

Niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Pcia. de Córdoba, Argentina)

PEREZ CARRERA, A.¹; FERNANDEZ CIRELLI, A.¹

RESUMEN

El sudeste de la provincia de Córdoba (Argentina) es una de las zonas más afectadas de nuestro país por los niveles de arsénico en agua subterránea. De acuerdo con sus características edafoclimáticas, esta región posee excelentes aptitudes agropecuarias, pero sufre limitaciones debido a la calidad del recurso hídrico disponible. En este trabajo, se evaluó la calidad del agua de bebida animal en 32 establecimientos lecheros de la zona (62° 33' - 62° 57' long. oeste y 32° 12' - 32° 50' lat. sur), cuya fuente principal es subterránea y proviene de perforaciones de la capa freática (3 - 15 m de profundidad, 40%) o de perforaciones semi surgentes (80 - 150 m de profundidad, 44%). Las concentraciones determinadas para iones mayoritarios se encuentran dentro de los límites recomendados. Los niveles de arsénico y flúor son mayores en la capa freática, donde un 52,6% y un 84,2% de las muestras, respectivamente, superan los límites máximos recomendados para agua de bebida de bovinos. En aguas provenientes de perforaciones semisurgentes, sólo un 5,6% de las muestras resultó no apta en relación con su contenido de arsénico y flúor.

Palabras clave: (arsénico), (flúor), (establecimientos lecheros).

¹Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua. Facultad de Ciencias Veterinarias. Universidad de Buenos Aires. Av. Chorroarín 280 C1427CWO. Ciudad de Buenos Aires, Argentina. Teléfono: 54-11-4524-8484, Fax: 54-11-4524-8499. E-mail: ceta@fvvet.uba.ar.

Recibido: agosto 2003 - Aceptado: febrero 2004. Versión on line: abril 2004.

Arsenic and fluoride levels in water for dairy cattle (Province of Córdoba, Argentina)

SUMMARY

Southeastern Córdoba (Argentina) is one of the regions in the country more affected by high arsenic groundwaters. Poor water quality may influence the development of agricultural activities in spite of the favorable edaphic and climatic characteristics. Water quality for dairy cattle was evaluated in 32 dairy farms (Long. 62° 33' W and 62° 57' W; and Lat. 32° 12' S and 32° 50' S) that use groundwater as the main source. Wells take water from different depth (3 - 15 m, 40% and 80 - 150 m, 44%). Mayor ion concentrations are within the recommended values in water for dairy cattle. Arsenic and fluoride contents are higher in shallow groundwater where a 52.6% and a 84.2% of the samples, respectively, show higher concentrations than those recommended for dairy cattle, while only 5.6% of samples from deeper perforations were above the suggested limits for both elements.

Key words: (arsenic), (fluoride), (dairy farms)

INTRODUCCION

La presencia de arsénico en el agua subterránea utilizada para bebida humana o animal, es uno de los problemas sanitarios más importantes a nivel mundial. El arsénico es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza y de elevada toxicidad para los seres vivos. Los casos reportados de intoxicación crónica en el hombre provienen de países como Argentina, Bangladesh, Chile, México, China, Hungría, India, Taiwán, Tailandia, Reino Unido y Estados Unidos de América, donde la exposición a través del agua de bebida afecta a varios millones de personas⁶.

La llanura Chaco - Pampeana, en Argentina, es considerada la región más extensa del mundo (un millón de km²), afectada por la presencia de arsénico en aguas subterráneas²⁵. En esta región, la población rural, de aproximadamente 1,2 millones de personas, depende del agua subterránea para consumo y para el desarrollo de las actividades agropecuarias⁵. Dentro de esta región, una de las zonas más afectadas por los elevados niveles de arsénico en agua subterránea es el sudeste de la provincia de Córdoba^{10,18,19,20}.

