

DISCUSIÓN DE LOS LÍMITES DE CONCENTRACIONES DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS PARA LA PROVINCIA DE CÓRDOBA

Magalí E. Carro Pérez¹; Franco M. Francisca¹; María Pilar Cebollada Verdaguer²

¹ CONICET - Universidad Nacional de Córdoba, Vélez Sarsfield 1611,

Tel ++54-351-4334404 (109), email:

² Dirección Provincial de Agua y Saneamiento de la Provincia de Córdoba (DiPAS)

RESUMEN

La provincia de Córdoba tiene acuíferos con concentraciones de arsénico elevadas. En este trabajo se revisan concentraciones de As en agua subterránea reportadas en la literatura y se comparan con los valores límites establecidos en regulaciones actuales. Por otro lado, a partir de información epidemiológica se evalúa el efecto de la concentración de As en la mortalidad por cáncer para todos los departamentos de la provincia de Córdoba. Se utilizan determinaciones históricas de concentraciones de As ya que se requiere de un largo período de tiempo para que se manifieste la enfermedad y que la misma pueda producir la muerte. Los resultados obtenidos evidencian una clara correlación entre las concentraciones elevadas de As en el agua subterránea y los valores altos de índices epidemiológicos. Finalmente, se observa que una concentración máxima permisible de 0,01 mg/l restringe el uso del agua subterránea para bebida en una muy extensa región de la provincia. El aprovechamiento de este recurso natural requiere, en este momento, de la instrumentación de nuevos sistemas de remediación.

Palabras claves: arsénico; agua subterráneas; concentración permisible; estudios epidemiológicos.

ABSTRACT

Most aquifers in the Córdoba Province are naturally contaminated with arsenic. In this work, As concentrations in groundwater reported in the literature are presented and compared with acceptable values according to current regulations. On the other hand, the effect of As concentration on cancer mortality is evaluated for all counties on the basis of existing epidemiologic evidences. Historical values of As concentrations are considered here since long periods of time are required for As related illnesses and death to occur. The analyses performed show a clear correlation between As concentrations in groundwater and high values of epidemiological indexes. Finally, it has been found that a permissible maximum concentration of 0.01 mg/l limits the use of the use of groundwater for drinking in a very extensive area of Córdoba Province. Hence, the use of this natural resource requires, at this time, the implementation of new remedial systems.

Keywords: arsenic; groundwater; concentration; epidemiological studies.

INTRODUCCIÓN

Toxicidad del arsénico y efectos en el hombre

El grado de toxicidad del arsénico depende básicamente de su forma, inorgánica u orgánica y de su estado de oxidación. Las formas inorgánicas son más nocivas que las orgánicas y los compuestos de arsénico trivalente (arsenitos) son más tóxicos que los pentavalentes (arseniatos) (OMS, 2001). En general, la escala de toxicidad decrece en el siguiente orden: Arsina > As^{+3} inorgánico > As^{+3} orgánico > As^{+5} inorgánico > As^{+5} orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental. Como referencia se tiene que la toxicidad del As^{+3} es 10 veces mayor que la del As^{+5} .

Algunos estudios indican que a niveles similares de arsénico en diferentes condiciones climatológicas, de nutrición y otros, el nivel de afectación es diferente (Castro de Esparza y Wong de Medina, 1998). El As es acumulable en el organismo por exposición crónica y a ciertas concentraciones puede ocasionar alteraciones en la piel con efectos secundarios en el sistema nervioso, irritación de los órganos del aparato respiratorio y gastrointestinal y acumulación en los huesos, músculos, piel, hígado y riñones. Por otro lado, el As y sus compuestos son clasificados por la Agencia Internacional de Estudios del Cáncer (IARC) como Grupo I o cancerígenos para el ser humano. Existen evidencias epidemiológicas que demuestran una alta correlación entre el consumo de aguas arsenicales con cáncer de piel, pulmón, hígado, vejiga y riñón (Bergoglio, 1963; Hopenhayn Rich *et al.*, 1998 y referencias allí presentadas).

