



**Taller de distribución del As en Iberoamérica/  
Workshop of As distribution in Ibero-America  
Centro Atómico Constituyentes, San Martín,  
Prov. de Buenos Aires, Argentina**

27-30 de noviembre de 2006/November 27-30, 2006

**Libro de resúmenes/Abstract book**

Editora/Editor: Marta I. Litter

(Coordinadora Internacional de la Red Temática CyTED IBEROARSEN/International Coordinator of the IBEROARSEN Thematic Network)

***Auspiciado por/Sponsored by:***

CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, España)

Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina

Universidad de Gral. San Martín, Argentina

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina

---

# Índice

---

Organización/Organization .....	5
Programa/Programme .....	7
Palabras iniciales/Initial words .....	15
Conferencias/Lectures .....	17
Mesas redondas/Round tables .....	19
Pósters/Posters .....	21
Resúmenes de conferencias/Abstracts of lectures .....	23
Resúmenes de mesas redondas 1/Abstracts of round tables 1 .....	125
Resúmenes de mesas redondas 2/Abstracts of round tables 2 .....	143
Resúmenes de pósters/Abstracts of posters .....	157
Lista de autores/Authors list .....	191

## *Auspiciado por/Sponsored by:*

CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, España)  
Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina  
Universidad de Gral. San Martín, Argentina  
Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina

---

**Taller de distribución del As en Iberoamérica**  
**Red Temática 406RT0282 IBEROARSEN**  
**Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina**  
**27- 30 de noviembre de 2006**

## Programa

---

### Lunes 27-11-06

---

#### Sesión de la mañana

Moderadores: Miguel A. Blesa y Jorge Quintanilla

09:00	Acreditación
10:00	Ceremonia de apertura
10:30	Jochen Bundschuh. "Latinoamérica Rural - Una parte olvidada del problema global de arsénico en agua subterránea"
11:00	Hugo B. Nicolli. "Fuentes y movilidad del arsénico en aguas subterráneas de la Llanura Chaco-Pampeana de la Argentina"
11:30	Café                      Cóctel Inaugural
12:00	Alicia Fernández-Cirelli. "Aguas con altos contenidos de arsénico en zonas rurales de Argentina"
12:30	Silvia Farías. "Arsénico en aguas y alimentos, un viejo problema sin resolver en Argentina"
13:30	Almuerzo

---

### Lunes 27-11-06

---

#### Sesión de la tarde

Moderadores: Alicia Fernández Cirelli y José Luis Cortina

15:00	Luis Ferpozzi. "Fuentes geogénicas de contaminación con arsénico de aguas naturales en Argentina: aspectos geoambientales e hidrogeoquímicos"
15:30	Carlos Schulz. "Presencia y distribución del arsénico en aguas subterráneas de la Llanura Pampeana - Caso de estudio provincia de La Pampa, Argentina"
16:00	Café
16:25	Mesa redonda 1: "Relación de la incidencia del HACRE con la localización geográfica y geológica del As". Presentación y moderación: Silvia Farías.
16:30	Carlos Padial. "HACRE: manifestaciones clínicas y epidemiología"
17:00	Edda Villaamil. "Biomarcadores de exposición y efecto del arsénico, utilidad y aplicación"
17:30	Clara López. "La consulta analítica motivada por el arsénico en el CENA-TOXA"
18:00	Rubén Goransky. "Valores guía para arsénico en el agua de consumo"
18:30	

---

## **Martes 28-11-06**

---

### **Sesión de la mañana**

Moderadores: Jochen Bundschuh y Silvia Farías

- |       |   |
|-------|---|
| 10:00 | Mónica Blarasin. “Arsénico en aguas subterráneas del sur de Córdoba y consideraciones estadísticas para el cálculo de la línea de base de la calidad del agua”          |
| 10:30 | Alejo Pérez-Carrera. “Arsénico en agua de bebida animal y alimentos de origen bovino en Argentina”  |
| 11:00 | Café  |
| 11:30 | Mónica Farfán. “Distribución de arsénico en aguas subterráneas del Chaco Salteño, Argentina”  |
| 12:00 | Cecilia Giménez. “Arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la provincia del Chaco: estudio preliminar”  |
| 12:30 | Virginia Ciminelli. “Desenvolvimento de metodologias para a especificação de arsênio inorgânico em amostras líquidas e sólidas em áreas de mineração de ouro no Brasil” |
| 13:30 | Almuerzo  |
- 

## **Martes 28-11-06**

---

### **Sesión de la tarde**

Moderadores: Ana María Sancha y María Aurora Armienta

- |              |   |
|--------------|---|
| 15:00        | Jorge Quintanilla Aguirre. “Arsénico: evaluación, contaminación y especiación; su incidencia ambiental en la cuenca del Altiplano Boliviano y la ciudad de Oruro” |
| 15:30        | Dania Amat. “Arsénico en sedimentos y organismos en la Bahía de Manzanillo, Cuba”   |
| 16:00        | Café  |
| 16:30- 18:00 | Sesión de pósters I   |
-

## **Miércoles 29-11-06**

---

### **Sesión de la mañana**

Moderadores: Virginia Ciminelli y Hugo Nicolli

- |       |   |
|-------|---|
| 10:00 | Ana María Sancha. “Distribución y cuantificación de arsénico en aire, agua y suelo. Estudio de caso: Chile”                                 |
| 10:30 | Lorena Cornejo. “Distribución de arsénico en aguas y suelos de Camarones, norte de Chile”   |
| 11:00 | Café  |
| 11:30 | Luis Cumbal. “El origen del arsénico en las aguas y sedimentos de la laguna de Papallacta”  |
| 12:00 | Dina López. “Volcanismo, aguas termales y el arsénico en El Salvador”   |
| 12:30 | José Luis Cortina. “Determinación de niveles de fondo y referencia de elementos traza en suelos de Catalunya, España. El caso del arsénico” |
| 13:30 | Almuerzo  |

---

## **Miércoles 29-11-06**

---

### **Sesión de la tarde**

Moderadores: Dina López y María Rosário Pereira

- |              |  |
|--------------|--|
| 15:00        | M <sup>a</sup> Aurora Armienta H. “Presencia y orígenes del arsénico en aguas subterráneas de México”          |
| 15:30        | Juan Rodríguez. “Estudios de determinación y remoción de arsénico en aguas de la cuenca del río Sama en Tacna” |
| 16:00        | Café   |
| 16:30- 18:00 | Sesión de pósters II   |

## **Jueves 30-11-06**

---

### **Sesión de la mañana**

Moderadores: Lorena Cornejo y Luis Cumbal

- |       |  |
|-------|--|
| 10:00 | Maria Rosário Pereira. “Contaminación de aguas superficiales y subterráneas con arsénico en entornos ricos en sulfuros. Casos en Portugal”   |
| 10:30 | Nelly Mañay - Rosario Guerequiz. “Evaluación de riesgo ambiental por presencia de arsénico en el sector oeste del acuífero Raigón, departamento de San José, Uruguay. Presentación del proyecto” |
| 11:00 | Tania Larios Castro. “Contaminación de las aguas subterráneas por arsénico en Nicaragua”   |
| 11:30 | Café   |
| 12:00 | Sesión de discusión general de pósters   |
| 13:30 | Almuerzo   |

