

Concentraciones de flúor y otros elementos, en aguas del sur de la llanura pampeana, Argentina

Martín E. Espósito¹, Mario E. Sequeira², Juan D. Paoloni³, María del C. Blanco⁴ y Nilda Amiotti⁵

¹ Dpto. de Agronomía - Univ. Nac. del Sur - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) San Andrés 800, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

² Dpto. de Ingeniería - Univ. Nac. del Sur - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CERZOS), Avda. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), San Andrés 800, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

⁴ Dpto. de Agronomía - Univ. Nac. del Sur, San Andrés 800, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

⁵ Dpto. de Agronomía - Univ. Nac. del Sur - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CERZOS) San Andrés 800, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

Mail de contacto: mesposito@uns.edu.ar

RESUMEN

Se investigaron los niveles de F y su relación con As, B y V en el agua, en un área (2300-km²) donde se identificaron casos de fluorosis dental, esquelética y presencia de As en muestras de cabello y orina en la población rural. El F superó el valor guía en 86% de las aguas freáticas y un 65 % de las superficiales con máximos de 12.7 mg/l y 6.5 mg/l respectivamente. F correlacionó con As ($r=0.75$), B ($r=0.57$) y V ($r=0.53$) en las aguas subterráneas. En las aguas superficiales también se asoció con As ($r=0.65$) hallándose regresiones lineales con B ($r=0.88$) y V ($r=0.81$). Todos los análisis resultaron altamente significativos ($p<0.01$). El F elevado se corresponde con concentraciones no aceptables de otros oligoelementos, acrecentando el riesgo derivado de la ingestión de aguas afectadas por extensos períodos de tiempo. No se halló una regresión lineal entre F y As.

Palabras clave: flúor, arsénico, agua superficial y subterránea, toxicidad.

ABSTRACT

F levels and their relationship with As, B and V in the water in an area (2,300-km²) where dental and skeletal fluorosis and presence of As in hair and urine samples of the rural population were detected. F exceeds the guide value in 86% of phreatic waters and in 65% of surface waters up to maximum levels of 12.7 mg/l and 6.5 mg/l respectively. F was significantly correlated ($p < 0.01$) with As ($r = 0.75$), B ($r = 0.57$) and V ($r = 0.53$) in groundwaters, it was also associated with As ($r = 0.65$) in surface waters showing a linear regression with B ($r=0.88$) and V ($r=0.81$) ($p < 0.01$). High F associated with an excess of other trace elements enhances the risk for human health after consumption for long periods. A linear regression between F and As was not found.

Key words: fluoride, arsenic, surface and groundwaters.

Introducción

El agua subterránea representa aproximadamente el 30% del agua dulce distribuida en nuestro planeta, siendo esta solo el 2,5 % del total mundial (Shiklomanov et al., 2003), si además consideramos dentro de este porcentaje la presencia de un conjunto de contaminantes naturales y otros producidos por las acciones antrópicas, podemos inferir que su calidad y en consecuencia su cantidad, evaluada desde los puntos de vista del consumo

humano, animal y producción de vegetales, se vería fuertemente comprometida.

Si partimos de la base que prácticamente la totalidad de la población rural de Argentina utiliza agua subterránea por la sencilla razón de ser el recurso de más fácil acceso, a la que usualmente no se le aplica ningún proceso de purificación, se observa en muchas oportunidades que un importante porcentaje de individuos consume agua con elevados tenores de ciertos contaminantes naturales como flúor, boro, arsénico, vanadio, los que introducen un riesgo alto para la salud humana. El agua de

bebida es la fuente más importante de incorporación en el ser humano de F, As, V y otros elementos traza a ellos asociados.