En personas con ingestión prolongada de arsénico inorgánico, a través del consumo de agua de bebida, se presenta la hiperqueratosis palmoplantar con pigmentación de la piel y callosidades en las palmas de las manos y pies. Progresivamente, la enfermedad evoluciona con hiperhidrosis palmoplantar y descamación, conjuntivitis, vómitos o diarreas; hiperqueratosis palmoplantar con lesiones dolorosas que impiden caminar y realizar tareas manuales, melanodermia del tronco y parte superior de los miembros y cancerización (Curto *et al.*, 2001).

Las cantidades de arsénico en el cuerpo pueden determinarse tomando muestras de sangre, orina, pelo o uñas. Éste desaparece rápidamente de la sangre, por lo que los niveles en ella sólo indican altas exposiciones recientes. Los niveles en orina son los que mejor determinan una exposición reciente, mientras que los niveles en pelo y uñas pueden indicar exposiciones pasadas.

El Dr. M. Goyenechea fue el primero en observar intoxicaciones arsenicales, a través de análisis químicos realizados por el Dr. A. Pusso, en la localidad de Bell Ville en el año 1913. Esta patología se denominó H.A.C.R.E. (Hidro-Arsenicismo Crónico Regional Endémico) (Nicolli *et al.*, 1985; Besuschio, 2006; Fernández Turiel *et al.*, 2005). El HACRE es una enfermedad producida por exposición de la población a la ingestión prolongada (crónico) de agua que contenga arsénico (hidro-arsenicismo), que afecta a gran parte de la población (endémico) de una región (regional). Recientemente, esta enfermedad fue catalogada como grave, de larga evolución, y capaz de producir riesgos cardiovasculares, además de afecciones dermatológicas y oncológicas (Asociación Toxicológica Argentina, 2006).

Límites admisibles de concentraciones de arsénico en agua de consumo

El conocimiento y la evidencia de elevadas concentraciones de arsénico en agua y sus efectos sobre la salud han llevado a rebajar progresivamente el umbral máximo de concentraciones de As en el agua para consumo humano.

El valor guía de As en aguas para consumo humano sugerido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) coincide con el nivel máximo de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA). Este nivel de contaminante máximo (MCL) de As es de 0,01 mg/l y está basado en el arsénico total incluyendo formas orgánicas e inorgánicas. Este valor entró en vigencia a partir de enero del 2006 en EE.UU. (EPA, 2006). Este mismo valor fue adoptado para Argentina en el Código Alimentario Argentino (CAA) a partir del año 2007.

Concentraciones de arsénico

En la provincia de Córdoba existen áreas donde se encuentran pozos de monitoreo en los que las concentraciones de As son superiores a los niveles sugeridos como límites para el agua de consumo (Nicolli *et al.*, 1985; Cabrera *et al.*, 2005; Francisca *et al.*, 2006). La Figura 1 muestra las concentraciones máximas de As en pozos de monitoreo en la provincia de Córdoba. Los mapas de isoconcentración muestran que una muy vasta región se encuentra afectada por la contaminación natural con As de las aguas subterráneas. Los mapas de isoconcentración generados con valores históricos máximos (Figura 1a) y con determinaciones analíticas de las últimas tres décadas (Figura 1b) muestran una variabilidad espacial similar, aunque valores locales diferentes. La región más afectada se encuentra en el centro, este, sur y sureste de la provincia, con valores extremos que se encuentran hasta dos ordenes de magnitud por encima de lo permisible.

