



## DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ESPECIES QUÍMICAS DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL SUDESTE DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

### SPATIAL DISTRIBUTION OF ARSENIC CHEMICAL SPECIES IN GROUNDWATER FROM SOUTHEASTERN BUENOS AIRES PROVINCE

Robles, A.<sup>1</sup>; Chiodi, L.<sup>2,3</sup>; Polizzi, P.<sup>2,3</sup>; Romero, M.B.<sup>2,3</sup>; Dolagaratz Carricavur, A.<sup>2,3</sup>; Garay, F.<sup>4</sup>; Gerpe, M.<sup>2,3</sup>

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata. 2 Laboratorio de Toxicología Ambiental, Departamento de Ciencias Marinas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata. 3 Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina. 4 Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

[msgerpe@mdp.edu.ar](mailto:msgerpe@mdp.edu.ar)

#### Resumen

El agua subterránea es usada como agua de bebida por lo que evaluar la presencia de especies químicas con distinta toxicidad es relevante. En el presente estudio se ha analizado formas de arsénico (III y V) y arsénico total en ciudades del sudeste de la Provincia de Buenos Aires, zona con escasa o nula información, y su relación con parámetros físico-químicos. Las muestras de agua correspondieron a pozos domésticos, de canilla y de red, y las determinaciones fueron realizadas por Voltamperometría de Onda Cuadrada con Redisolución Anódica. La zona de Necochea presentó los valores mínimos, mientras que en Mar Chiquita, la ciudad más al norte analizada, se encontraron las concentraciones máximas. As(III) presentó concentraciones significativamente inferiores a las correspondiente a As(V) en todos los sitios de muestreo. El análisis de Componentes Principales indicaron correlación de As(III) con oxígeno disuelto, y As total y As(V) con alcalinidad.

**Palabras claves:** arsénico, mapas de distribución, aguas subterráneas, parámetros físico-químicos.

#### Introducción

En la provincia de Buenos Aires existen mapas de relevamiento de concentraciones de arsénico total (Ast) en agua subterránea; si bien hay zonas en el sudeste de la misma con escasa o nula información, y menor aún es la distribución geográfica considerando sus especies químicas de manera diferencial. Las aguas subterráneas son usadas como agua de bebida, y debido a la toxicidad diferencial entre ambas formas químicas, As(III) >>> As(V), conocer su concentración, relación entre ambas y distribución es importante. Asimismo, la presencia de cierta especie química en las aguas está asociada a características del acuífero y ciertos parámetros que definen o influyen la presencia de alguna de ellas de manera predominante. El objetivo del presente estudio fue analizar la distribución espacial de las especies químicas de As(III) y As(V) en agua subterránea del sudeste de la Provincia de Buenos Aires, identificando áreas con valores superiores a 10 µg/L (Límite Máximo Permitido para consumo; OMS, 2012), y relacionar la presencia de dichas formas con parámetros físico-químicos.

#### Materiales y métodos

El área de estudio se encuentra localizada en la región costera sudeste de la provincia de Buenos Aires, Argentina (38° 50' S, 57° 44' O). Los sitios de muestreo fueron seleccionados teniendo en cuenta las principales ciudades de la zona y las actividades que en ellas y/o zonas aledañas se desarrollan; las mismas fueron Mar Chiquita (MCH), Mar del Plata (MDP), Miramar (MIR), Comandante Nicanor Otamendi (OT) y Necochea (NEC). Las muestras (n = 60) de agua subterránea fueron recolectadas de canillas, pozos domésticos y de los pozos del sistema de servicio público de abastecimiento de agua potable. Las concentraciones de As(III) fueron



determinadas mediante Voltamperometría de Onda Cuadrada con Redisolución Anódica (Bodewig et al. 1982), por diferencia se obtienen las concentraciones de Ast luego de la reducción de As(V) (no electroactivo) a As(III). El límite de detección fue 0,18  $\mu\text{g/L}$ . El pH y alcalinidad fueron determinados, en el momento de la toma de la muestra, mediante un analizador multiparamétrico (Horiba U-10), mientras que el oxígeno disuelto por el método de Winkler.