La presencia de flúor en las aguas superficiales y subterráneas con valores de concentraciones que superan el valor guía propuesto por The World Health Organization (WHO, 2004), ha sido reportada en diferentes partes del mundo, como India, Sri Lanka, China, Senegal, Ghana, Ivory Coast, Tunisia, Libya, Sudan, Uganda, Kenya, Tanzania, Etiopía, Mexico, Argentina (Pauwels et al., 2007), (Choubisa, 2007), Malawi (Sajidu et al., 2008), Czech Republic (Zemek et al., 2006), Nigeria, Papua New Guinea, Egypt, Thailand, India/Pakistan (Ayoko et al., 2007), USA (Boulding et al., 2004), UK (Neal et al., 2003). En la Argentina, la mayoría de las provincias que integran de la gran llanura Chaco-Pampeana, tales como Chaco, Córdoba, La Pampa, Buenos Aires, Santiago del Estero, Santa Fé, entre otras, presentan zonaciones con altas concentraciones de flúor en las aguas subterráneas. Este elemento, miembro de la familia de los halógenos está presente en la corteza terrestre de forma natural, encontrándose comúnmente en los suelos y las aguas (Wright, 2003).

El consumo de aguas con elevado flúor pone en riesgo la salud humana, acumulándose también en los cultivos y los animales. El síntoma más común, en las comunidades expuestas al consumo de agua con altos contenidos de flúor, es la fluorosis dental, produciendo el abigarrado del esmalte dental, debilitamiento y hasta pérdida de los dientes en los casos extremos, (Pauwels et al., 2007). Otro diagnóstico bastante común la fluorosis esquelética, dado que produce calcificaciones y aumenta la masa ósea, siendo la forma más grave el crippling skeletal, causante de la calcificación de los ligamentos, inmovilidad, emaciación y problemas neurológicos (Puche et al., 2007).

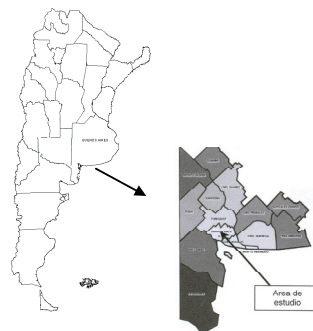
El Código Alimentario Argentino (CAA, 2007) propone una tabla de valores con el contenido límite recomendado de fluoruros en función de la temperatura media y máxima en el área de consumo, siendo el límite superior de 1,7 mg/l (para valores de temperaturas media y máxima de 10°C y 12°C), dado que en la medida que la temperatura se incrementa disminuye los valores de las concentraciones (Gray, 1996). La WHO (2004) expone un valor guía de referencia para el agua de consumo de 1,5 mg/l, valor adoptado por muchos países como standard nacional.

Asociados al flúor, cuando las concentraciones de arsénico, boro y vanadio en el agua superan los valores guías de referencia propuestos por WHO (2004), CAA (2007), USEPA (1994) conforman un pool de elementos que actúan en forma perjudicial para la salud humana.

En las regiones de características típicamente agrícola-ganaderas, la población rural apremiada por la necesidad de disponer agua para consumo humano, cultivos y animales, depende de la explotación de los recursos hídricos, especialmente subterráneos, desconociendo en muchos casos el riesgo que ocasiona su utilización. Este trabajo tiene como finalidad proveer información sobre los niveles de flúor y otros oligoelementos asociados (As, B, V) y su distribución en las aguas del sur de la llanura pampeana, región en la que la población rural y suburbana se halla expuesta al riesgo potencial de hidroarsenicismo y se han detectado casos de fluorosis dental y esquelética.

Materiales y Métodos

Tomando como base para el desarrollo del trabajo, la cartografía elaborada por el Instituto Geográfico Militar en escalas 1:100.000 y 1:50.000 y las referencias actualizadas que proveen las imágenes Landsat, sobre el extremo sur de la gran llanura chaco pampeana (1.200.000 km²), se seleccionó un área de 2.300 km² donde habían sido diagnosticados algunos casos de fluorosis endémica (De La Sota et al., 1997). Sobre esta área se desarrolla el municipio de Bahía Blanca, con una población de aproximadamente 320.000 habitantes, cuyo límite sur corresponde a la costa marítima atlántica y esta situado entre las latitudes 38° 22' S y 38° 45' S y las longitudes 61° 46' O y



62° 28' O de Greenwich (Figura 1).

Figura 1. Ubicación del área de estudio.