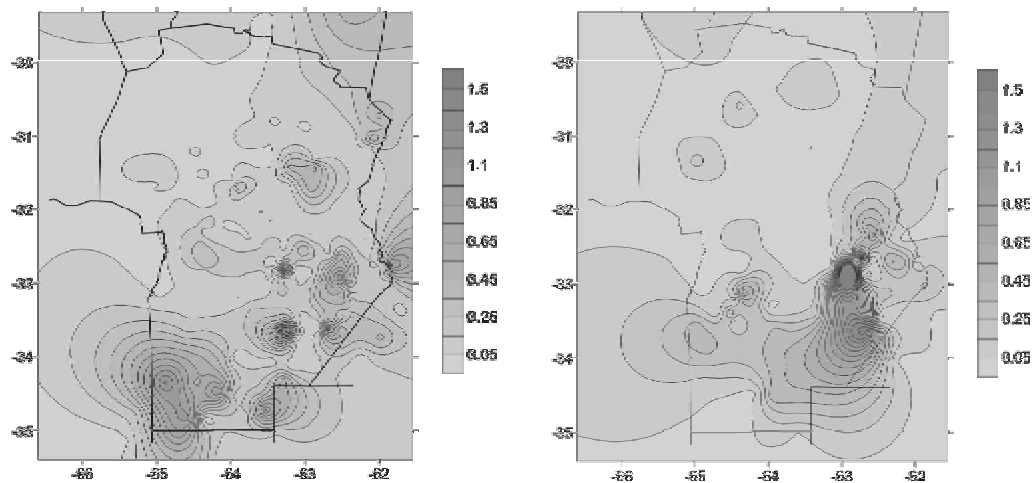


Figura 1. Concentraciones máximas de As agua subterránea (mg/l); a) Concentraciones publicadas por Obras Sanitarias de la Nación OSN (1942); b) Concentraciones recolectadas de muestreos realizados por DiPAS entre los años 1970 y 2006, Nicolli *et al.* (1985) y Cabrera *et al.* (2005). Modificado de Francisca *et al.* (2006).

Evidencias epidemiológicas para la provincia de Córdoba

Los estudios epidemiológicos utilizan índices que permiten comparar respuestas esperadas con comportamientos u observaciones anómalas. Para aquellas enfermedades capaces de producir la muerte es común utilizar un índice denominado “cociente estandarizado de mortalidad” o SMR por sus siglas en inglés (Standardized Mortality Ratio). El procedimiento consiste en utilizar un método indirecto de ajuste para comparar la experiencia de la mortalidad de un área dada con un valor estándar o esperado (considerado “normal”). De esta forma, el SMR se define como:

$$\text{SMR} = \frac{\text{Muertes Observadas}}{\text{Muertes Previstas}}$$

Hopenhayn Rich *et al.* (1998) presentan valores de SMR para cáncer de pulmón, riñón, hígado y piel, determinados para cada departamento en la provincia de Córdoba. Éstos han sido calculados para hombres y mujeres según las muertes previstas y las observadas. Los autores presumen que los mayores índices se deben al consumo de agua contaminada con arsénico.

Como el SMR relaciona muertes observadas respecto de muertes esperadas, cuando este índice adopta valores superiores a la unidad está indicando la existencia de muertes adicionales producidas por otros efectos aditivos a los que representarían los casos de muerte normales.

METODOLOGÍA

A partir de datos registros de OSN (1942), se comparan las concentraciones medias de As en agua subterránea con los valores de SMR determinados por Hopenhayn Rich *et al.* (1998) para cada tipo de cáncer. Se consideran sólo los valores de concentraciones de OSN ya que se requieren de una ingesta prolongada de aguas arsenicales (>20 años) para que se evidencie una patología y un período aun mayor hasta que la misma puede causar la muerte de una persona. Respecto del SMR se utilizan los valores medios determinados para hombres y mujeres en cada departamento de la provincia de Córdoba. Con el propósito de determinar la influencia del exceso de concentración de As, se adoptó como parámetro de referencia un valor de concentración relativa definido como:

$$CR(As) = \frac{\text{Concentración medida}}{\text{Concentración límite o permitida}}$$

Adoptando una concentración permitida de 0,01 mg/l, y al normalizar respecto de este valor, todos los registros que presenten una concentración media relativa mayor que 1 representan concentraciones no permisibles para la OMS, EPA y actual límite adoptado por el CAA.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