Para obtener una distribución geográfica de As en mapas de las zonas analizadas, se ubicaron en cada pozo georeferenciado las concentraciones de As(III) y Ast. Mediante datos del Instituto Geográfico Nacional (IGN, <http://www.ign.gob.ar/sig>) y datos propios del Grupo de Extensión Geomática (Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNMDP). Los resultados obtenidos en cada sitio fueron incorporados en mapas de distribución geográfica, donde se ubicaron las concentraciones de As(III) y Ast. Asimismo, se aplicó un índice arbitrario de colores y tamaños para establecer el riesgo asociado a las mismas. Se probó la homoscedasticidad y normalidad de los valores, y las diferencias entre pozos fueron chequeadas mediante test de t de Student y ANOVA de un factor. Las correlaciones entre parámetros se llevaron a cabo mediante el análisis de Componentes Principales. El tratamiento estadístico se realizó mediante el programa Statistica 99.

### Resultados y Discusión

As(V) fue la especie predominante en todos los sitios de muestreo con concentraciones entre 8,3  $\mu\text{g/L}$  y 76,9  $\mu\text{g/L}$ . Esta superioridad de la especie química se debe al ambiente oxidante de las aguas subterráneas de la zona (Smedley et al, 2002). Los valores máximos fueron encontrados en MCH (Fig. 1), mientras que NEC presentó los más bajos (Fig. 2). Las concentraciones medias de los sitios MIR, OT, MDP (Fig. 3, 4, 5) y NEC fueron del orden de 20  $\mu\text{g/L}$ , mientras que las correspondientes a MCH superaron los 30  $\mu\text{g/L}$ . Por su parte, As(III) estuvo presente en el 83% de los pozos, con concentraciones significativamente inferiores ( $p < 0,05$ ) a aquellas de Ast, con un rango entre 0,7  $\mu\text{g/L}$  y 14,4  $\mu\text{g/L}$ , con valores medios inferiores a 5  $\mu\text{g/L}$ . Las concentraciones de As(V) fueron superiores ( $p < 0,05$ ) a aquellas de As(III) en el 100% de los sitios analizados, y Ast superó el Límite Máximo Permitido para agua de bebida (10  $\mu\text{g/L}$ ; WHO, 2001) en todos los pozos. Las concentraciones de As(III), As(V) y As total en el área estudiada fueron inferiores ( $p < 0,05$ ) a aquellas informadas en bibliografía para zonas abastecidas por el mismo acuífero ( Nicolli et al, 2012; Campaña et al , 2014; Sigrist et al, 2013; Smedley et al, 2002).

Los valores de pH se presentaron en un rango de 6,3-10,3, con características entre neutralidad y alcalinidad, y donde las concentraciones de Ast superiores se asocian a valores de pH alcalinos. La alcalinidad se encontró en el rango de 204,9-1274,6 mg/L, y los niveles de oxígeno disuelto se encontraron entre 2,4–10,7 mg/L. El análisis de Componentes Principales indicaron asociación de As(V) y Ast con alcalinidad, mientras que As(III) se relaciona con oxígeno disuelto, resultados encontrados en la mayoría de los sitios de muestreo. Los resultados de los parámetros encontrados coincidieron con aquellos publicados para aguas subterráneas del acuífero Chaco-Pampeano (Smedley et al., 2002; Paoloni et al., 2009).

Los mapas de distribución con puntos georeferenciados de Ast demostraron que todos los sitios presentaron concentraciones superiores a 10,01  $\mu\text{g/L}$ , sin presencia de puntos por debajo de dicho valor (puntos verdes). En las Fig. 1 a 5 se presentan los mapas de concentraciones de Ast y As(III). Las frecuencias de los rangos de concentraciones indican que los niveles 10,01-20,00  $\mu\text{g/L}$  y 20,01-30,00  $\mu\text{g/L}$  fueron los más frecuentes en los sitios MIR y MDP (>40% en ambos rangos), mientras que en NEC, la mayor frecuencia fue para las concentraciones 10,01 – 20,00  $\mu\text{g/L}$  (60%) y en OT, lo fue para el rango 20,01 – 30,00  $\mu\text{g/L}$  (50%). MCH presentó los rangos de concentraciones más elevados de todos los sitios (>30,01  $\mu\text{g/L}$ ), siendo los rangos más frecuentes de 30,01 – 40,00  $\mu\text{g/L}$  (40%) y > 50,01  $\mu\text{g/L}$  (40%). En cada sitio de muestreo fue considerado que no existió suficiente evidencia para afirmar la existencia de autocorrelación espacial y por lo tanto cada pozo de cada sitio fue considerado como una muestra independiente. Por lo tanto, fueron evaluadas las diferencias entre los pozos de cada sitio, siendo estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) para As(III) y As(V), excepto para este último en MDS ( $p > 0,05$ ).