Se realizó un muestreo selectivo y puntual de fuentes superficiales y subterráneas de aprovisionamiento para diferentes usos, especialmente aquellas de más fácil acceso por el usuario, como son los acuíferos freáticos, donde a través de sencillas bombas de émbolo o centrifugas de baja capacidad logran obtener los caudales necesarios para satisfacer sus necesidades. En el relevamiento de campo se empleó un Global Positioning System (GPS) con el objeto de determinar la ubicación geográfica de las 63 muestras del agua subterránea y 18 de las aguas superficiales (Figura 2). La hidrodinámica de los niveles freáticos se presenta como una carta de isohipsas (Figura 3).

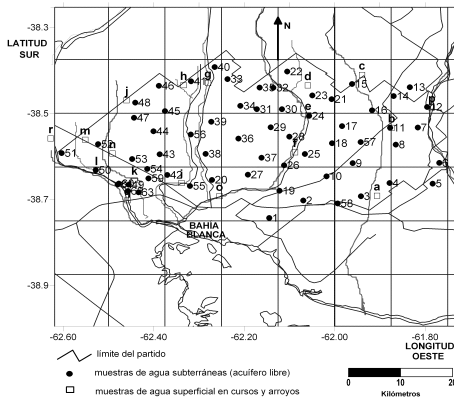


Figura 2. Partido de Bahía Blanca – Sitios muestreados en cauces superficiales y acuífero freático.

Para la determinación de las concentraciones de fluoruro se utilizó un instrumento HI 98401 que tiene una sonda de temperatura que compensa automáticamente los resultados a través del microprocesador que integra el instrumento. Además, se realizaron los siguientes análisis: boro, vanadio (electrodos específicos y Plasma por acoplamiento Inductivo) y arsénico (Generador de Hidruros y Plasma por Acoplamiento Inductivo y por Espectrometría por Emisión Atómica).

Se realizó un análisis de Correlaciones y Regresiones lineales entre las variables estudiadas con respecto al flúor, utilizando el software InfoStat (Di Rienzo et. al., 2009) para las aguas superficiales y subterráneas.

El área se caracteriza por estar incluida en una zona de clima templado, cuyo régimen de precipitaciones variable entre 550 y 600 mm anuales, con temperaturas medias que varían entre 8,9 °C y 21,9 °C y estaciones térmicas bien definidas. Los sedimentos loésicos del Cuaternario conforman un relieve ondulado sobre el extremo sur de la llanura pampeana, donde las explotaciones agrícola-ganaderas son las principales actividades zonales, lo cual resalta la importante presencia de una población rural residente y estable en el medio. Los recursos suelos y aguas son los componentes que rigen sobre los sistemas de producción antes mencionados, los cuales no han mantenido un criterio sustentable de equilibrio, sino más bien han avanzado hacia un proceso de degradación a lo largo de casi un siglo de explotación, dado que los intentos de empleo de técnicas conservacionistas han sido escasos y/o limitados mientras que la acción antrópica se ha acentuado. El desarrollo de todas las actividades productivas mencionadas depende en gran medida de la cantidad y de la calidad de las fuentes de provisión de agua.

Resultados y discusión

Los resultados de los análisis y el tratamiento estadístico de las muestras del agua del acuífero freático y de los cauces superficiales, se muestran respectivamente, en las Tablas 1 y 2, donde también se presentan los valores guías para las sustancias químicas presentes como componentes inorgánicos, fijados para la aptitud del agua de consumo según el Código Alimentario Argentino (CAA, modificación 2007), WHO (2004) y USEPA (1994). Los valores químicos del nivel freático son representativos del entorno rural, que salvo casos puntuales de contaminación, representan el fondo regional o línea de base química del agua subterránea.

Tabla 1. Resultados de los análisis de las aguas del nivel freático.

Elementos y valores guías	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Medio	Desvio Estandar	Mediana
As (0,01 mg/l)	0,007	0,302	0,081	0,060	0,070
V (0,05 mg/l)	0,081	2,453	0,608	0,459	0,512
B (0,30 mg/l)	0,150	5,330	1,110	0,820	0,940
F (1,5 mg/l)	0,400	12,700	3,900	2,400	3,400

Tabla 2. Resultados de los análisis de las aguas de los cauces superficiales.