---

## **Jueves 30-11-06**

---

### **Sesión de la tarde**

Moderadores: Clara López y Juan Rodríguez

- |       |  |
|-------|--|
| 15:00 | María Luisa Castro de Esparza. “Mejoramiento de la calidad del agua de pozos en zonas rurales del Altiplano Peruano”                                     |
| 15:30 | Amelia Moyano. “Presencia de As en agua de riego y sus efectos sobre suelos y cultivos (provincias de Valladolid y Segovia, España)”                     |
| 16:00 | Café   |
| 16:25 | Mesa redonda 2: “Factores que influyen en el origen y movilidad ambiental del arsénico en aguas”. Presentación y moderación: María L. Castro de Esparza. |
| 16:30 | Miguel A. Blesa. “La interacción de arseniato y arsenito con óxidos de hierro. Implicancias en la movilización del arsénico en aguas subterráneas”       |
| 17:00 | Jochen Bundschuh. “Localización de acuíferos seguros en áreas rurales y de acuíferos con altos contenidos de arsénico”                                   |
| 17:30 | Dina L. López. “Fuentes naturales y transporte del arsénico en aguas superficiales y subterráneas”   |
| 18:00 | Discusión de la Mesa   |
| 18:20 | Evaluación final, conclusiones y futuras actividades   |
| 18:30 | Clausura y Cóctel final  |

**Workshop of As distribution in Ibero-America**  
**IBEROARSEN Network 406RT0282**  
**Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina**  
**November 27-30, 2006**

## **Program**

---

### **Monday, November 27th, 2006**

---

#### **Morning Session**

Moderators: Miguel A. Blesa and Jorge Quintanilla

09:00	Registration
10:00	Opening Ceremony
10:30	Jochen Bundschuh. "Rural Latin America – A forgotten part of the global problem of arsenic in groundwater"
11:00	Hugo B. Nicolli. "Arsenic sources and mobility in groundwater in the Chaco-Pampean Plain, Argentina"
11:30	Coffee-Break    Inaugural Cocktail
12:00	Alicia Fernández-Cirelli. "Waters with high contents of arsenic in rural areas of Argentina"
12:30	Silvia Farías. "Arsenic in water and food, an old unresolved problem in Argentina"
13:30	Lunch

---

### **Monday, November 27th, 2006**

---

#### **Afternoon Session**

Moderators: Alicia Fernández Cirelli and José Luis Cortina

15:00	Luis Ferpozzi. "Geogenic sources of arsenic contamination of natural waters in Argentina: geoenvironmental and hydrogeochemical aspects"
15:30	Carlos Schulz. "Presence and distribution of arsenic in ground waters of the Pampean Plain – Case study: province of La Pampa, Argentina"
16:00	Coffee-Break
16:25	Round Table 1: "Relationship between the incidence of RCEHA and geographic and geological localization of As". Presentation and moderation: Silvia Farías.
16:30	Carlos Padial. "RCEHA: Clinical manifestations and epidemiology"
17:00	Edda Villaamil. "Arsenic exposure and effect biomarkers, use and application"
17:30	Clara López. "The analytical consultation due to arsenic at the CENATOXA"
18:00	Rubén Goransky. "Guidance values for arsenic in consumption water"
18:30	

---

## **Tuesday, November 28th, 2006**

---

### **Morning Session**

Moderators: Jochen Bundschuh and Silvia Farías

- 10:00 Mónica Blarasin. "Arsenic in groundwater in southern Córdoba and statistical considerations for the calculation of a baseline for water quality"
- 10:30 Alejo Pérez-Carrera. "Arsenic in drinking water for animals and bovine origin food in Argentina"
- 11:00 Coffee-Break
- 11:30 Mónica Farfán. "Distribution of arsenic in groundwater in the Chaco Salteño, Argentina"
- 12:00 Cecilia Giménez. "Arsenic and other associated trace elements in groundwater in the province of Chaco: preliminary study"
- 12:30 Virginia Ciminelli. "Development of methodologies for inorganic arsenic speciation in liquid and solid samples in gold mining areas in Brazil"
- 13:30 Lunch

---

## **Tuesday, November 28th, 2006**

---

### **Afternoon Session**

Moderators: Ana María Sancha and María Aurora Armienta

- 15:00 Jorge Quintanilla Aguirre. "Arsenic: Assessment, contamination, speciation; its environmental incidence on the basin of the Bolivian Altiplano and the city of Oruro"
- 15:30 Dania Amat. "Arsenic in sediments and organisms at Bahía de Manzanillo, Cuba"
- 16:00 Coffee-Break
- 16:30- 18:00 Poster Session I

## **Wednesday, November 29th, 2006**

---

### **Morning Session**

Moderators: Virginia Ciminelli and Hugo Nicolli

- |       |   |
|-------|---|
| 10:00 | Ana María Sancha. "Distribution and quantification of arsenic in air, water and soil. Case study: Chile"                                  |
| 10:30 | Lorena Cornejo. "Arsenic distribution in waters and soils of Camarones, northern Chile"   |
| 11:00 | Coffee-Break  |
| 11:30 | Luis Cumbal. "The origin of arsenic in waters and sediments from Papallacta Lagoon"   |
| 12:00 | Dina López. "Volcanism, thermal waters and arsenic in El Salvador"  |
| 12:30 | José Luis Cortina. "Determination of background and reference levels of trace elements in soils at Catalunya, Spain. The case of arsenic" |
| 13:30 | Lunch   |

---

## **Wednesday, November 29th, 2006**

---

### **Afternoon Session**

Moderators: Dina López and María Rosário Pereira

- |              |   |
|--------------|---|
| 15:00        | M <sup>a</sup> Aurora Armienta H. "Presence and origins of Arsenic in groundwater in Mexico"                        |
| 15:30        | Juan Rodríguez. "Studies for the determination and removal of arsenic from waters of the Sama River basin in Tacna" |
| 16:00        | Coffee-Break  |
| 16:30- 18:00 | Poster Session II   |

## Thursday, November 30th, 2006

---

### Morning Session

Moderators: Lorena Cornejo and Luis Cumbal

- |       |  |
|-------|--|
| 10:00 | Maria Rosário Pereira. “Arsenic contamination of surface and groundwater in sulfide-rich environments. Case studies from Portugal”   |
| 10:30 | Nelly Mañay - Rosario Guerequiz. “Assessment of the environmental risk caused by the presence of arsenic in the western area of the Raigón aquifer, department of San José, Uruguay. Project presentation” |
| 11:00 | Tania Larios Castro. “Arsenic contamination of groundwater in Nicaragua”   |
| 11:30 | Coffee-Break   |
| 12:00 | General discussion of posters  |
| 13:30 | Lunch  |

---

## Thursday, November 30th, 2006

---

### Afternoon Session

Moderators: Clara López and Juan Rodríguez

- |       |   |
|-------|---|
| 15:00 | María Luisa Castro de Esparza. “Improvement of water quality in wells from rural areas of the Peruvian Altiplano”                                       |
| 15:30 | Amelia Moyano. “Presence of As in irrigation waters and its effect on soils and crops (provinces of Valladolid and Segovia, Spain)”                     |
| 16:00 | Coffee-Break  |
| 16:25 | Round Table 2: “Factors affecting the origin and environmental mobility of arsenic in waters”. Presentation and moderation: María L. Castro de Esparza. |
| 16:30 | Miguel A. Blesa. “Interaction of arsenate and arsenite with iron oxides. Implications for arsenic mobility in groundwater”                              |
| 17:00 | Jochen Bundschuh. “Localization of safe aquifers in rural areas and of aquifers with high contents of arsenic”  |
| 17:30 | Dina L. López. “Natural sources and transportation of arsenic in surface and ground waters”   |
| 18:00 | Discussion  |
| 18:20 | Final assessment, conclusions and future activities   |
| 18:30 | Closing Comments and Final Cocktail   |

# Palabras iniciales

---

Un importante porcentaje de la población rural de América Latina no tiene acceso a agua segura y está particularmente afectada por enfermedades hídricas. Entre los contaminantes químicos presentes en aguas subterráneas y superficiales utilizadas para consumo humano, el arsénico es relevante debido a los problemas de salud que trae aparejada su ingesta. Si bien la contaminación por As se atribuye en algunos casos a actividades humanas (minería, plaguicidas, preservantes de madera), las causas principales son naturales, debido a la disolución de minerales en aguas superficiales o subterráneas.