Esta zona, de acuerdo con sus características edafoclimáticas posee excelentes aptitudes productivas, pero sufre limitaciones debido a la calidad del recurso hídrico disponible. Además de la presencia de arsénico, la salinidad y la elevada concentración de flúor limitan el aprovechamiento del recurso y ponen en riesgo la salud del hombre y los animales. Esta zona, coincide con la cuenca lechera de Villa María, que junto con la cuenca del Centro de Santa Fe, conforman la región lechera más importante de Argentina. Sin embargo, no se han realizado estudios acerca de la incidencia de la elevada concentración de arsénico en agua de bebida con respecto a la salud de los animales, su biotransferencia a leche y otros productos alimenticios de origen ganadero.

La elevada toxicidad del arsénico y sus compuestos exige un riguroso control del agua y el alimento, pues aún en pequeñas dosis, puede acumularse en el organismo y provocar intoxicaciones crónicas. En Argentina, cobra importancia el Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), enfermedad producida por la ingesta de dosis variables de arsénico durante largos períodos de tiempo⁷.

La presencia de arsénico en agua subterránea está asociada a la de flúor, ya que proviene de la meteorización de minerales de origen volcánico. El flúor ocasiona problemas sanitarios en animales jóvenes, que aparecen principalmente luego del destete⁴.

En este trabajo se evaluó la calidad del agua de bebida animal, con énfasis en las concentraciones de arsénico y de flúor, en establecimientos lecheros emplazados en zonas de abundancia natural de arsénico.

MATERIALES Y MÉTODOS

El área comprendida por este estudio está situada entre los 62° 33' y los 62° 57' de longitud oeste y entre los 32° 12' y los 32° 50' de latitud sur, correspondiendo con la región agroganadera de las localidades de Bell Ville, Morrison, Monte Leña, Cintra y San Antonio de Litín, Departamento de Unión, provincia de Córdoba (Fig. 1).

Se realizaron dos muestreos estratificados en la zona de mayor densidad de establecimientos dedicados a la producción de leche y productos lácteos, durante el mes de agosto de 2002 y abril de 2003.

Se caracterizaron 32 tambos de la zona, de

acuerdo a sus características productivas y a la fuente de agua utilizada para aprovisionamiento de los animales. Las muestras de agua subterránea (capa freática y semisurgente) se recogieron de perforaciones que abastecen las instalaciones de ordeño y que son destinadas al consumo humano y animal. Un solo establecimiento, por su ubicación en la zona suburbana de Bell Ville, utiliza agua de red proveniente del Río Tercero, como fuente de provisión a los animales. La localización de los puntos de muestreo se realizó satelitalmente por medio de un GPS 38 (Garmin).

Las muestras se recolectaron en envases plásticos, refrigerándolas a 4°C. Para la determinación de arsénico, las muestras fueron acidificadas con HNO₃. En todos los casos, se midió *in situ*, la temperatura y el pH, con un pHmetro Hanna, modelo HI 9025 y la conductividad específica con un conductímetro Hanna, modelo HI 9033 W. Una vez en el laboratorio, las muestras se filtraron a través de una membrana de acetato de celulosa Micro Separations Inc. (MSI) de tamaño de poro de 0,45 micrones.

Se determinó la composición de sólidos totales disueltos, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻

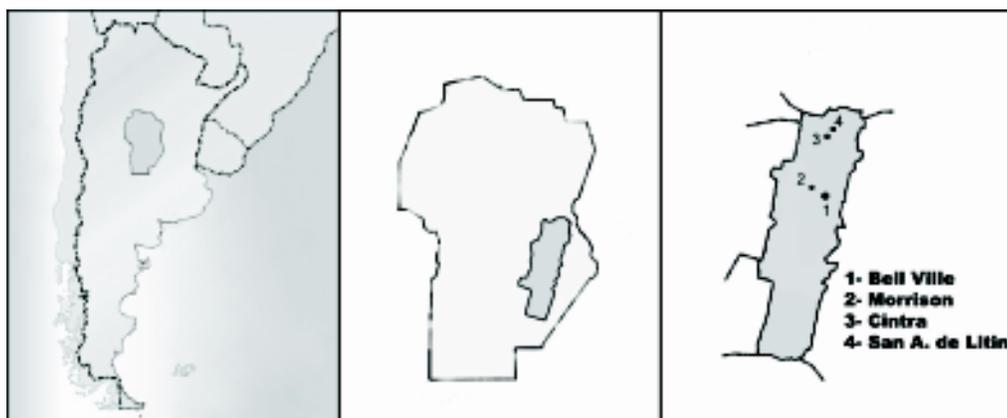


Figura 1. Zona de muestreo. Departamento de Unión, Provincia de Córdoba

y HCO_3^- . Los análisis químicos se realizaron según técnicas de referencia^{1, 9, 21}. La concentración de arsénico se determinó por espectrometría de emisión atómica, utilizando un Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP), modelo Optima 3100 (Perkin Elmer) y la de flúor, por electrodo de ión selectivo (Orion 9609 BN). Las determinaciones se realizaron por duplicado con un error relativo menor al 1%.

Se aplicó un test de t ($p < 0,05$) para comparar los valores de concentración de arsénico obtenidos con los registrados en la literatura para esa región¹⁹. Los valores de arsénico y flúor se correlacionaron por el método de correlación de Spearman ($\alpha = 0,05$)^{26,29}. El programa estadístico utilizado para el tratamiento de los datos fue Statistica 5.1 (Statsoft® 1999).

RESULTADOS

La caracterización de los 32 establecimientos ganaderos estudiados, dedicados a la producción de leche, revela que el 56,3% se dedica exclusivamente a la producción láctea, un 21,9%, realiza además agricultura, mientras que el 21,8% restante, además de las actividades mencionadas, cría y engorda ganado.

La fuente principal de agua de la zona es subterránea y proviene de perforaciones que extraen el agua de la capa freática (3 - 15 m de profundidad) o de perforaciones denominadas semisurgentes (80 - 150 m de profundidad). Un 40,6% de los establecimientos relevados utiliza agua de la capa freática, un 43,8% posee pozos semisurgentes, mientras que el 12,5% restante utiliza ambos tipos de perforaciones para abastecer a los animales. Sólo un establecimiento (3,1%) utiliza agua corriente de red, proveniente del río Tercero, como fuente de abastecimiento animal.

Los resultados de los parámetros físico-químicos, los iones mayoritarios y los elementos

traza analizados en las muestras de agua superficial y subterránea (capa freática y pozos semisurgentes), se muestran en la Tabla 1.

La concentración de arsénico determinada en las muestras provenientes de la capa freática, no muestra diferencias significativas con valores informados por otros autores, en estudios realizados en la zona¹⁹ ($t_{34} = -0,92$; $p = 0,36$).

La correlación entre las concentraciones de arsénico y flúor resultó significativa tanto para las muestras provenientes de la capa freática ($r^2 = 0,845$; $p < 0,01$) como para las de pozos semisurgentes ($r^2 = 0,9327$; $p < 0,01$).

DISCUSION

Las muestras de agua subterránea, resultaron levemente alcalinas (pH 8,3 y 7,7 para freática y semisurgente, respectivamente). El 89,4% de las muestras de agua de la capa freática y un 55,5% de las de pozos semisurgentes superaron el rango óptimo de pH para agua de bebida de bovinos (6,1-7,5)⁴.

El promedio de sólidos disueltos fue de 2625 ppm (capa freática) y de 1521 ppm (pozos semisurgentes). Sólo una muestra proveniente de la capa freática superó el valor considerado como aceptable en agua de bebida para tambos (4000 ppm)⁴.

En aguas subterráneas (capa freática y semisurgente), las concentraciones de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , se encuentran dentro de los límites aceptables para agua de bebida animal (Na^+ : < 1500 ppm, Ca^{2+} : < 500 ppm y Mg^{2+} : 250 ppm)^{12,15}. El K^+ es un elemento que generalmente se encuentra en pequeñas cantidades y se lo agrupa con el Na^+ en los análisis⁴.