Elementos y valores guías	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Medio	Desvío Estandar	Mediana
As (0.01 mg/l)	0,005	0,130	0,048	0,038	0,039
V (0.05 mg/l)	0,092	1,064	0,543	0,351	0,383
B (0.30 mg/l)	0,180	2,560	1,150	0,790	0,650
F ⁻ (1.5 mg/l)	0,600	6,500	3,600	2,200	2,700

El acuífero freático actúa como un sistema activo, ya que su recarga se produce exclusivamente por la infiltración de los excesos de las precipitaciones en todo el ámbito de las cuencas involucradas en el área de trabajo. La morfología de la zona condiciona la hidrodinámica de la superficie freática, la cual queda expuesta a través del notable paralelismo entre las hisohipsas, definiendo una clara orientación de la descarga hacia las posiciones más deprimidas que conforma la costa marítima con un gradiente hidráulico del orden del 4,5‰ en el sector oeste del distrito, coincidente con el extremo del valle inferior del Arroyo Sauce Chico y 2,8‰ sobre el sector este del área bajo estudio (Figura 3).

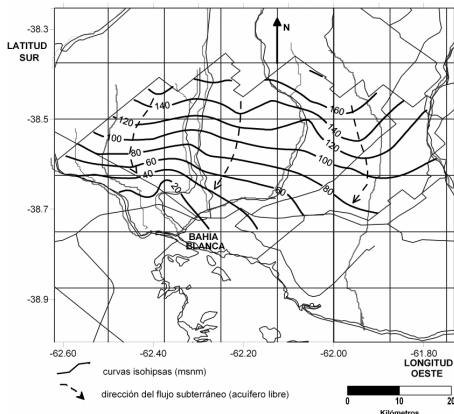


Figura 3. Mapa de isohipsas.

Los resultados de la evaluación de los análisis de las muestras de agua subterránea revelan una importante presencia de flúor. El mismo se presenta en el recurso hídrico

subterráneo con una irregular y asimétrica distribución de frecuencias, de tal manera que el 86 % de las muestras supera el valor guía de referencia de la WHO (1.5 mg/l) (Figura 4), con concentraciones mínimas de 0.4 y máximas que llegan hasta 12,7 mg/l (Tabla 1) y con un intervalo modal comprendido en el rango entre 2.5 y 3.5 mg/l, que corresponde al 22.2 % de las muestras del acuífero libre.

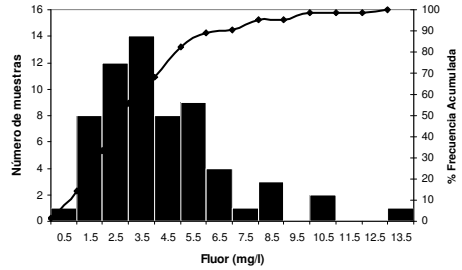


Figura 4. Distribución de frecuencias relativas y acumuladas de las concentraciones de flúor en el nivel freático de la cuenca.

En cuanto a las aguas superficiales, el 67 % de los puntos muestreados sobrepasa dicho límite (Figura 5) en donde el intervalo más frecuente corresponde al rango entre 0.5 y 1.5 mg/l, con un mínimo de 0.6 y un máximo de 6,5 mg/l (Tabla 2).

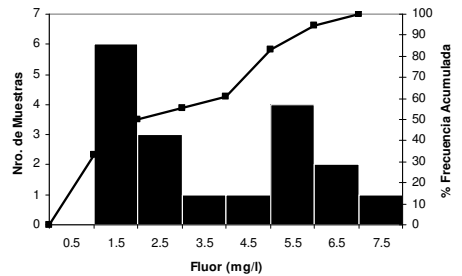


Figura 5. Distribución de frecuencias relativas y acumuladas de las concentraciones de flúor en los cursos superficiales comprendidos en el distrito.