La Figura 2 muestra la variación de los SMR correspondientes a muertes producidas por cáncer respecto de la concentración relativa de As en el agua subterránea de cada uno de los departamentos de la provincia de Córdoba. La Figura 2a presenta las tendencias obtenidas en el caso de cáncer de riñón, la Figura 2b para cáncer de pulmón, la Figura 2c para cáncer de hígado y la Figura 2d para cáncer de piel. El eje de las ordenadas representa la relación entre la concentración media de arsénico medido en el agua subterránea y el límite máximo permisible de la EPA y el CAA (0,01 mg/l). Por lo tanto, valores menores que la unidad implican concentraciones menores que el límite, y valores mayores que la unidad representan concentraciones mayores que el máximo límite permisible.

Por otro lado, los valores de SMR menores que 1 implicarían que las muertes observadas por cáncer son menores que las esperadas; valores mayores que la unidad implicarían que las muertes observadas son mayores que las esperadas por cáncer. En todos los casos se observa que hay una gran dispersión en los resultados. Sin embargo, es posible distinguir que el SMR presenta en general valores más altos a medida que crece la relación de arsénico normalizada. Debido a la tendencia observada entre el SMR y los valores de As_{lim} , es posible atribuir este comportamiento al consumo de agua con arsénico.

En el caso de cáncer de pulmón (Figura 2b) se observa muy claramente el crecimiento del SMR con la concentración de As en el agua subterránea, con una dispersión mucho menor que en los demás casos presentados. Para el SMR para cáncer de hígado (Figura 2c) se observa además que la mayor densidad de puntos se presenta para $SMR > 1$, mostrando una significativa influencia de la ingesta de aguas arsenicales. En el caso de cáncer de piel (Figura 2d) se observa una dispersión muy alta en los resultados lo que se atribuye a la conjunción de otras múltiples causas que pueden producir este tipo de enfermedad.

Para considerar el efecto general del consumo de aguas arsenicales con las muertes por cáncer se determinó para cada uno de los departamentos una tendencia promedio respecto de los cuatro tipos de cáncer analizados. La Figura 3 presenta los resultados obtenidos, donde se observa una clara tendencia creciente positiva lo que confirma la influencia de la ingestión de aguas arsenicales en la generación de casos de cáncer. Se puede observar que para la concentración máxima permitida por el CAA (2007) de 0,01 mg/l no se observan valores de $SMR > 1$, mientras que para el antiguo límite de 0,05 mg/l se observan evidencias de que la ingesta de aguas arsenicales podría ser una de las causas que dan origen a valores de $SMR > 1$, como los observados en las Figuras 2 y 3.