Las concentraciones de Cl^- y HCO_3^- se encontraron dentro de los límites considerados como normales (Cl^- : 1000 - 2000 ppm, HCO_3^- : < 3000 ppm)^{2,12,15}, mientras que un 16,7% de las muestras de pozos semisurgentes y un 15,8% de

Tabla 1. Parámetros físico-químicos, iones mayoritarios y elementos traza en muestras de agua de establecimientos lecheros (capa freática, pozos semisurgentes y agua superficial)

| PARÁMETRO | FREATICA (n= 19) | | | | SEMISURGENTE (n= 18) | | | | SUPERFICIAL (n= 1) |
|----------------|------------------|--------|-------|------|----------------------|-----------|-------|------|--------------------|
| | MAXIMO | MINIMO | MEDIA | DS | MAXIMO | MINIMO | MEDIA | DS | |
| pH | 9,2 | 7,4 | 8,3 | 0,7 | 9 | 7,3 | 7,7 | 0,5 | 8,8 |
| Conductividad* | 7420 | 1154 | 3439 | 1742 | 6060 | 1210 | 2300 | 1224 | 305 |
| STD** | 4985 | 1208 | 2625 | 1004 | 3995 | 904 | 1521 | 726 | 321 |
| Dureza** | 584 | 9,5 | 141 | 146 | 607 | 69 | 228 | 161 | 62 |
| Cloruros ** | 1398 | 9 | 445 | 430 | 1195 | 137 | 307 | 241 | 43 |
| Bicarbonatos** | 1589 | 436 | 847 | 298 | 818 | 89 | 274 | 157 | 106 |
| Sulfatos** | 1104 | 105 | 444 | 293 | 1212 | 216 | 408 | 298 | 93 |
| Sodio** | 1520 | 358 | 778 | 323 | 1153 | 203 | 431 | 204 | 52 |
| Potasio** | 47,7 | 11,8 | 24,6 | 9,6 | 36,6 | 10,6 | 16,9 | 5,7 | 4,9 |
| Calcio** | 144,5 | 1,9 | 29,6 | 34,3 | 203,5 | 16,4 | 55,4 | 47,9 | 17,6 |
| Magnesio** | 54,2 | 1,2 | 16,4 | 15,2 | 75,8 | 6,8 | 21,7 | 16 | 4,4 |
| Arsénico** | 4,5 | 0,08 | 1,1 | 1,4 | 0,2 | <0,02 *** | 0,04 | 0,04 | <0,02*** |
| Flúor ** | 10 | 0,6 | 3,2 | 2,7 | 1,5 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,4 |

STD: Sólidos Totales Disueltos * μ S/cm **ppm *** Límite de detección del equipo.

las muestras de la capa freática presentaron concentraciones de SO_4^{2-} superiores al límite máximo recomendado (700 ppm)⁸.

Las concentraciones de los iones mayoritarios en agua superficial, se encuentran por debajo de los límites considerados como seguros para agua de bebida animal.

En relación a la concentración de arsénico, el 52,6% de las muestras provenientes de la capa freática exceden la concentración máxima recomendada para agua bebida de bovinos (500 ppb)¹⁶. Sin embargo, si se considera el valor recomendado por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación²⁸ (166 ppb) o el riesgo de ocurrencia de intoxicación crónica en los animales según Bavera⁴ (150 ppb), el 79% de las muestras superan los valores propuestos. (Fig. 2).

En el caso de las muestras provenientes de pozos semisurgentes, sólo una supera los

valores recomendados (166 ppb) mientras que en ningún caso exceden el límite máximo permitido para agua de bebida de bovinos (500 ppb)¹⁶. En agua superficial la concentración de arsénico es menor aún al límite establecido para agua potable (50 ppb)¹¹.

El arsénico en agua subterránea, proviene de la meteorización de minerales de origen volcánico y su presencia está normalmente asociada a la de flúor. El ganado bovino es menos resistente a la toxicidad por flúor que otros tipos de ganado en pastoreo. Un 84,2% de las muestras provenientes de la capa freática y un 5,6% de las muestras de pozos semisurgentes superaron la concentración máxima de flúor recomendada en agua de bebida para bovinos (1 ppm)¹⁶. (Fig. 3).