En cuanto a su distribución espacial, en la Figura 6, se destaca a través de las curvas de isoconcentraciones y el dimensionamiento de los puntos de muestreo en forma de núcleos, un patrón de distribución sumamente irregular en las aguas del nivel freático, observándose los valores más altos sobre el extremo sudoeste y sur del área, mientras que los más bajos se observan en el sector norte. Esta disposición no es solamente característica del flúor sino

también de otros contaminantes como arsénico, boro, vanadio en la amplia región del sur pampeano. (Paoloni et al., 2003; Paoloni et al., 2005).

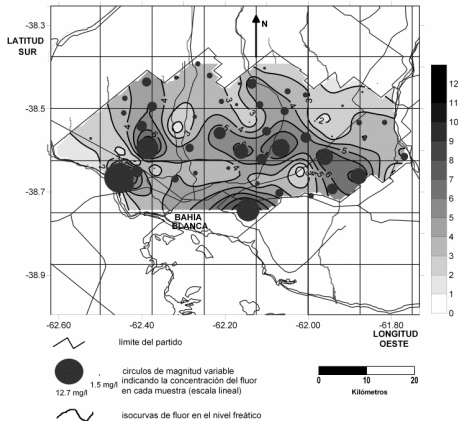


Figura 6. Flúor – Isoconcentraciones en el nivel freático - Los círculos indican, a escala, los valores en cada muestra (nivel freático).

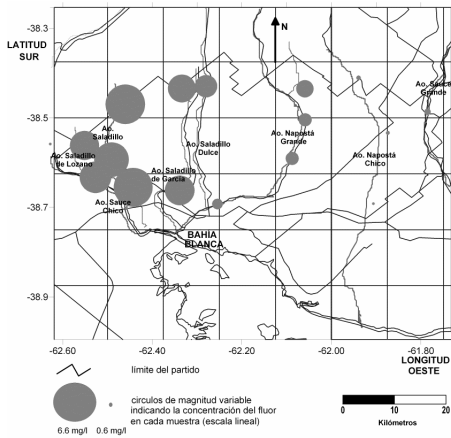


Figura 7. Concentraciones de Flúor en cursos superficiales del distrito.

El comportamiento del flujo superficial mostró que las mayores concentraciones correspondieron a los cursos de agua del sector oeste del área y las concentraciones menores se ubicaron en el este, con valores de 0.6 mg/l (Figura 7).

Así, las concentraciones de flúor y otros oligoelementos estarían dependiendo principalmente de las características

hidrogeológicas y geoquímicas del medio saturado del acuífero freático y de su entorno superior constituido por los sedimentos no edafizados y suelos que conforman el techo del acuífero, además, de la profundidad y temperatura de los pozos.

Se muestran en las Figuras 8 y 9, con sus respectivas ecuaciones lineales y coeficientes de determinación (R^2), los resultados del análisis de correlación lineal del flúor con arsénico (coeficiente de correlación $r=0.75$), con boro ($r=0.57$) y vanadio ($r=0.53$) en las aguas freáticas (63 muestras), como también los resultados de las aguas superficiales (18 muestras), con As ($r=0.65$), boro ($r=0.88$) y vanadio ($r=0.81$), todas altamente significativas ($p<0.01$).

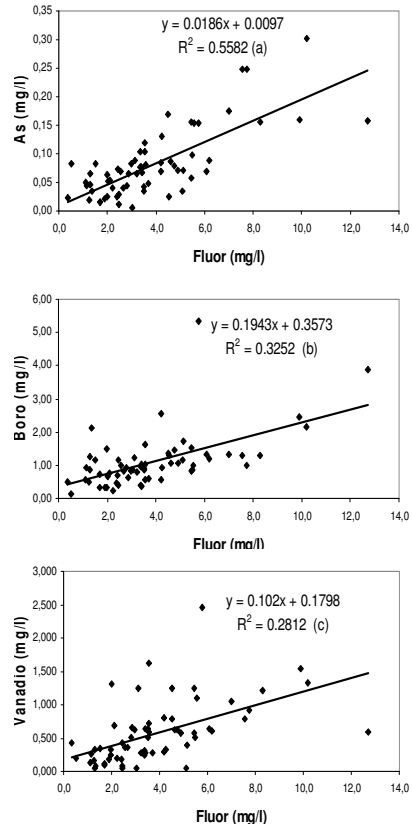


Figura 8. Correlación del Flúor con Arsénico (a), Boro (b) y Vanadio (c) en el agua subterránea.