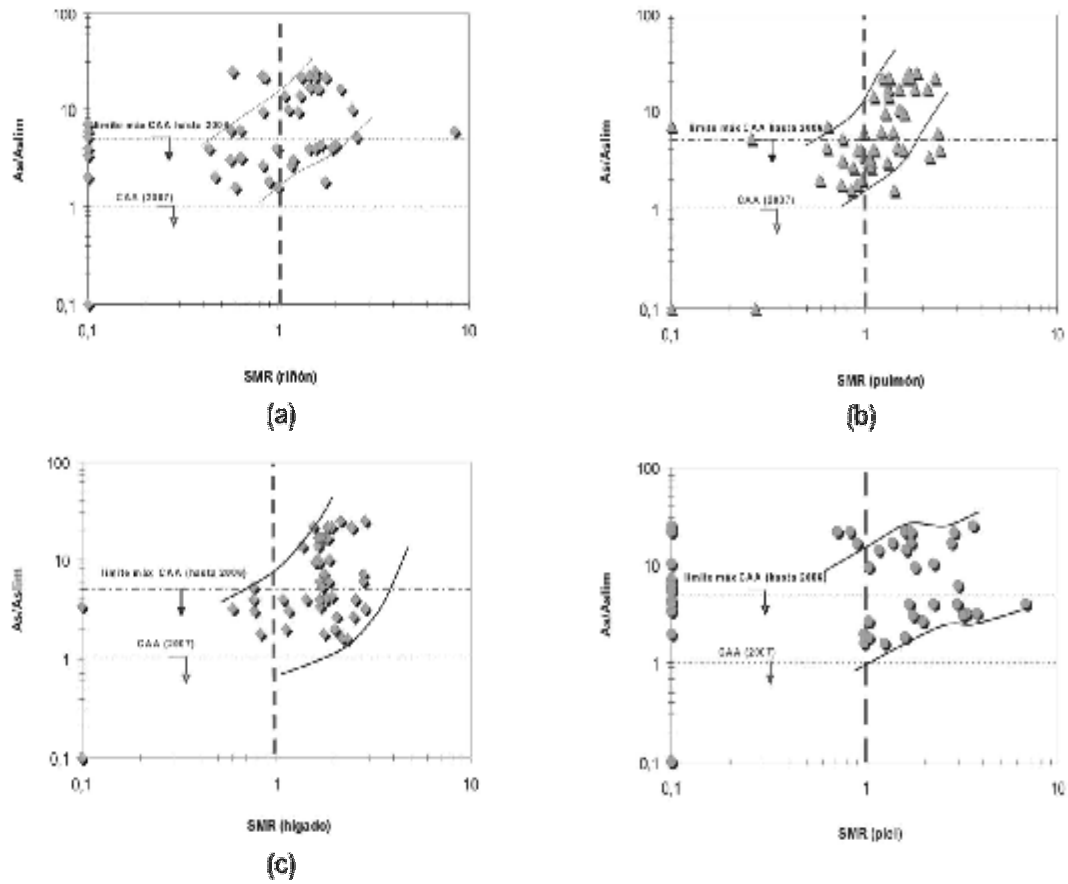


Figura 2. Relación entre la concentración normalizada de As y el SMR para cáncer de riñón (a), pulmón (b), hígado (c) y piel (d). Datos en mujeres y hombres para todos los departamentos de la provincia de Córdoba.

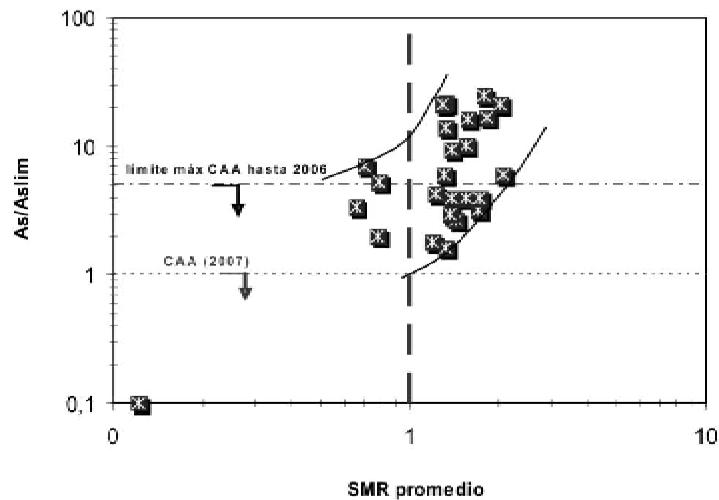


Figura 3. Gráfico de relación de concentraciones medias de As vs. Valores medios de SMR para todos los casos de cáncer en mujeres y hombres en la provincia de Córdoba.

CONCLUSIONES

Existe una clara tendencia de que a mayores concentraciones de As en el agua subterránea se observan mayores casos de muertes por cáncer cuando la misma es utilizada como agua de bebida. La concentración máxima permisible recientemente adoptada por el CAA de 0,01 mg/l resulta en un nivel altamente exigente. Con este nuevo límite la gran mayoría de los sistemas acuíferos no podrían ser aprovechados para el consumo, sin previos tratamientos o adopción de nuevos sistemas de remediación para las aguas arsenicales. Por otro lado, debería destacarse que los límites aplicables para el agua de consumo deberían ser particulares de cada región, relacionados con sus condiciones climatológicas, sanitarias y nutricionales, entre otras.