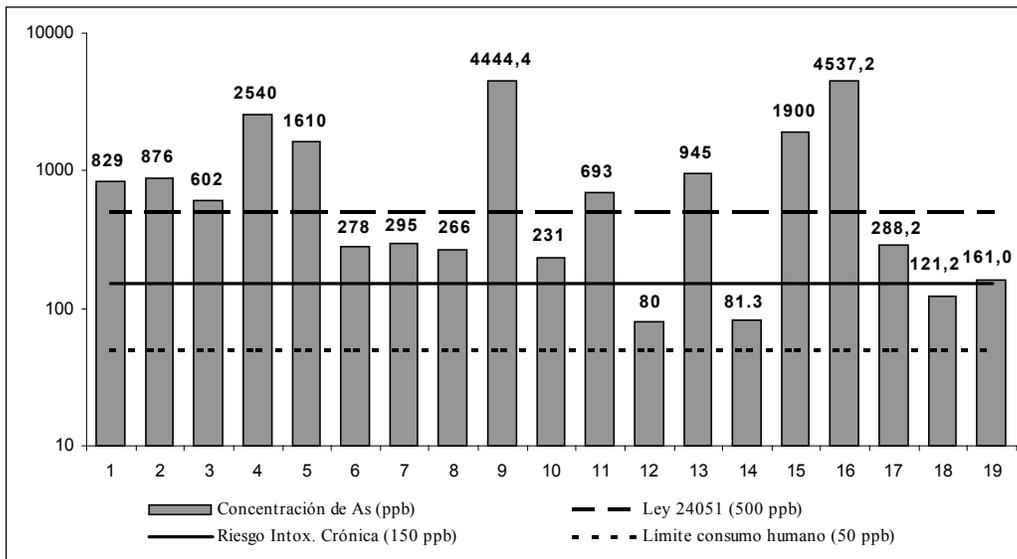


Figura 2. Niveles de arsénico en agua de la capa freática en establecimientos de producción lechera

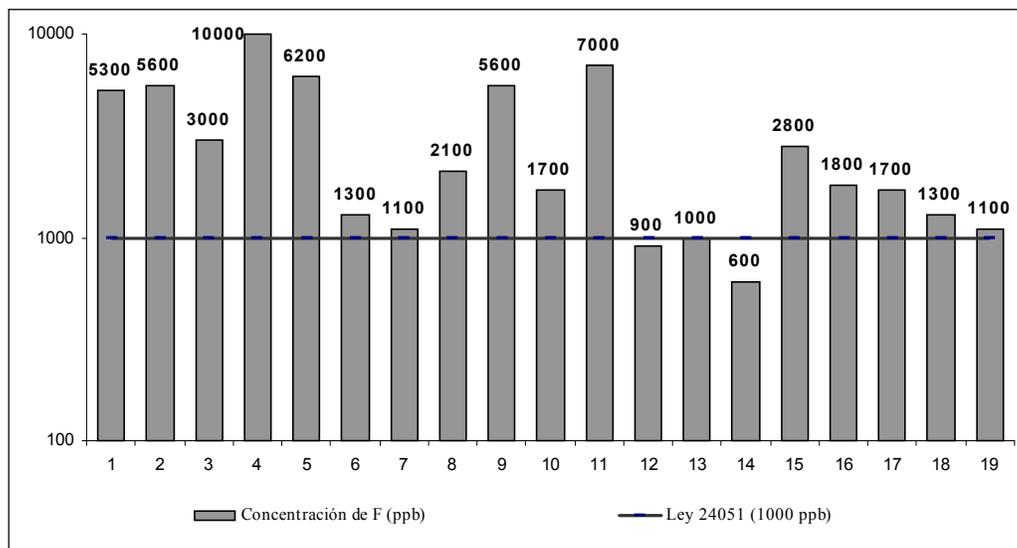


Figura 3. Niveles de flúor en agua de la capa freática en establecimientos de producción lechera

CONCLUSIONES

En los tambos, el agua de bebida es uno de los nutrientes más importantes y, probablemente, el menos considerado de la dieta de los animales. Las deficiencias en la calidad del agua, que representa aproximadamente un 87% de la leche

producida, generan una alteración considerable de la producción¹².