Aunque el problema ha sido abordado por un importante número de grupos de investigación de diversas áreas de la ciencia, han sido muy escasos o inexistentes los enfoques desde un punto de vista multidisciplinario que contemplen el estudio de la distribución geográfica y geológica del tóxico, su determinación analítica y la aplicación de procesos adecuados e innovadores para su abatimiento. El abordaje y comprensión global del problema es imprescindible para aportar soluciones al mismo, especialmente en poblaciones rurales dispersas de Latinoamérica, que son sin lugar a dudas, las más afectadas por la presencia de arsénico en aguas de consumo humano, animal y de riego. Éstos son los objetivos de la Red Temática IBEROARSEN del Programa CYTED, que comenzó a funcionar en enero del presente año. En este momento, componen la Red unos treinta grupos de los siguientes países de Iberoamérica y de la Península Ibérica: Argentina, Bolivia, Brasil, Costa Rica, Chile, Cuba, Ecuador, El Salvador, España, México, Nicaragua, Perú, Portugal, y Uruguay. La Red tendrá una duración de cuatro años y, como resultado de sus actividades, se planea la realización de cursos, talleres, intercambios científicos y redacción de publicaciones que cubran los tres aspectos de la temática del arsénico arriba mencionados. El objetivo último es difundir y acrecentar el conocimiento en la problemática de la presencia del arsénico en aguas y suelos, cuyas graves consecuencias sobre la salud humana no son aún perceptibles a los ojos de autoridades, sanitaristas y de la comunidad en general.

El presente Taller de Distribución de Arsénico en Iberoamérica y la Península Ibérica pretende brindar un ámbito para la discusión de trabajos sobre “Distribución geográfica y geológica del arsénico en aguas y suelos de la Península Ibérica e Iberoamérica”, intercambio de opiniones y elaboración de criterios consensuados con respecto a los lineamientos a seguir en el desarrollo de actividades comunes y propias de los participantes. Como objetivo último, se editará próximamente una publicación sobre el tema, producto también de nuestra Red IBEROARSEN.

Estas jornadas sentarán las bases para la rápida elaboración de un mapa completo de distribución del arsénico en estas regiones, que contemple la identificación de acuíferos “libres” (contenidos menores a 10 As l<sup>-1</sup>) para el abastecimiento de agua potable. Esto se logrará mediante la creación y actualización permanente de una base de datos, realizada con la colaboración de los investigadores de la Red.

Es nuestra máxima aspiración que a partir de este encuentro se promuevan interacciones científicas estables, continuadas y sostenibles, intercambios de conocimiento científico y técnico de mutuo interés, y coordinación de líneas de investigación y desarrollo, teniendo en cuenta la grave problemática social y sanitaria asociada.

Silvia Farías y Marta Litter, Organizadoras del Taller  
Buenos Aires, noviembre de 2006

---

# Foreword

---

An important percentage of the rural population in Latin America does not have access to safe water and is particularly affected by hydric diseases. Among the chemical contaminants present in ground and surface waters used for human consumption, arsenic is relevant due to the health problems its intake causes. Even though As contamination is attributed in some cases to human activities (mining, pesticides, wood preservatives), the main causes of the presence of this element are natural, due to the dissolution of minerals in surface or ground waters.

Although the problem has been undertaken by a significant number of research groups from different areas of science, multidisciplinary approaches that consider a study of geographic and geologic distribution of this toxic, its analytical determination, and the application of suitable and innovative processes for its abatement have been very scarce or non-existent. The global undertaking and understanding of the problem is indispensable for the provision of suitable solutions, particularly in scattered rural populations in Iberoamerica, which are, without a doubt, affected the most by the presence of arsenic in water for human and animal consumption and for irrigation. These are the objectives of the IBEROARSEN Network of the CYTED Program, which started its activities in January of the current year. The Network is currently composed by some thirty groups from the following countries from Latin America and the Iberian Peninsula: Argentina, Bolivia, Brazil, Costa Rica, Chile, Cuba, Ecuador, El Salvador, Spain, Mexico, Nicaragua, Peru, Portugal, and Uruguay. The Network will operate for a period of four years and, as a result of its activities, courses, workshops, scientific exchanges and publications covering the three aspects mentioned above of arsenic-related issues are planned. The ultimate objective is to disseminate and increase knowledge about the problems related to the presence of arsenic in waters and soils, whose severe consequences on human health are not yet predictable for authorities, sanitation organizations and the community in general.

This Workshop on Arsenic Distribution in Iberoamerica and the Iberian Peninsula intends to provide an environment for discussing activities about the “Geographic and geological distribution of arsenic in waters and soils in the Iberian Peninsula and in Iberoamerica”, exchanging opinions, and elaborating consensual criteria as regards the guidelines to follow in the development of common and specific activities for all participants. As a final objective, a publication on the subject, also product of our IBEROARSEN Network, will be soon edited.

This workshop will set the basis for the fast elaboration of a complete arsenic distribution map for these regions that includes the identification of “free” aquifers (contents below  $10^{-5}$  As l<sup>-1</sup>) for the supply of drinking water. This can be achieved by creating and permanently updating a database with the collaboration of the researchers from the Network.

Our greatest expectation is that this meeting will promote scientific interactions that are stable, continued and sustainable; scientific and technical knowledge exchanges of mutual interest; and a coordination of research and development lines, taking into account the severe social and sanitary problems associated with this issue.

Silvia Farías and Marta Litter, Workshop organizers  
Buenos Aires, November, 2006