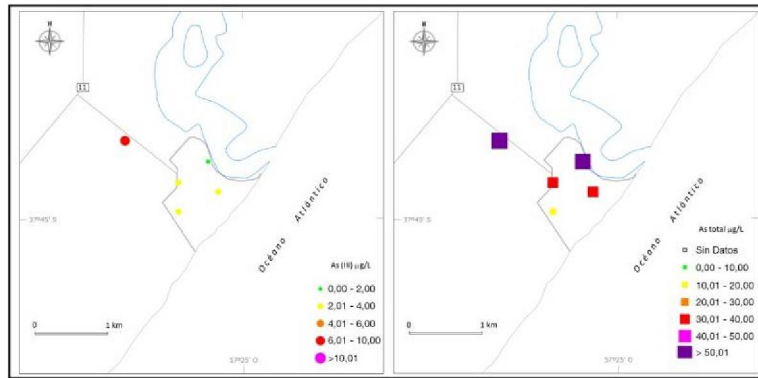


Figura 1. Distribución geográfica de As(III) y As total ( $\mu\text{g/L}$ ) en el sitio Mar Chiquita (MCH). Línea gris: límite ejidal de la localidad y rutas de acceso.

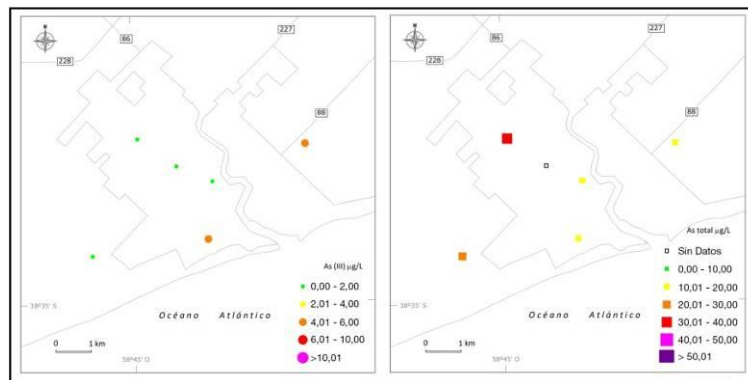


Figura 2. Distribución geográfica de As(III) y As total ( $\mu\text{g/L}$ ) en el sitio Necochea (NEC).

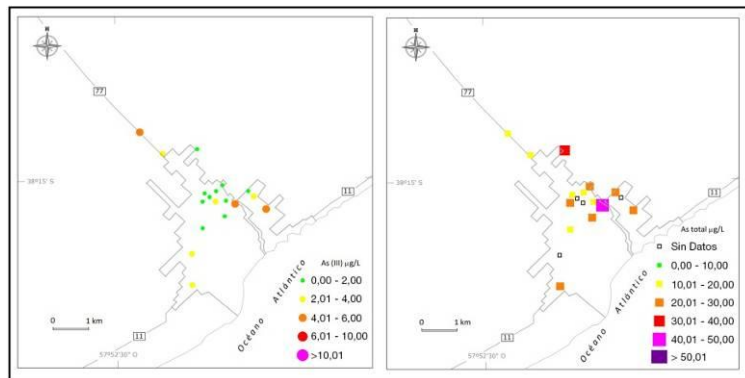


Figura 3. Distribución geográfica de As(III) y As total ( $\mu\text{g/L}$ ) en el sitio Miramar (MIR).