El análisis estadístico demostró que en las aguas de la región existe una relación positiva altamente significativa entre el flúor y los otros

oligoelementos analizados (As, B y V), indicando que junto a la presencia de elevados valores de F hay una tendencia de hallar altas concentraciones de las variables mencionadas. También y particularmente para las aguas superficiales se encontraron regresiones lineales altamente significativas ($p < 0.01$) entre F-B y F-V, de modo que a partir del conocimiento de la concentración de F se pueden estimar los valores de las otras dos variables.

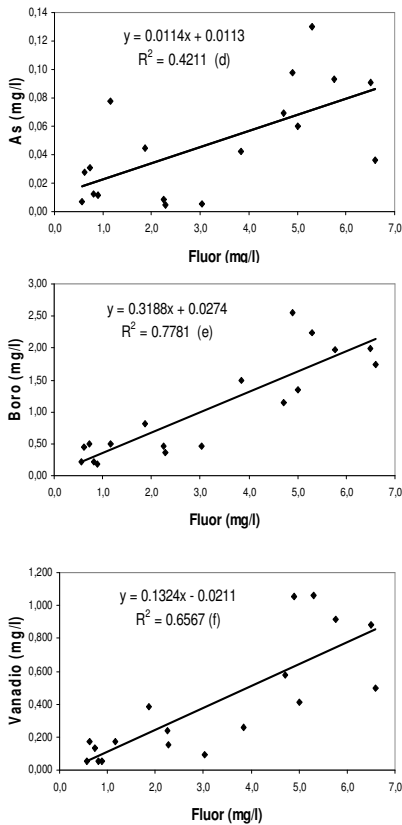


Figura 9. Correlación del Flúor con Arsénico (d), Boro (e) y Vanadio (f) en el agua superficial.

Conclusiones

Los mapas de isolíneas permitieron establecer zonas de concentraciones de F superiores a los estándares aceptados en aguas de bebida, identificar las áreas de riesgo y evaluar los niveles de exposición. Las mayores concentraciones en las aguas freáticas fueron observadas en los sectores S-SO, S-SE y centro. Con respecto al riesgo, es nulo en el

14% de las muestras cuando se utilizan para consumo humano, ubicadas en reducidos sectores del N del área investigada.

En el recurso hídrico superficial el riesgo se va incrementando desde el sector central del área hacia el límite oeste, donde los cauces de este sector tienen las mayores concentraciones, al igual que algunos puntos ubicados próximos a las descargas en la costa Atlántica. En el sector este y parte del norte, queda un 33 % de muestras sin riesgo para el consumo humano

Los análisis de correlación lineal indicaron que altos niveles de F se corresponden con concentraciones que exceden los límites en la legislación de As y otros oligoelementos (B y V), acrecentando la peligrosidad de la ingesta de aguas afectadas por extensos períodos de tiempo. Las regresiones lineales halladas en aguas superficiales fueron entre F-B y F-V, sin alcanzar a demostrar una relación lineal de las concentraciones del F con respecto al As como se observa en la mayoría de los trabajos de otras regiones.

El grado de asociación entre flúor y Arsénico en el acuífero freático está vinculado a la geodisponibilidad en la litología y mineralogía loessica del acuífero explotado y ambientes comparables desde el punto de vista geoquímico de tipo oxidante y bajas velocidades del flujo.

Los resultados generados, proponen ser una herramienta eficaz para la medicina preventiva y proyectos agronómicos, ya que facilita la identificación de los sectores periurbanos y rurales, con potenciales diagnósticos de la fluorosis dental u ósea y del hidroarsenicismo, afectados por los contaminantes naturales del recurso hídrico.