---

# Conferencias

---

1. Jochen Bundschuh. "Latinoamérica Rural - Una parte olvidada del problema global de arsénico en agua subterránea". Exploración Subterránea, San José, Costa Rica.
  2. Hugo B. Nicolli. "Fuentes y movilidad del arsénico en aguas subterráneas de la Llanura Chaco-Pampeana de la Argentina". INGEOQUI, Buenos Aires, Argentina.
  3. Alicia Fernández-Cirelli. "Aguas con altos contenidos de arsénico en zonas rurales de Argentina". Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
  4. Silvia Farías. "Arsénico en aguas y alimentos, un viejo problema sin resolver en Argentina". Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.
  5. Luis Ferpozzi. "Fuentes geogénicas de contaminación con arsénico de aguas naturales en Argentina: aspectos geoambientales e hidrogeoquímicos". SEGEMAR, Buenos Aires, Argentina.
  6. Carlos Schulz. "Presencia y distribución del arsénico en aguas subterráneas de la Llanura Pampeana - Caso de estudio: provincia de La Pampa, Argentina". Universidad Nacional de La Pampa, La Pampa, Argentina.
  7. Mónica Blarasin. "Arsénico en aguas subterráneas del sur de Córdoba y consideraciones estadísticas para el cálculo de la línea de base de la calidad del agua". Dpto. Geología. Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
  8. Alejo Pérez-Carrera. "Arsénico en agua de bebida animal y alimentos de origen bovino en Argentina". Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
  9. Mónica Farfán. "Distribución de arsénico en aguas subterráneas del Chaco Salteño, Argentina". Universidad de Salta, Argentina.
  10. Cecilia Giménez. "Arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la provincia del Chaco: estudio preliminar". Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Agroindustrias, Universidad Nacional del Nordeste, U.N.N.E., Chaco, Argentina.
  11. Virginia Ciminelli. "Desenvolvimento de metodologias para a especificação de arsênio inorgânico em amostras líquidas e sólidas em áreas de mineração de ouro no Brasil". Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.
  12. Jorge Quintanilla Aguirre. "Arsénico: evaluación, contaminación y especiación; su incidencia ambiental en la cuenca del Altiplano de Bolivia y la ciudad de Oruro". Universidad Mayor de San Andrés, Bolivia.
  13. Dania Amat. "Arsénico en sedimentos y organismos en la Bahía de Manzanillo, Cuba". Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa, Moa, Holguín, Cuba.
  14. Ana María Sancha. "Distribución y cuantificación de arsénico en aire, agua y suelo. Estudio de caso: Chile". Universidad de Chile, Chile.
  15. Lorena Cornejo. "Distribución de arsénico en aguas y suelos de Camarones, norte de Chile". Universidad de Tarapacá y Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, Arica, Chile.
  16. Luis Cumbal. "El origen del arsénico en las aguas y sedimentos de la laguna de Papallacta". Escuela Politécnica del Ejército, Ecuador.
  17. Dina López. "Volcanismo, aguas termales y el arsénico en El Salvador". Department of Geological Sciences, Ohio University, EE.UU y Universidad de El Salvador, El Salvador.
  18. José Luis Cortina. "Determinación de niveles de fondo y referencia de elementos traza en suelos de Catalunya, España. El caso del arsénico". Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, España.
  19. M<sup>a</sup> Aurora Armienta H. "Presencia y orígenes del arsénico en aguas subterráneas de México". Universidad Nacional Autónoma de México, México DF, México.
  20. Juan Rodríguez. "Estudios de determinación y remoción de arsénico en aguas de la cuenca del río Sama en Tacna". Instituto Peruano de Energía Nuclear y Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
  21. Maria Rosário Pereira. "Contaminación de aguas superficiales y subterráneas con arsénico en entornos ricos en sulfuros. Casos en Portugal". Univ. Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal.
  22. Nelly Mañay. "Evaluación de riesgo ambiental por presencia de arsénico en el sector oeste del acuífero Raigón, Departamento de San José, Uruguay. Presentación del proyecto". Universidad de la República, Uruguay.
  23. Tania Larios Castro. "Contaminación de las aguas subterráneas por arsénico en Nicaragua", Centro de Investigación y Docencia en Medio Ambiente (CIEMA), Managua, Nicaragua.
  24. María L. Castro de Esparza. "Mejoramiento de la calidad del agua de pozos en zonas rurales del Altiplano Peruano". Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, Lima, Perú.
  25. Amelia Moyano Gardini. "Presencia de As en agua de riego y sus efectos sobre suelos y cultivos (provincias de Valladolid y Segovia, España)". Universidad de Valladolid, IRNA-CSIC, España.
-

# Lectures

---

1. Jochen Bundschuh. "Rural Latin America – A forgotten part of the global problem of arsenic in groundwater". Exploración Subterránea, San José, Costa Rica.
  2. Hugo B. Nicolli. "Arsenic sources and mobility in groundwater in the Chaco-Pampean Plain, Argentina". INGEOQUI, Buenos Aires, Argentina.
  3. Alicia Fernández-Cirelli. "Waters with high contents of arsenic in rural areas of Argentina". Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
  4. Silvia Farías. "Arsenic in water and food, an old unresolved problem in Argentina". Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.
  5. Luis Ferpozzi. "Geogenic sources of arsenic contamination of natural waters in Argentina: geoenvironmental and hydrogeochemical aspects". SEGEMAR, Buenos Aires, Argentina.
  6. Carlos Schulz. "Presence and distribution of arsenic in ground waters of the Pampean Plain – Case study: province of La Pampa, Argentina". Universidad Nacional de La Pampa, La Pampa, Argentina.
  7. Mónica Blarasin. "Arsenic in groundwater in southern Córdoba and statistical considerations for the calculation of a baseline for water quality". Dpto. Geología. Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
  8. Alejo Pérez-Carrera. "Arsenic in drinking water for animals and bovine origin food in Argentina". Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
  9. Mónica Farfán. "Distribution of arsenic in groundwater in the Chaco Salteño, Argentina". Universidad de Salta, Argentina.
  10. Cecilia Giménez. "Arsenic and other associated trace elements in groundwater in the province of Chaco: preliminary study". Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Agroindustrias, Universidad Nacional del Nordeste, U.N.N.E., Chaco, Argentina.
  11. Virginia Ciminelli. "Development of methodologies for inorganic arsenic speciation in liquid and solid samples in gold mining areas in Brazil". Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil.
  12. Jorge Quintanilla Aguirre. "Arsenic: Assessment, contamination, speciation; its environmental incidence on the basin of the Bolivian Altiplano and the city of Oruro". Universidad Mayor de San Andrés, Bolivia.
  13. Dania Amat. "Arsenic in sediments and organisms at Bahía de Manzanillo, Cuba". Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa, Moa, Holguín, Cuba.
  14. Ana María Sancha. "Distribution and quantification of arsenic in air, water and soil. Case study: Chile". Universidad de Chile, Chile.
  15. Lorena Comejo. "Arsenic distribution in waters and soils of Camarones, northern Chile". Universidad de Tarapacá y Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, Arica, Chile.
  16. Luis Cumbal. "The origin of arsenic in waters and sediments from Papallacta Lagoon". Escuela Politécnica del Ejército, Ecuador.
  17. Dina López. "Volcanism, thermal waters and arsenic in El Salvador". Department of Geological Sciences, Ohio University, USA and Universidad de El Salvador, El Salvador.
  18. José Luis Cortina. "Determination of background and reference levels of trace elements in soils at Catalunya, Spain. The case of arsenic". Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, Spain.
  19. M<sup>a</sup> Aurora Armienta H. M<sup>a</sup> Aurora Armienta H. "Distribution and sources of Arsenic in ground waters of Mexico". Universidad Nacional Autónoma de México, México DF, Mexico.
  20. Juan Rodríguez. "Studies for the determination and removal of arsenic from waters of the Sama River basin in Tacna". Instituto Peruano de Energía Nuclear y Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Peru.
  21. Maria Rosário Pereira. "Arsenic contamination of surface and groundwater in sulfide-rich environments. Case studies from Portugal". Univ. Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal.
  22. Nelly Mañay. "Assessment of the environmental risk caused by the presence of arsenic in the western area of the Raigón aquifer, department of San José, Uruguay. Project presentation". Universidad de la República, Uruguay.
  23. Tania Larios Castro. "Arsenic contamination of groundwater in Nicaragua", Centro de Investigación y Docencia en Medio Ambiente (CIEMA), Managua, Nicaragua.
  24. María L. Castro de Esparza. "Improvement of water quality in wells from rural areas of the Peruvian Altiplano". Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, Lima, Peru.
  25. Amelia Moyano Gardini. "Presence of As in irrigation waters and its effect on soils and crops (provinces of Valladolid and Segovia, Spain)". Universidad de Valladolid, Soria, Spain.
-

# Mesas redondas

---

## Mesa redonda 1:

### Relación de la incidencia del HACRE con la localización geográfica y geológica del As.

Coordina: S. Farías.

- Carlos Padial. "HACRE: manifestaciones clínicas y epidemiología". Médico de familia, Clodomira, Santiago del Estero, Argentina.
- Clara López. "La consulta analítica motivada por el arsénico en el CENATOXA". Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- Edda Villaamil. "Biomarcadores de exposición y efecto del arsénico, utilidad y aplicación". Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- Rubén Goransky. "Valores guía para arsénico en el agua de consumo". Buenos Aires, Argentina.

## Mesa redonda 2:

### Factores que influyen en el origen y movilidad ambiental del arsénico en aguas.

Coordina: M.L. Castro Esparza.