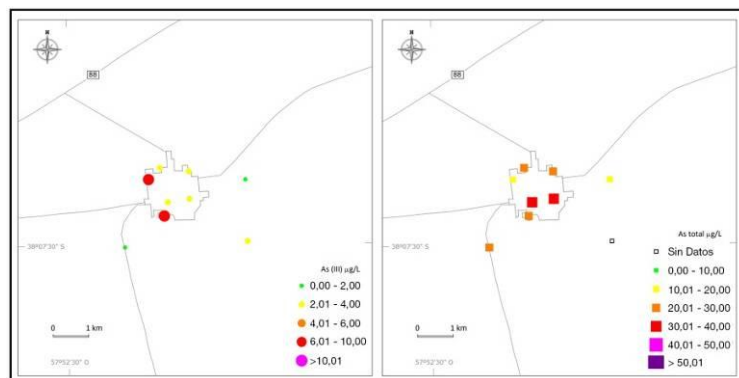


Figura 4. Distribución geográfica de As(III) y As total ( $\mu\text{g/L}$ ) en el sitio Otamendi (OT).

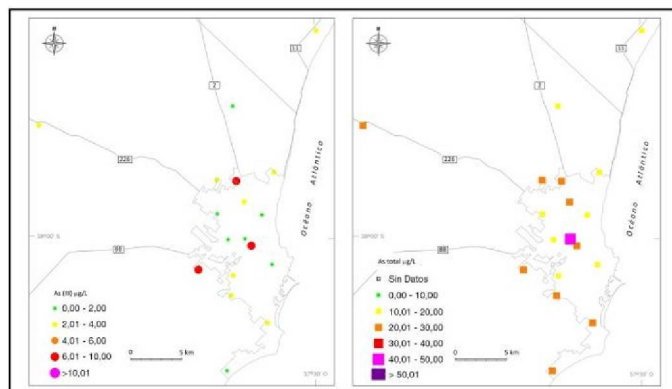


Figura 5. Distribución geográfica de As(III) y As total ( $\mu\text{g/L}$ ) en el sitio Mar del Plata (MDP).

## Conclusiones

Se presentan los primeros mapas de distribución georeferenciados de especies químicas en agua subterránea del SE de la Provincia. As(V) fue superior a As(III) en todos los sitios de muestreo. Necochea presentó las concentraciones mínimas, mientras que hacia el norte de la zona evaluada los valores fueron máximos, sitio Mar Chiquita. As(V) y Ast se asoció con la alcalinidad del agua, mientras que A(III) con oxígeno disuelto.

## Bibliografía

- Bodewig, F.G., Valenta, P. y Nürnberg, H.W.** 1982. Trace Determination of As(III) and As(V) in Natural Waters by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 311: 187-191.
- Campana, D. H., Airasca, A. y Angeles, G.** 2014. Arsenic in groundwater of the southwestern Buenos Aires province, Argentina. In: Litter, M.I.; Nicolli, H.B.; Meichtry, J.M.; Quici N.; Bundschuh, J.; Bhattacharya, P.; Naidu, R. (Eds.). *Proceeding of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment*, Buenos Aires, Argentina, 11-16 May 2014. *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1913- 2014)*. Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-1-138-00141-1. 148 - 150.
- Instituto Geográfico Nacional** <http://www.ign.gob.ar/sig> Acceso: 3 de marzo de 2016.
- Nicolli, H. B., García, J. W., Falcón, C. M. y Smedley, P. L.** 2012. Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(2): 251-262.
- OMS.** Organización Mundial de la Salud. 2014. (<http://www.who.int/bulletin/volumes/92/8/13-128496/en/>) Acceso: 12 de noviembre de 2016.
- Paoloni, J.D., Sequeira, M.E. Espósito, M.E. Fiorentino, C.E. y Blanco, M. del C.** 2009. Arsenic in Water Resources of the Southern Pampa Plains, Argentina. *Journal of Environmental and Public Health*, 2009: 1-7.
- Sigrist, M.; Albertengo, A.; Brusa, L.; Beldoménico, H. y Tudino, M.** 2013 Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry*, 39: 43-48.
- Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G.** 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517-568.