



ESTUDIO PRELIMINAR DE ARSÉNICO TOTAL EN UNA LAGUNA PAMPEANA CON ACTIVIDAD HORTÍCOLA

PRELIMINARY STUDY OF TOTAL ARSENIC IN A PAMPEAN LAGOON WITH HORTICULTURAL ACTIVITY

Chiodi, L.^{1,2}; Dolagaratz, A.^{1,2}; Buzzi, N.^{2,3}; Costa, A.⁴; Medici, S.⁴; Brambilla, E.⁵; Fernández, E.⁵; Marcovecchio, J.^{2,3}; Gerpe, M.^{1,2}

¹Laboratorio de Toxicología Ambiental, Departamento de Ciencias Marinas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata. ²Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina. ³Área de Oceanografía Química, Instituto Argentino de Oceanografía (IADO- CONICET/UNS), Bahía Blanca, Argentina. ⁴Laboratorio de Análisis Fares Taie, Mar del Plata. ⁵Laboratorio de Bioquímica Clínica-Grupo Salud Animal, INTA, Balcarce.

leilachiodi@gmail.com

Resumen

El objetivo de la presente investigación fue evaluar la adsorción de arsénico en sedimentos de la laguna de los Padres en relación a aquellos parámetros que pueden influenciar su movilidad; proponiéndose este estudio como punto de partida para el análisis posterior de posibles aportes externos a esta cuenca. Se tomaron muestras de sedimentos y de agua en la laguna y su cuenca superficial. Las concentraciones de arsénico, hierro y manganeso fueron determinadas por espectroscopia de absorción atómica y de plasma inductivamente acoplado. Las concentraciones de As en sedimentos (5,8 -13,5 mg/kg) fueron significativamente superiores a las encontradas en agua (13,8-18,0 ug/L), evidenciando una baja movilidad. Se encontraron correlaciones significativamente positivas entre las concentraciones de arsénico y hierro, no así con manganeso. Estos resultados sugieren la relación entre ambos metales, provocando esa baja movilidad y la partición favorecida hacia los sedimentos.

Palabras clave: arsénico total, sedimentos superficiales, agua, adsorción.

Introducción

El arsénico (As) es un metaloide que está presente en el ambiente de forma natural, si bien, ciertas actividades humanas pueden ser un aporte antrópico de manera puntual. En Argentina, particularmente en la zona Chaco-pampeana, la presencia de As es de origen natural, siendo los sedimentos loésicos con alto contenido de vidrio volcánico la causa de altos niveles en aguas superficiales y subterráneas (Smedley et al. 2005; Nicolli et al. 2012). La presencia de As en aguas superficiales y subterráneas puede ocasionar problemas para la salud humana, como el HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico), y para su uso como agua de riego y agua de bebida para el ganado.

La Laguna de los Padres, ubicada al sudeste de la Provincia de Buenos Aires (Fig. 1), es una laguna somera con poca renovación de agua, la cual se encuentra rodeada por uno de los anillos frutihortícola más importantes de país. Los fertilizantes fosfatados, ampliamente utilizados en las prácticas agrícolas de la zona, suelen presentar residuos de As (Benson et al. 2014), pudiendo constituir una fuente puntual de dicho metaloide a la laguna. Estudios realizados a nivel internacional han demostrado que estos fertilizantes constituyen una fuente de As importante para los suelos (Jayasumana et al. 2015). Es conocido que los sedimentos dulceacuícolas constituyen el principal reservorio, fuente y sumidero, de contaminantes en los ambientes acuáticos. La movilidad del As en la interfaz sedimento-agua es relevante para evaluar su presencia en la columna de agua, principalmente en aquellos cuerpos con potencial uso para consumo humano y ganado y/o riego de cultivos (Puntoriero et al. 2015). La movilidad del As en sedimentos resulta de la combinación de procesos biogeoquímicos asociados a factores hidrológicos (Fendorf et al. 2008). A su vez, la movilidad del As está influenciada por adsorción sobre óxidos e hidróxidos de hierro, y probablemente con aquellos de aluminio y manganeso (Mahimairaja et al 2005). Por lo tanto, el objetivo de la presente investigación fue

evaluar la adsorción de arsénico en sedimentos de la laguna de los Padres en relación a aquellos parámetros que pueden influenciar su movilidad; proponiéndose este estudio como punto de partida para el análisis posterior de posibles aportes externos a esta cuenca.