- Miguel A. Blesa. "La interacción de arseniato y arsenito con óxidos de hierro. Implicancias en la movilización del arsénico en aguas subterráneas". Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina.
- Dina López. "Fuentes naturales y transporte del arsénico en aguas superficiales y subterráneas". Department of Geological Sciences, Ohio University, EE.UU y Universidad de El Salvador, El Salvador.
- J. Bundschuh. "Localización de acuíferos seguros en áreas rurales y de acuíferos con altos contenidos de arsénico". Exploración Subterránea, San José, Costa Rica.

19

# Round Tables

---

## Round Table 1:

### Relationship between the incidence of RCEHA and geographic and geological localization of As.

Coordinator: S. Farías.

- Carlos Padial. "RCEHA: Clinical manifestations and epidemiology". Family Physician, Clodomira, Santiago del Estero, Argentina.
- Clara López. "The analytical consultation due to arsenic at the CENATOXA". Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- Edda Villaamil. "Arsenic exposure and effect biomarkers, use and application". Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- Rubén Goransky. "Guidance values for arsenic in consumption water". Buenos Aires, Argentina.

## Round Table 2:

### Factors affecting the origin and environmental mobility of arsenic in waters.

Coordinator: M.L. Castro Esparza.

- Miguel A. Blesa. "Interaction of arsenate and arsenite with iron oxides. Implications for arsenic mobility in groundwater". Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina.
  - Dina López. "Natural sources and transportation of arsenic in surface and ground waters". Department of Geological Sciences, Ohio University, USA and Universidad de El Salvador, El Salvador.
  - J. Bundschuh. "Localization of safe aquifers in rural areas and of aquifers with high contents of arsenic". Exploración Subterránea, San José, Costa
-

# Pósters

---

1. “Aguas con altos contenidos de arsénico en zonas rurales de Argentina”. A. Fernández Cirelli, A. Pérez Carrera. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
2. “Arsénico en agua de bebida animal y alimentos de origen bovino en Argentina”. A. Pérez-Carrera. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
3. “Caracterización del agua subterránea y su relación con la calidad de vida de la población rural de Malena. Córdoba. Argentina”. M. Blarasin, E. Matteoda, M.F. Hildmann, O. Campanella, A. Cabrera, J. Felizzia, M.A. Bettera. Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina.
4. “Arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la provincia del Chaco: estudio preliminar”. P.S. Blanes, C.E. Herrera Aguad, M.C. Jiménez. Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Agroindustrias, Universidad Nacional del Nordeste (U.N.N.E.), Chaco, Argentina.
5. “Uso de macrófitas flotantes para el abatimiento de arsénico del agua”. C. Fontecoba, A. Pérez Carrera, A. Fernández Cirelli. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
6. “El origen del arsénico en las aguas y sedimentos de la laguna de Papallacta”. L. Cumbal, V. Aguirre, E. Murgueitio, I. Tipán, C. Chávez. Centro de Investigaciones Científicas de la Escuela Politécnica del Ejército, Sangolquí, Ecuador.
7. “Incidencia del arsénico en aguas subterráneas de la llanura chaco-pampeana. Uso de tecnologías económicas para la obtención de agua segura en comunidades rurales dispersas de Argentina”. I.K. Levy, M. Mateu, M.I. Litter, M.E. Morgada de Boggie. Comisión Nacional de Energía Atómica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires, Universidad de General San Martín, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Buenos Aires, Argentina.
8. “Hidroarsenicismo – A propósito de dos casos clínicos”. C.E. Padial. Médico de familia, Clodomira, Santiago del Estero, Argentina.
9. “Inmovilización de arsénico con hidroxapatita biogénica: diseño y validación de un reactor a escala piloto para purificación de aguas arsenicales”. D. Grande Cobián, M. Czerniczyniec, P. Sánchez, G. Urrutia, J. Magallanes, P. Smichowski, D. Cicerone. Comisión Nacional de Energía Atómica, Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.
10. “Presencia de As en agua de riego y sus efectos sobre suelos y cultivos (provincias de Valladolid y Segovia, España)”. A. Moyano, A. García-Sánchez, P. Mayorga, H. Anawar, E. Charro. Universidad de Valladolid, IRNA-CSIC, España.
11. “Precipitados enriquecidos de arsénico obtenidos de soluciones industriales diluidas”. M.L. Caetano, C.L. Caldeira, S.D.F. Rocha, V.S.T. Ciminelli. Universidad Federal de Minas Geraes, Brasil.
12. “Evaluación de riesgo ambiental por presencia de arsénico en el sector oeste del acuífero Raigón, departamento de San José, Uruguay. Presentación del proyecto”. R. Guérèquiz, N. Mañay, C. Goso Aguilar, J. Bundschuh. Universidad de la República, Uruguay.
13. “La consulta analítica motivada por el arsénico en el CENATOXA”. A.E. Piñeiro, A.H. Sassone, O.E. Roses, C.M. López. Cátedra de Toxicología y Química Legal, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
14. “Remoción de arsénico mediante adsorción en sistemas arena – hierro”. E.M. Farfán Torres, E. Sham, L. Lorenzo. Facultad de Ciencias Exactas, Facultad de Ingeniería, INIQUI – CONICET, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.
15. “Determinação de arsênio em sedimentos de rio por ETAAS e ICP-MS após digestão assistida por radiação microondas em frasco fechado”. J.C. J. Silva, J.M. Matos, S.H.D. Freitas, C.C. Nascentes, V.S.T. Ciminelli. NovaS – Inovações e Serviços, Departamento de Enga. Metalúrgica e de Materiais, EE-UFGM, Brasil, Departamento de Química, ICEX-UFGM, Brasil.
16. “Estudios de determinación y remoción de arsénico en aguas de la cuenca del río Sama en Tacna”. C. Jorge, M. Quintana, S. Ponce, J. Solís, J. Rodríguez y W. Estrada. Universidad Nacional de Ingeniería, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima, Perú.
17. “Arsénico en sedimentos y organismos en la Bahía de Manzanillo, Cuba”. D. Amat, A. Pierra, I. Casals. Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa, Holguín