En los establecimientos lecheros estudiados, las concentraciones determinadas para iones mayoritarios, se encuentran dentro de los límites recomendados para agua de bebida animal, a excepción de los sulfatos, donde un porcentaje

significativo de muestras, tanto de la capa freática como de pozos semisurgentes, supera la concentración de 200 ppm, lo que podría originar una carencia inducida de cobre²³.

En relación a los elementos traza, los valores de flúor encontrados, principalmente en la capa freática, pueden acarrear problemas sanitarios en animales jóvenes, que son menos tolerantes que los adultos. Las lesiones en los dientes y huesos son características de la intoxicación crónica. Los principales problemas aparecen luego del destete cuando la ingesta de agua aumenta considerablemente⁴.

La concentración de arsénico en las muestras provenientes de la capa freática, supera, en la mayoría de los casos, los límites recomendados para agua de bebida animal. Estos valores, no producen generalmente alteraciones manifiestas en los animales, pero deben considerarse las patologías subclínicas con un importante impacto negativo en la producción de leche. Además, el arsénico, o los metabolitos producidos por el organismo, pueden aparecer o acumularse en distintos tejidos, incluyendo los de consumo humano lo que significa un riesgo para el consumidor.

El énfasis con que se destaca el alto potencial tóxico del arsénico muestra la necesidad de investigar acerca de las concentraciones de este elemento en los alimentos de origen animal, para establecer normas sanitarias y nutricionales que protejan al consumidor^{3,7,13}.

A nivel internacional, se han calculado factores de biotransferencia de arsénico a leche bovina^{22,27}. Utilizando los valores hallados por los autores, ($6,7 \times 10^{-4}$ y $1,1 \times 10^{-5}$, respectivamente) puede estimarse que, cuando el nivel de arsénico en agua supera la concentración de 500 ppb, la concentración de arsénico en leche puede superar el límite máximo permitido internacionalmente (10 ppb)¹⁴, aunque estarían comprendidos dentro de

los valores recomendados a nivel nacional (100 ppb)²⁴.

Las aguas provenientes de perforaciones semisurgentes serían más seguras desde el punto de vista de la salud del ganado y de su transferencia a leche, dado que sólo una de ellas supera el límite recomendado para agua de bebida animal.

Las concentraciones de arsénico se han considerado teniendo en cuenta los límites establecidos para agua de bebida animal. Sin embargo, no puede desconocerse que la población rural de la zona consume agua subterránea. Los valores obtenidos para la capa freática superan en todos los casos los valores máximos permitidos para consumo humano (50 ppb)¹¹.

El agua superficial de la zona, cuya fuente principal es el Río Tercero, no presenta riesgos en cuanto a su contenido de arsénico y flúor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Buenos Aires y al CONICET por el financiamiento recibido y a los médicos veterinarios O. Bentatti y M. Bondone, así como a los productores ganaderos del Depto. de Unión, provincia de Córdoba por su colaboración en los muestreos realizados.

BIBLIOGRAFÍA

1. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastes. American Public Health Association. Washington DC, 1993.
2. BAGLEY, C.; KOTUBY-AMACHER, J.; FARRELL-POE, K. 1997. Analysis of water quality for livestock. Utah State University Extension.
3. BATES, M.; SMITH, A. and HOPENHAYN-RICH, C. 1992. Arsenic ingestion and internal cancers: a review. *Am. J. Epidemiol* 135(5): 462-476.