Agradecimientos

Este trabajo se desarrolló en el marco de los Proyectos BID 1728 OC/AR 38089 y PGI 24/A178 respectivamente financiados por la ANPCYT y la SECYT- UNS.

Referencias

- Ayoko, G.A., Singh, K., Steven Balarea, S., Kokot, S. 2007. Exploratory multivariate modeling and prediction of the physico-chemical properties of surface water and groundwater. *Journal of Hydrology*, 336. 115–124.
- Boulding, J.R., Ginn, J.S. 2004. *Practical Handbook of Soil, Vadose Zone, and Ground-Water Contamination*. Second Edition. Lewis Publishers. 1-691..
- Código Alimentario para uso del agua potable de Argentina. 2007. Cap. XII, art. 982 (Res.

- Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007). Buenos Aires, Argentina.
- Choubisa, S.L., 2007. Fluoridated ground water and its toxic effects on domesticated animals residing in rural tribal areas of Rajasthan, India. *International journal of environmental studies*. Vol 64, n° 2, 151-159.
- De La Sota, M., Puche, R., Rigalli, A., Fernandez, L.M., Benassati, S., Boland, R. 1997. Modificaciones en la masa ósea y en la homeostasis de la glucosa en residentes de la zona de Bahía Blanca con alta ingesta espontánea de flúor. *Medicina*. 57, 417-420.
- Di Rienzo, J. A.; Casanoves, F.; Balzarini M. G.; Gonzalez, L.; Tablada M. y Robledo, C. W. 2009. *InfoStat versión 2009*. Grupo infoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- Gray, N.F. 1996. *Calidad del Agua Potable. Problemas y soluciones*. Edit. ACRIBIA S.A. 230-236.
- Neal, C., Neal, M., Davies, H., Smith, J. 2003. Fluoride in UK rivers. *The Science of the Total Environment* 314-316, 209-231.
- Paoloni, J.D., Fiorentino, C.E., Sequeiro M. E.. 2003 "Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, argentina". *Environmental Toxicology*, Volume 18, Issue5, 317-320.
- Paoloni, J.D., SequeiraM.E., Fiorentino, C.E. 2005. "Mapping of arsenic content and distribution in groundwater in the southeast pampa, Argentina". *Journal of Environmental Health*. vol.7 (8) 50-53.
- Pauwels, H., Ahmed, S. 2007. Fluoride in groundwater: origin and health impacts. *Géosciences*. n. 5, pp. 68-73.
- Puche, R.C. y Rigalli, A., 2007. Fluorosis Esquelética. *Actualizaciones en Osteología*. Vol. 3 (1), 50-52.
- Sajidu, S. M. I., Masamba, W. R. L., Thole, B. and Mwatseteza, J. F. 2008. Groundwater fluoride levels in villages of Southern Malawi and removal studies using bauxite. *International Journal of Physical Sciences*. Academic Journals. ISSN 1538-2273. Vol. 3 (1), pp. 001-011.
- Shiklomanov, I.A., Rodda, J.C. 2003. *World Water Resources at the Beginning of the Twenty-first Century*. Cambridge University Press. ISBN 0521820855 9780521820851. 453 pág.
- U.S. EPA. (U.S Environmental Protection Agency). (1994). Integrated Risk Information System-Online. Cincinnati, Ohio, Criteria and Assessment office. En: IPCS (*Integrated programme on Chemical Safety*). 1998. Environmental Health Criteria 204. Boron. World Health Organization. Geneva.
- Wright J. 2003. *Environmental Chemistry*. Publisher Routledge, 1st edition, chapter 12, 305-330.
- WHO (World Health Organization), 2004. *Guidelines for drinking-water quality*. Volume1. Recommendations. Geneva. 3rd edition. 515pp.
- Zemek, F., Heřman, M., Kierdorf, H., Kierdorf, U., Sedláček, F. 2006. Spatial distribution of dental fluorosis in roe deer (*Capreolus capreolus*) from North Bohemia (Czech Republic) and its relationships with environmental factors. *Science of the Total Environment*, 370. 491-505.