# Posters

---

1. "Waters with high contents of arsenic in rural areas of Argentina". A. Fernández Cirelli, A. Pérez Carrera. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
  2. "Arsenic in drinking water for animals and bovine origin food in Argentina". A. Pérez-Carrera. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
  3. "Characterization of groundwater and its relation to quality of life for the rural population of Malena, Córdoba, Argentina". M. Blarasin, E. Matteoda, M.F. Hildmann, O. Campanella, A. Cabrera, J. Felizzia, M.A. Bettera. Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina.
  4. "Arsenic and other associated trace elements in groundwater in the province of Chaco: preliminary study". P.S. Blanes, C.E. Herrera Aguad, M.C. Jiménez. Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Agroindustrias, Universidad Nacional del Nordeste (U.N.N.E.), Chaco, Argentina.
  5. "Use of floating macrophytes for arsenic abatement in water". C. Fontecoba, A. Pérez Carrera, A. Fernández Cirelli. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
  6. "The origin of arsenic in waters and sediments from Papallacta Lagoon". L. Cumbal, V. Aguirre, E. Murgueitio, I. Tipán, C. Chávez. Centro de Investigaciones Científicas de la Escuela Politécnica del Ejército, Sangolquí, Ecuador.
  7. "Incidence of arsenic in groundwater of the Chaco-Pampean Plain. Use of economic technologies for obtaining safe water in scattered rural communities in Argentina". I.K. Levy, M. Mateu, M.I. Litter, M.E. Morgada de Boggie. Comisión Nacional de Energía Atómica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires, Universidad de General San Martín, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Buenos Aires, Argentina.
  8. "Hydroarsenicism – Thoughts on two clinical cases". E.E. Padial. Family Physician, Clodomira, Santiago del Estero, Argentina.
  9. "Immobilization of arsenic with biogenic hydroxyapatite: design and validation of a pilot scale reactor for purifying arsenical waters". D. Grande Cobián, M. Czerniczyniec, P. Sánchez, G. Urrutia, J. Magallanes, P. Smichowski, D. Cicerone. Comisión Nacional de Energía Atómica, Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.
  10. "Presence of As in irrigation waters and its effect on soils and crops (provinces of Valladolid and Segovia, Spain)". A. Moyano, A. García-Sánchez, P. Mayorga, H. Anawar, E. Charro. Universidad de Valladolid, IRNA-CSIC, Spain.
  11. "Enriched arsenic precipitates obtained from diluted industrial solutions". M.L. Caetano, C.L. Caldeira, S.D.F. Rocha, V.S.T. Ciminelli. Universidad Federal de Minas Geraes, Brazil.
  12. "Assessment of the environmental risk caused by the presence of arsenic in the western area of the Raigón aquifer, department of San José, Uruguay. Project presentation". R. Guèrèquiz, N. Mañay, C. Goso Aguilar, J. Bundschuh. Universidad de la República, Uruguay.
  13. "The analytical consultation due to arsenic at the CENATOXA". A.E. Piñeiro, A.H. Sassone, O.E. Roses, C.M. López. Cátedra de Toxicología y Química Legal, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
  14. "Arsenic removal by adsorption in sand-iron systems". E.M. Farfán Torres, E. Sham, L. Lorenzo. Facultad de Ciencias Exactas, Facultad de Ingeniería, INIQUI – CONICET, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.
  15. "Arsenic determination in river sediments by ETAAS and ICP-MS after assisted digestion by microwave radiation in closed vials". J.C. J. Silva, J.M. Matos, S.H.D. Freitas, C.C. Nascentes, V.S.T. Ciminelli. NovaS – Inovações e Serviços, Departamento de Enga. Metalúrgica e de Materiais, EE-UFGM, Brasil, Departamento de Química, ICEX-UFGM, Brazil.
  16. "Studies for the determination and removal of arsenic from waters of the Sama River basin in Tacna". C. Jorge, M. Quintana, S. Ponce, J. Solís, J. Rodríguez and W. Estrada. Universidad Nacional de Ingeniería, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima, Peru.
  17. "Arsenic in sediments and organisms at Bahía de Manzanillo, Cuba". D. Amat, A. Pierra, I. Casals. Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa, Holguín, Cuba.
-

# Resúmenes de conferencias / Abstracts of lectures

*Auspiciado por/Sponsored by:*

CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, España)

Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina

Universidad de Gral. San Martín, Argentina

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina

---

## **Latinoamérica Rural - Una parte olvidada del problema global de arsénico en agua subterránea**

*Jochen Bundschuh<sup>1</sup>, María E. García<sup>2</sup>, Prosun Bhattacharya<sup>3</sup>, A. Rosario Guérèquiz<sup>4</sup>*

*<sup>1</sup>International Technical Cooperation Program, CIM (GTZ/BA), Frankfurt, Alemania;  
Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), UEN, PySA, Costa Rica*

*<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz,  
Bolivia*

*<sup>3</sup>KTH-International Groundwater Arsenic Research Group, Department of Land and  
Water Resources Engineering, Kungliga Tekniska Högskolan, Suecia*

*<sup>4</sup>Universidad de la República, Facultad de Ciencias, Montevideo, Uruguay  
[jochenbundschuh@yahoo.com](mailto:jochenbundschuh@yahoo.com)*

En Argentina, Chile, Bolivia, Perú y México por lo menos 4 millones de personas dependen de fuentes de agua con concentraciones tóxicas de arsénico ( $> 0,05 \text{ mg As l}^{-1}$ ), las cuales mayormente provienen de fuentes geogénicas, principalmente relacionadas a rocas volcánicas, de sus productos intempéricos y de yacimientos ricos en sulfuros metálicos. Mientras que en estos países el problema es conocido desde hace décadas, en Uruguay, Bolivia, Brasil, Ecuador, Nicaragua, Honduras y El Salvador, el problema ha sido detectado o investigado en los últimos años, y en otros países con características geológicas similares, el problema aún no ha sido estudiado (Bundschuh y García, 2006).

Debido a la introducción de nuevos límites nacionales para la concentración de arsénico en el agua de bebida de  $0,01 \text{ mg l}^{-1}$  (p. ej. Nicaragua), numerosos países que han tenido hasta ahora niveles “seguros” de arsénico, serán clasificados como poseedores de concentraciones inseguras y el número de personas expuestas se incrementará significativamente. A pesar de que el problema del arsénico en el agua de bebida ya ha sido resuelto en la mayoría de las zonas urbanas mediante la instalación de plantas de tratamiento, prácticamente no se han tomado acciones por parte de las autoridades o de las agencias de cooperación internacional o bilaterales para mitigar el problema del arsénico en las poblaciones rurales, especialmente las poblaciones rurales dispersas, las cuales beben aguas contaminada con arsénico. Este grupo es el que está en mayor desventaja y se ha convertido en un objetivo emergente para las acciones futuras.

Para una mejor evaluación de este importante problema ambiental en América Latina, fue llevado a cabo un estudio país por país de la ocurrencia de arsénico en los recursos acuáticos. En Argentina, la ocurrencia de As en las aguas subterráneas es conocida desde hace 100 años. En la planicie Chaco-Pampeana ( $978.634 \text{ km}^2$ ), 1,2–2 millones de personas están expuestas a  $> 0,05 \text{ mg As l}^{-1}$  en agua de bebida. Esta región está compuesta predominantemente por sedimentos eólicos (loess), con un alto contenido de vidrio volcánico, la fuente principal de arsénico en las aguas subterráneas (hasta varios  $\text{mg l}^{-1}$ ) (Bundschuh y col., 2004). La distribución espacial y la variabilidad de las concentraciones de As son altas, incluso dentro del mismo acuífero. Áreas con altas concentraciones de As fueron encontradas como correspondientes a áreas con aguas subterráneas de composición bicarbonatada sódica y alto pH. En Uruguay, en la Cuenca del Río Uruguay en el litoral oeste, y en la Cuenca del Río San José en el sur, se encontraron concentraciones de arsénico de  $10\text{--}50 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  en las aguas subterráneas destinadas a bebida y riego. El origen del mismo está siendo estudiado, pero se sospecha que proviene de la lixiviación de rocas sedimentarias cretácicas y terciarias de

origen volcánico. Aún no se han explorado las zonas con actividades mineras en el este y nordeste del país, en las que predominan rocas ricas en sulfuros masivos.

En la región Andina, el arsénico es liberado predominantemente por la erosión/disolución de rocas volcánicas y yacimientos metálicos. En el norte de Chile, en donde tienen una historia larga y bien documentada, la principal fuente de agua de bebida son los ríos (0,2–0,9 mg l<sup>-1</sup> As), los cuales se originan al pie de la cordillera de Los Andes. La liberación de As ocurre cuando la nieve derretida y las lluvias disuelven el As de las rocas de la cadena volcánica andina, y luego de transportarlo como agua superficial montaña abajo, lo vierten en los ríos. El mismo proceso explica la liberación de As a las aguas subterráneas y superficiales en Perú y en las amplias zonas del altiplano andino en Bolivia. En Perú, el arsénico está presente en el Lago Aricota (Ciudad de Ilo) el cual es alimentado por ríos, que atraviesan el área del volcán Yucamane (250.000 personas expuestas). Recientemente se ha reportado arsénico en la zona de Puno. En el altiplano andino boliviano (departamentos de Oruro y Potosí; > 200.000 personas expuestas), la liberación de arsénico al ambiente es principalmente por lixiviado natural/intemperismo de las rocas mencionadas anteriormente y localmente por actividades mineras. En la Cuenca del Poopó (dto. de Oruro), las aguas superficiales tienen 0,09–0,14 mg As l<sup>-1</sup> en áreas no afectadas por las actividades mineras y niveles de varios mg l<sup>-1</sup> en los ríos influenciados por actividades mineras (agua subterránea: 0,01–0,09 mg As l<sup>-1</sup>) (Bundschuh y García, 2006).