Materiales y Métodos

El área de estudio comprende la laguna de los Padres y su cuenca superficial: el arroyo de los Padres (afluente); el cual nace en las sierras homónimas y recorre campos con intensa actividad frutihortícola antes de desembocar en la laguna y formar un delta (Campana et al., 2001). Las muestras de sedimento superficial (SS) (n=6) y agua (A) (n=6) fueron colectadas en 5 puntos de muestreo: LP1, Arroyo De los Padres (afluente), LP2, LP3 y LP4, en la laguna, y LP5, Arroyo La Tapera (efluente). Las muestras de sedimento fueron secadas a temperatura ambiente hasta peso constante para luego ser mineralizadas (FAO / SIDA 1983). Las concentraciones de As total en sedimentos y agua fueron determinadas por Espectroscopia de Absorción Atómica, mientras que aquellas de hierro (Fe) y manganeso (Mn) total en sedimentos fueron determinadas por Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). Los resultados fueron expresados en mg/kg peso seco y ug/L. Se determinó alcalinidad, dureza y pH en agua y pH en sedimentos (1g : 10 ml, Fields y Parrot, 1972).

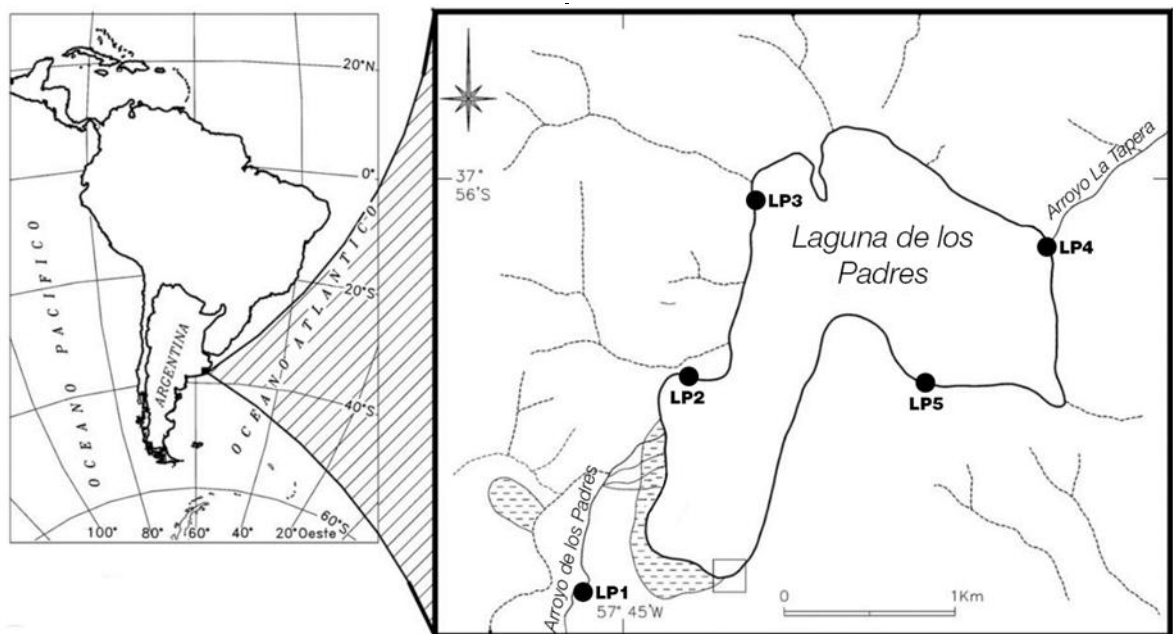


Figura 1. Puntos de muestreo en la laguna de los Padres (en Miglioranza et al, 2004).