Con el propósito de poder adoptar como regulación un valor límite superior, no tan restrictivo como el establecido por el CAA, resulta absolutamente necesario disponer de mayores registros epidemiológicos además de una mejor caracterización hidrogeoquímica para toda la región.

REFERENCIAS

- ASOCIACIÓN TOXICOLÓGICA ARGENTINA (2006).** [Consulta: 09/2007]
- BERGOGLIO R.M. (1963).** “Mortalidad por cáncer en zona de aguas arsenicales de la provincia de Córdoba (República Argentina)”. V Congreso Ibero-Latino Americano de Dermatología. Buenos Aires, Mar del Plata, pp. 1111 – 1118.
- BESUSCHIO S.C. (2006).** “Situación Ambiental Argentina Hidroarsenicismo Crónico Regional endémico (HACRE) en Argentina.” [Consulta: 09/2007]
- CABRERA A., BLARASIN M., CABRERAS., MATTEODAE., GÓMEZ M.L., VILLALBA G., HILDMAN F., BETTERA, A. (2005).** “Arsénico y flúor en el acuífero freático en el sur de Córdoba: línea de base hidroquímica y problemática ambiental vinculada”, en *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento, IV Congreso Hidrogeológico Argentino*. Río Cuarto, 25-28 de octubre de 2005. Argentina. pp. 41-52.
- CASTRO DE ESPARZA, M. L. Y WONG DE MEDINA, M. (1998).** “Abatimiento de arsénico en aguas subterráneas para zonas rurales”. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. AIDIS. Noviembre de 1998.
- CÓDIGO ALIMENTARIO ARGENTINO - Ley 18.284/69. Art 982.** codigoa/Capitulo_XII_Agua_2007-05.pdf [Consulta: 09/2007]
- EPA (2006).** “List of Drinking Water Contaminants and MCLs”, Environmental Protection Agency. <http://> [Consulta: 09/2007]
- CURTO S.I. MENDIBURO N. A., PLASTINA R., BOFFIR. (2001).** “Arsénico en acuíferos: influencia sobre la salud de la población”. Anales GAEA, Sociedad Argentina de Estudios Geográficos, 21-22: 139-149.
- FERNÁNDEZ-TURIEL J.L., GALINDO G., PARADAMA., GIMENOD., GARCÍA-VALLÈS M., SAAVEDRA J. (2005).** “Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento” en *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento, IV Congreso Hidrogeológico Argentino*. Río Cuarto, 25-28 de octubre de 2005. Argentina. pp. 1-22.
- FRANCISCA F.M., CEBOLLADA-VERDAGUER M.P., CARRO-PÉREZ M.E. (2006).** “Distribución Espacial del Arsénico en las Aguas Subterráneas de la Provincia de Córdoba, Argentina.” VIII Congreso de ALHSUD, Asociación Latinoamericana de Hidrología Subterránea para el Desarrollo. Paraguay, 2006.
- HOPENHAYN-RICH C., BIGGS M.L. Y SMITH A.H. (1998).** “Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina.” *International Journal of Epidemiology* 27, pp. 561-569.
- NICOLLI H.B., O’CONNOR T.E., SURIANO J.M., KOUKHARSKY M.M.L., GÓMEZ PERALMA., BERTINI L. M., COHEN. I.M., CORRADI L.I., BALEANI O.A., ABRILE G. (1985).** *Geoquímica del arsénico y de otros oligoelementos en aguas subterráneas de la Llanura sudoriental de la provincia de Córdoba*. Miscelánea n° 71, Academia Nacional de Ciencias. Tirada aparte de la Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales, Córdoba, Argentina, 112 pp.
- OMS (ORGANIZATION MUNDIAL DE LA SALUD) (2001).** “Arsenic and arsenic compounds”, EHC (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA), n° 224. IPCS (INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY). [Consulta: 09/2007]
- OSN (1942).** *El problema del agua potable en el interior del país*. Tomo II Análisis Químicos, Buenos Aires. Obras Sanitarias de la Nación, Ministerio de Obras Públicas.