorentino, M.E. Sequeira, (2003). Fluoride contamination of aquifers in the southeast Subhumid Pampa, Argentina. *Environmental Toxicology*, 18(5): 317-320.
- Paoloni, J.D., M. González Uriarte, M.E. Sequeira, C.E. Fiorentino, E. Navarro, (2005). Geoambiente y evaluación de las aguas freáticas del partido de Coronel Dorrego. EdiUNS, Bahía Blanca, 1ª Edición, 26-9, pp 108.
- Paoloni, J.D., M.E. Sequeira, M.E. Espósito, (2010). Los recursos hídricos - evaluación de la calidad. En: *Ambientes y Recursos Naturales del Partido de Bahía Blanca: Clima, Geomorfología, Suelos y Aguas (Sudoeste de la provincia de Buenos Aires)*. Paoloni J.D. (Comp.). 1ª Edición. EdiUNS, Bahía Blanca. Capítulo IV, pp 177-219.
- Pinto, A.P., A.M. Mota, A. de Varennes, F.C. Pinto, (2004). Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. *Science of the Total Environment*, 326: 239-274.
- Rodríguez Serrano, M., N. Martínez de la Casa, M.C. Romero Puertas, L.A. Del Río, L.M. Sandalio, (2008). Toxicidad del cadmio en plantas. *Ecosistemas*, 17(3): 139-146.
- Roy, P. y A. Saha, (2002). Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen. *Current Science*, 82: 38-45.
- Salazar Lugo, R. y R. Reyes Gil, (2000). Efectos tóxicos y mecanismo de tolerancia al Cd en los seres vivos. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 4(13): 17-32.
- Satarug, S., S.H. Garrett, M.A. Sens, D.A. Sens, (2010). Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Environmental Health Perspectives* 118: 182-190.
- Scian, B., (2010). Clima-Bahía blanca y Sudoeste Bonaerenses. En: *Ambientes y Recursos Naturales del Partido de Bahía Blanca: Clima, Geomorfología, Suelos y Aguas (Sudoeste de la provincia de Buenos Aires)*. Paoloni, J.D. (Comp.). 1ª Edición. EdiUNS, Bahía Blanca. Capítulo I, pp 27-83.
- Segura Muñoz, S.I., T.M.M. Beltramini Trevilato, A.M. Takayanagui, (2003). Metales pesados en agua de bebederos de presión. *ALAN* 53(1): 59-64.
- Sequeira M.E., S.N. Fernández, J.D. Paoloni, C.E. Fiorentino, M.E. Espósito, P.J. Antonelli, (2008). Calidad hidroquímica del recurso hídrico en una cuenca endorreica del sudoeste de la provincia de Buenos Aires. *Cuadernos del CURIHAM*, 14(1): 1-11.

- Schulze, D., H. Kupsch, C., Segebade, (1994). Determination of heavy metals in humic substances by instrumental photon activation analysis. *Biological Trace Elements Research*, 43: 267-272.
- Silva Busso, A. y J. Santa Cruz, (2005). Distribución de elementos traza en las aguas subterráneas del partido de Escobar, Buenos Aires, Argentina. *Ecología Austral*, 15: 31-47.
- Spurgeon, D.J., S.P. Hopkin, D.T. Jones, (1994). Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 84: 123–130.
- Spurgeon, D.J., C. Svendsen, P. Kille, A.J. Morgan, J.M. Weeks, (2004). Responses of earthworms (*Lumbricus rubellus*) to copper and cadmium as determined by measurement of juvenile traits in a specifically designed test system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57: 54–64.
- Tchernitchin, A.N., F. Olivares, C. Aranda, R.A. Bustamante, L. Gaete, K. Ferrada, R. Villagra, J. Vera, R.J. Iturbe, Y.A. Kim, N.B. Hernández, T. Bizyak, S. Novsak, (2008). Efectos de exposición aguda a cadmio en la acción de estrógenos en útero de rata impúber. *Revista Chilena de Pediatría*, 79(4): 373-380.
- Vega, S.G., (1985). Toxicología I: Evaluación Epidemiológica de Riesgos Causados por Agentes Químicos Ambientales. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. OPS. OMS. pp. 69.
- WHO (World Health Organization), (1992). *Environmental Health Criteria 135: Cadmium - Environmental Aspects*. Geneva, pp 156.

Recibido: Julio, 2017

Aceptado: Febrero, 2018