Para evaluar un posible aporte externo a la cuenca se calculó el factor de concentración (FC) de Hakanson (1980) para cada sitio de la siguiente manera:

$$FC = \text{Concentración As en el sitio (mg/kg)} / \text{NBL (mg/kg)}$$

Donde NBL es el nivel basal natural de As, cuyo rango para la llanura Chaco-pampeana es de 7-14 mg/kg (Nicolli et al 2012). Los valores de FC fueron calculados considerando ambos extremos del rango.

El tratamiento estadístico se realizó mediante el programa Statistica 99. La presencia de diferencias significativas entre sitios se probó mediante los tests paramétricos: ANOVA y Tukey HSD, analizando previamente los supuestos de homoscedasticidad y normalidad (Zar 2010). El nivel de significancia adoptado fue 0,05.

Resultados y Discusión

Los valores de alcalinidad en agua estuvieron entre 16,0 - 21,9 mg/L para carbonatos y 316,5 - 548,6 mg/L para bicarbonatos, mientras que los valores de dureza presentaron un rango de 130,6 - 171,5 mg/L. Los valores de pH tanto en agua como sedimentos fueron alcalinos, siendo



sus rangos 8,2 - 9,1 y 7,4 - 8,8, respectivamente. Las concentraciones de As en sedimentos superficiales (Tabla 1) presentaron un rango entre 5,8 -13,5 mg/kg, siendo LP2 el punto de muestreo con los valores máximos, y significativamente diferente al resto (ANOVA, post-hoc test de Tukey HSD, $p < 0,05$). Este punto se ubica cercano a la desembocadura del afluente, el cual forma un delta (Campana et al., 2001), funcionando como una zona de retención del material particulado en suspensión que acarrea el arroyo, pudiendo explicar los niveles máximos encontrados. Las concentraciones de As total en sedimentos superaron los niveles guía establecidos para la protección de la vida acuática ($>5,9$ mg/kg; CCME, 2002) en todos los puntos de muestreo, si bien no superaron los establecidos como probables de producir efectos (PEL, $>17,0$ mg/kg; CCME 2002). Se encontraron correlaciones positivas significativas ($r^2 > 0,72$, $p < 0,05$) entre las concentraciones de As y Fe en sedimentos, no así con el Mn. Estudios en cuerpos de agua dulce han demostrado que bajo condiciones oxidantes y pH alcalinos en sedimentos, los óxidos de Fe juegan un rol principal en el proceso de adsorción de As en esta matriz (Mahimairaja et al 2005, Wang et al 2012). Por lo tanto, en base a la relación observada entre As y Fe, y teniendo en cuenta las condiciones de alcalinidad de la laguna, es posible sugerir la adsorción de As, inmovilizándolo en los sedimentos. Por otra parte, bajo las condiciones ya mencionadas, también podrían estar presentes carbonatos, favoreciendo su retención en los sedimentos. Los estudios a seguir serán evaluar los procesos de adsorción asociados a la inmovilización en la laguna. Los FC obtenidos estuvieron, en general, cercanos e inferiores a 1, indicando un bajo aporte externo.

Tabla 1. Concentración de elementos en sedimentos y agua y factor de concentración de arsénico.

Punto de muestreo	As (SS) (mg/kg)	Fe (SS) (mg/kg)	Mn (SS) (mg/kg)	As (A) (ug/L)	FC (SS)
LP1	6,2 ± 2,0	13363 ± 150	314,6 ± 21,7	18,0 ± 0,3	0,9 - 0,4
LP2	13,5 ± 1,2	20453 ± 875	227,7 ± 34,1	13,8 ± 0,4	1,9 - 1,0
LP3	9,6 ± 1,4	18910 ± 1707	101,3 ± 5,1	14,4 ± 1,8	1,4 - 0,7
LP4	5,8 ± 0,4	10906 ± 235	82,5 ± 2,5	13,9 ± 0,4	0,8 - 0,4
LP5	6,1 ± 0,9	10318 ± 4000	74,7 ± 14,5	14,4 ± 0,3	0,9 - 0,4