En América Central, en 1996, en El Zapote (Nicaragua) fue reportada la existencia de arsénico en agua subterránea (Barragne-Bigot, 2004). Desde entonces, pueden ser delimitadas 5 áreas adicionales con niveles de arsénico en aguas subterráneas que exceden el límite nacional de 10 µg l<sup>-1</sup>. Las mayores concentraciones de 1320 y 1200 µg l<sup>-1</sup> fueron encontradas en aguas subterráneas en los poblados de El Zapote y Llano La Tejera (promedio de 100,4 µg l<sup>-1</sup>). En el caso de El Salvador, al menos tres lagos tienen altas concentraciones de arsénico: Ilopango, Coatepeque y Olomega. La cuenca del Lago Ilopango alberga 300.000 habitantes; muchos de ellos usan este agua (150–770 µg As l<sup>-1</sup>) (López *et al.* 2006). En México, la liberación de arsénico al agua de bebida ocurre igualmente por lixiviación de las rocas (p. ej. acuífero de Salamanca: max. 0,28 mg As l<sup>-1</sup>) y por las actividades mineras (p. ej. Zimapán: agua subterránea con 0,19–0,65 mg As l<sup>-1</sup>).

## Referencias

- Barragne-Bigot, P. (2004): Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por arsénico en Nicaragua. UNICEF, Managua, Nicaragua; pp. 75.
- Bundschuh, J. y García, M.E.: Rural Latin America — A forgotten part of the global groundwater arsenic problem? En: Al. Ramanathan, P. Bhattacharya, J. Bundschuh y D. Chandrasekharam (eds.): *Groundwater for Sustainable Development: Problems, Perspectives and Challenges*. Balkema, Holanda (en prensa).
- Bundschuh, J., Farías, B., Martín, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortés, J., Bonorino, G., Albouy R. (2004): Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.* 19, pp. 231–243.
- Lopez, D., Ramson, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, J., y Bundschuh, J.: Volcanic pollution of arsenic and boron at Ilopango Lake, El Salvador: En: Bundschuh, J., Armienta, M.A., Bhattacharya, P. y Matschullat, J.: *Geogenic Arsenic in Groundwater of Latin America*. Balkema, Holanda (en prensa).

## **Rural Latin America – A forgotten part of the global problem of arsenic in groundwater**

Jochen Bundschuh<sup>1</sup>, María E. García<sup>2</sup>, Prosun Bhattacharya<sup>3</sup>, A. Rosario Guérèquiz<sup>4</sup>

<sup>1</sup>International Technical Cooperation Program, CIM (GTZ/BA), Frankfurt, Germany;  
Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), UEN, PySA, Costa Rica

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz,  
Bolivia

<sup>3</sup>KTH-International Groundwater Arsenic Research Group, Department of Land and  
Water Resources Engineering, Kungliga Tekniska Högskolan, Sweden

<sup>4</sup>Universidad de la República, Facultad de Ciencias, Montevideo, Uruguay  
[jochenbunds Schuh@yahoo.com](mailto:jochenbunds Schuh@yahoo.com)

In Argentina, Chile, Bolivia, Peru and Mexico at least 4 million people depend on water sources with toxic concentrations of arsenic ( $> 0.05 \text{ mg As l}^{-1}$ ) that mostly come from geogenic sources, mainly related to volcanic rocks, its weathered products and deposits rich in metallic sulfides. While in these countries the problem has been known for decades, in Uruguay, Bolivia, Brazil, Ecuador, Nicaragua, Honduras and El Salvador it has been detected or researched only in the last few years, and in other countries with similar geological characteristics it has not been studied yet (Bundschuh and García, 2006).

Due to the introduction of new national maximum limits of  $0.01 \text{ mg l}^{-1}$  for the concentration of arsenic in drinking water (e.g., Nicaragua), many countries that have so far had “safe” levels of arsenic, will be classified as having unsafe concentrations and the number of exposed people will increase significantly. Despite the fact that the problem of arsenic in drinking water has already been solved for most urban areas by the installation of treatment plants, authorities and international or bilateral cooperation agencies have practically taken no actions to mitigate the problem of arsenic in rural populations, particularly scattered rural populations, whose inhabitants drink water contaminated with arsenic. This is the group that is at a disadvantage, and it has thus become an emerging target for future actions.

For a better assessment of this major environmental problem in Latin America, a country-by-country study was developed to determine the occurrence of arsenic in hydric resources. In Argentina, the occurrence of As in groundwater has been known for 100 years. In the Chaco-Pampean Plain ( $978,634 \text{ km}^2$ ), 1.2–2 million people are exposed to  $> 0.05 \text{ mg As l}^{-1}$  in drinking water. This region is mainly composed by aeolian sediments (loess) with high contents of volcanic glass, which is the main source of arsenic in groundwater (up to several  $\text{mg l}^{-1}$ ) (Bundschuh *et al.*, 2004). Spatial distribution and variability of As concentrations are high, even within the same aquifer. Areas with high concentrations of As were found corresponding to areas with groundwater with sodium bicarbonate and high pH. In Uruguay, arsenic concentrations between  $10\text{--}50 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$  were found in groundwater used for drinking and irrigation in the basin of the Uruguay River on the western coastline and in the basin of the San José River in the south. The origin of this element is being studied, but suspicions are that it comes from the lixiviation of Cretaceous and Tertiary sedimentary rocks of volcanic origin. Mining areas in the east and northeast of the country, where there is a predominance of rocks rich in massive sulfides, have not yet been explored.

In the Andean region, arsenic is mainly released by the erosion/dissolution of volcanic rocks and metallic deposits. In northern Chile, with a long and well documented history, rivers originating at the foot of the Andes are the main source of drinking water (0.2–0.9 mg l<sup>-1</sup> As). As is released when the snow melts and rains dissolve the As from the rocks of the Andean mountain range. It is then transported down the mountain as surface water and it goes into the rivers. This same process explains the release of As to ground and surface waters in Peru and the vast areas of the Andean Altiplano in Bolivia. In Peru, arsenic is present in Lake Aricota (City of Ilo), which is fed by rivers that go through the area of the Yucamane Volcano (250,000 people exposed). The presence of arsenic in the Puno area has recently been reported. In the Bolivian Andean Altiplano (departments of Oruro and Potosí, > 200,000 people exposed), the release of arsenic to the environment is mainly through the natural lixiviation/weathering of the previously mentioned rocks and locally through mining. In the Poopó basin (department of Oruro), surface waters have 0.09–0.14 mg As l<sup>-1</sup> in areas that are not affected by mining activities, and levels of several mg l<sup>-1</sup> in the rivers affected by these activities (groundwater: 0.01–0.09 mg As l<sup>-1</sup>) (Bundschuh and García, 2006).

In Central America, in 1996, the presence of arsenic in groundwater was reported at El Zapote (Nicaragua) (Barragne-Bigot, 2004). Since then, 5 additional areas can be delimited with arsenic levels in groundwater above the national maximum limit of 10 mg l<sup>-1</sup>. The highest concentrations, 1320 and 1200 mg l<sup>-1</sup>, were found in groundwater at the locations of El Zapote and Llano La Tejera (average of 100.4 mg l<sup>-1</sup>). In the case of El Salvador, there are at least three lakes with high concentrations of arsenic: Ilopango, Coatepeque and Olomega. About 300,000 inhabitants live in the basin of Lake Ilopango, and many of them use this water (150–770 mg As l<sup>-1</sup>) (López *et al.* 2006). In Mexico, the release of arsenic to drinking water occurs also through the lixiviation of rocks (e.g., Salamanca aquifer: max. 0.28 mg As l<sup>-1</sup>) and through mining activities (e.g. Zimapán: groundwater with 0.19–0.65 mg As l<sup>-1</sup>).