4. BAVERA, G.; RODRIGUEZ, E.; BEGUET, H.; BOCCO, O. Y SANCHEZ, J. Aguas y aguadas. Ed Hemisferio Sur, Buenos Aires, 1979.
5. BEJARANO SIFUENTES, G; NORDBERG, E. 2003. Mobilisation of arsenic in the Rio Dulce Alluvial Cone, Santiago del Estero Province, Argentina. Department of Land and Water Resources Engineering. Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden. Master Thesis: 03-06. ISSN: 1651-064X.
6. BHATTACHARYA, P.; FRISBIE, S.; SMITH, E.; NAIDU, R.; JACKS, G.; SARKAR, B. Arsenic in the Environment: A Global Perspective. En Sarkar, B., (Ed.) Handbook of Heavy Metals in the Environment. Marcell Dekker Inc. New York, 2002, 147-215.
7. BIAGINI, R.; SALVADOR, M.; QUERIO, R.; TORRES SORUCO, C.; BIAGINI, M. y DIEZ BARRANTES, A. 1995. HACRE: Casos diagnosticados en el período 1972-1993. Arch. Argent. Dermatol, 45: 47-52.
8. BONEL, J.; AYUB, G. 1983. Método para determinar la calidad de agua para bebida de bovinos y recomendaciones para el ganadero. Rev. AAPA, 4:3, 45-48.
9. BROWN, E., SKOUGSTAD, M. AND FISHMAN, M. 1970. Methods for collection and analysis of water samples for dissolved mineral and gases. U.S. Geological Survey, Techniques of Water Resources Investigations, 5 (A1).
10. CABRERA, A., BLARASIN, M. Y VILLALBA, G. 2001. Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Argentine pampean plain. J. Environ. Hydrol., vol. 9, paper 6..
11. CODIGO ALIMENTARIO ARGENTINO. Artículo 982, Agua Potable. Capítulo XII, Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Actualizado 2001.
12. GRANT, R. 1996. Water quality and requirements for dairy cattle. University of Nebraska.
13. HOPENHAYN-RICH, C.; BIGGS, M.L.; FUCHS, A.; BERGOGLIO, R.; TELLO, E.; NICOLLI, H. AND SMITH, A. 1996. Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina. Epidemiology, 7:2, 117-123.
14. INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION, 1986. Levels of trace elements in milk and milk products. Questionnaire 2386/E. Brussels: IDF.
15. JONES, G. Abundant good quality water and milk production. The Virginia Dairyman, 64:7, 16-18.
16. LEY 24051. Régimen de Desechos Peligrosos. Decreto Nacional 831/93, Reglamentación de la Ley 24051.
17. LOOPER, M.; WALDNER, D. 2002. Water for dairy cattle. Oklahoma State University.
18. MAISONNAVE, R.; NUÑEZ, G.; IORIO, A. F. DE. Arsénico en aguas freáticas del sur de Córdoba. Congreso Argentino de Química. Ciudad de La Plata. 1998.
19. NICOLLI, H.; O'CONNOR, T.; SURIANO, J.; KOUKHARSKY, M.; GOMEZ PERAL, M.; BERTINI, L.; COHEN, I.; CORRADI, L.; BALEANI, O.; ABRIL, E. 1985. Geoquímica del arsénico y otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba. Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, Argentina.
20. NICOLLI, H.; SURIANO, J.; GOMEZ PERAL, M.; FERPOZZI, L.; BALEANI, O. 1989. Groundwater Contamination with Arsenic and other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. Environ Geol Water Sci., 14: 1, 3-16.
21. RODIER, J. Análisis de aguas. Ediciones Omega. Barcelona, 1981.
22. ROSAS, I.; BELMONT, R.; ARMIENTA, A.; BAEZ, A. 1999. Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico. Water, Air, Soil Pollut., 112: 1-2, 133-149.
23. RUKSAN, B. 1985. Mapa de microelementos en forrajeras de Argentina. Rev. Arg. Prod. Animal, 4:3, 89-98.
24. SERVICIO NACIONAL DE SANIDAD Y

- CALIDAD AGROALIMENTARIA (SENASA). Plan Nacional de Control de Residuos e Higiene en Alimentos. Plan anual 2003 de residuos y toxinas en alimentos de origen animal.
25. SMEDLEY, P; KINNIBURG, D. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl.Geochem.*, 17, 517-568.
26. SOKAL R. Y ROHLF, J. *Biometry*. Freeman, New York, USA, 1995.
27. STEVENS, J. 1991. Disposition of toxic metals in the agricultural food chain. 1. Steady-state bovine milk biotransfer factors. *Environ. Sci. Technol*, 25:7, 1289-1294.
28. SUBSECRETARÍA DE RECURSOS HIDRICOS DE LA NACIÓN. REPÚBLICA ARGENTINA. 2001. Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a arsénico.
29. ZAR, J. H. "Biostatistical Analysis", 4th ed. Prentice-Hall. New york, USA, 1999.