Las concentraciones de As en agua presentaron un rango 13,8 - 18,0 ug/L, siendo el punto LP1 (aguas arriba del delta) significativamente superior al resto de los puntos de muestreo (ANOVA, post hoc test de Tukey HSD, $p < 0,05$). Estos resultados se condicen con la función del delta en la retención del material particulado mencionada anteriormente. A su vez, las concentraciones en agua fueron significativamente inferiores ($p < 0,05$) a las encontradas en sedimentos, lo cual podría estar relacionada con la inmovilización de As en sedimentos. Cabe destacar, que las concentraciones en agua superaron los niveles establecidos para la protección de la vida acuática (5,0 ug/L; CCME, 2001).

Conclusiones

Las concentraciones de As en agua fueron muy inferiores a las presentes en sedimentos, lo cual sugiere la presencia de procesos de inmovilización. Las concentraciones presentes en la cuenca de la laguna no evidenciaron un aporte externo de As.

Bibliografía

- Benson, N., Anake, W., Etesin, U., 2014.** Trace Metals Levels in Inorganic Fertilizers Commercially Available in Nigeria. *Journal of Scientific Research & Reports*, 3:610-620.
- Campana, M., Panzeri, A., Escalante, A., Moreno, V., Dulout, F., 2001.** Micronucleus test in fish from a pampasic pond (Argentina): an estimation of the presence of genotoxic compounds. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* 20: 325-331.
- CCME, 2001.** Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Arsenic. Disponible en: <http://cegg-rcqe.ccme.ca/download/en/143>. Acceso: 12 de abril de 2019.
- CCME, 2002.** Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Canadian Council of Ministers of the Environment. Disponible en: http://www.ccme.ca/publications/cegg_rcqe.html?category_id=124. Acceso: 8 de abril de 2019.
- Fendorf S, Herbel M, Tufano K, Kocar B, 2008.** Biogeochemical processes controlling the cycling of arsenic in soils and sediments. In: Huang PM, Violante A, Huang PM, Gadd



- GM (eds) Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments. Wiley, pp 313–338.
- Fields and Parrot**, 1972. Reaction pH. In: Soil Conservation Service (ed) Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. US Department of Agriculture, Washington, p 86.
- Hakanson, L.** 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.*, 14, 975-1001.
- Jayasumana C, Fonseka S, Fernando A, Jayalath K, Amarasinghe M, Siribaddana S, Gunatilake S, Paranagama P**, 2015. Phosphate fertilizer is a main source of arsenic in areas affected with chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka. *SpringerPlus* 4:90.
- Mahimairaja S, Bolan N, Adriano D, Robinson B**, 2005. Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Advances in Agronomy*, Volume 86.
- Miglioranza K, Aizpun J, Moreno V**, 2004. Organochlorine pesticides sequestered in the aquatic macrophyte *Schoenoplectus californicus* (C.A. Meyer) Soják from a shallow lake in Argentina. *Water Res.* 38: 1765–1772.
- Nicolli H, García J, Falcón C, Smedley P**, 2012. Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. *Environ Geochem Health* 34:251–262
- Puntoriero M, Fernandez Cirelli A, Volpedo A**, 2015. Geochemical mechanisms controlling the chemical composition of groundwater and surface water in the southwest of the Pampean plain (Argentina). *J Geochem Explor* 150:64–72.
- Smedley P, Kinniburgh D, Macdonald D, Nicolli H, Barros A, Tullio J, Pearce J, Alonso M**, 2005. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl Geochem* 20:989–1016.
- Wang S, Xu L, Zhao Z, Wang S, Jia Y, Wang H, Wang X**, 2012. Arsenic retention and remobilization in muddy sediments with high iron and sulfur contents from a heavily contaminated estuary in China. *Chemical Geology* 314-317 57–65.
- Zar JH**, 2010. *Biostatistical analysis*, 5th edn. Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, p 944.