## References

- Barragne-Bigot, P. (2004): Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por arsénico en Nicaragua. UNICEF, Managua, Nicaragua; pp. 75.
- Bundschuh, J. and García, M.E.: Rural Latin America — A forgotten part of the global groundwater arsenic problem? In: Al. Ramanathan, P. Bhattacharya, J. Bundschuh and D. Chandrasekharam (eds.): *Groundwater for Sustainable Development: Problems, Perspectives and Challenges*. Balkema, Holland (in press).
- Bundschuh, J., Farías, B., Martín, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortés, J., Bonorino, G., Albouy R. (2004): Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.* 19, pp. 231–243.
- Lopez, D., Ramson, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, J., and Bundschuh, J.: Volcanic pollution of arsenic and boron at Ilopango Lake, El Salvador: In: Bundschuh, J., Armienta, M.A., Bhattacharya, P. and Matschullat, J.: *Geogenic Arsenic in Groundwater of Latin America*. Balkema, Holland (in press).

## Fuentes y movilidad del arsénico en aguas subterráneas de la Llanura Chaco-Pampeana de la Argentina

Hugo B. Nicolli

Instituto de Geoquímica (INGEOQUI), Av. Mitre 3100, 1663-San Miguel, Provincia de Buenos Aires, Argentina

CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Buenos Aires, Argentina

[hbnicolli@fullzero.com.ar](mailto:hbnicolli@fullzero.com.ar)

Una de las mayores dificultades, que limitan el desarrollo socioeconómico de la Llanura Chaco-Pampeana, la más extensa región geográfica y la de mayor población en la Argentina, es la disponibilidad y calidad de los recursos hídricos. Extensas áreas de la región sólo disponen de agua con elevada salinidad o dureza que limitan su utilización. A esos problemas se suman elevadas concentraciones de arsénico y oligoelementos asociados que la hacen tóxica para consumo humano (Nicolli *et al.*, 1989, 2000, 2001 *a*).

Desde hace más de dos décadas, investigadores del INGEOQUI han emprendido el estudio de estos temas en la Llanura Chaco-Pampeana, región en la que, potencialmente, en más de  $1 \times 10^6$  km<sup>2</sup> pueden encontrarse áreas con aguas subterráneas con altos contenidos de As. Se han seleccionado áreas para una investigación de mayor detalle en el norte de la provincia de La Pampa, en la llanura sudoriental de la provincia de Córdoba y en la provincia de Tucumán, en las cuencas del río Salí y de Burruyacú.

Las aguas subterráneas tienen una composición química muy variable al igual que su salinidad (STD: <200 a >10000 mg l<sup>-1</sup>). El incremento de la salinidad está generado fundamentalmente por la evaporación; consecuentemente, las aguas someras son las más salinas. Las aguas subterráneas son oxidantes, con altos contenidos de oxígeno disuelto y altos valores de potencial redox. El contenido de nitrato es muy variable, y los valores altos, que corresponden a aguas someras, se deben a fenómenos de contaminación agrícola. La mayor parte son aguas duras o muy duras, bicarbonatado-sódicas (contenidos máximos: Na >3000 mg l<sup>-1</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> >1400 mg l<sup>-1</sup>). La disolución de los minerales silicatados de los sedimentos y el equilibrio de los carbonatos (la calcita es un importante componente de los sedimentos loésicos) controlan la composición química mayoritaria (Nicolli *et al.*, 2001 *a*).

Los contenidos de oligoelementos en aguas someras presentan un amplio intervalo de variación, pero en general son altos, destacándose el arsénico cuyo contenido máximo es 5300 µg l<sup>-1</sup> en el norte de La Pampa (Smedley *et al.*, 2002). Los contenidos son también altos para flúor (el máximo es de 29 mg l<sup>-1</sup>), para boro (máximo 14 mg l<sup>-1</sup>), para vanadio (máximo 5,4 mg l<sup>-1</sup>), para molibdeno (máximo 990 µg l<sup>-1</sup>) y para uranio (máximo 250 µg l<sup>-1</sup>) en la misma área. Los contenidos de esos oligoelementos en aguas de niveles profundos y de pozos surgentes, en general, son significativamente menores, particularmente en las cuencas de Burruyacú y del río Salí (Nicolli *et al.*, 2001 *a*, 2001 *b*, 2004). Todos ellos presentan los más altos valores en las aguas someras con altos contenidos de bicarbonato (máximo: >1400 mg l<sup>-1</sup>) y altos valores de pH (máximos superiores a 9,00).

No hay una tendencia regional en la distribución de oligoelementos ya que los fenómenos locales adquieren un papel muy importante en su control y se han observado

correlaciones altamente significativas ( $r > 0,90$ ) de los contenidos de arsénico con flúor, vanadio y otros oligoelementos asociados.

La fuente principal de esos oligoelementos se encuentra en sedimentos loésicos del Cuaternario, generalmente re TRABAJADOS por procesos fluviales y eólicos. Texturalmente, son limos arcillosos y arcilloarenosos cuya composición química suele ser similar a la de una dacita. Los principales componentes son feldespatos, cuarzo y trizas de vidrios volcánicos de composición riolítica, en diversa proporción, con cantidades subordinadas de muscovita, calcita y fragmentos líticos, a los que acompaña ópalo y calcedonia con una distribución irregular. Los minerales pesados están presentes en proporciones inferiores al 5 % y los minerales de las arcillas son, en general, de baja cristalinidad, prevaleciendo la illita sobre las esmetitas y los interestratificados (illita-montmorillonita y clorita-montmorillonita).

Las aguas subterráneas con altos valores de pH y altos contenidos de bicarbonato, facilitan la disolución de los vidrios volcánicos, pasando los oligoelementos al ciclo de las aguas subterráneas, donde forman complejos aniónicos y adquieren gran movilidad.

Fenómenos de sorción del arsénico y de los oligoelementos asociados sobre la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro y aluminio (hematita, goethita,  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ , gibbsita) restringen la movilidad de esos oligoelementos. Sin embargo, esos fenómenos se ven limitados en aguas con altos valores de pH y altos contenidos de bicarbonato, como en las aguas subterráneas de niveles someros, en las que suelen producirse fenómenos de desorción que liberan esas especies aniónicas aumentando los contenidos de oligoelementos. Consecuentemente, los fenómenos de sorción y de desorción regulan la distribución del arsénico y oligoelementos asociados en acuíferos de la Llanura Chaco-Pampeana.

## Referencias

- Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H. y Balean, O.M. (1989): Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.*, 14, 3-16.
- Nicolli, H.B., Tineo, A. y García, J.W. (2000): Estudio hidrogeológico y de calidad del agua en la cuenca del río Salí, provincia de Tucumán. *Revista Asoc. Arg. Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*, N° 15, 82-100, Buenos Aires, Argentina.
- Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M. y Merino, M.H. (2001): a. Trace element quality problems in groundwater from Tucumán, Argentina. En: Cidu R. (ed.): *Water-Rock Interaction*. 2, 993-996, Balkema, Lisse.
- Nicolli, H.B., Tineo, A., Falcón, C.M. y Merino, M.H. (2001): b. Movilidad del arsénico y de otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la cuenca de Burruyacú, provincia de Tucumán, República Argentina. En: Medina A., Carrera J. y Vives L. (eds.): *Congreso Las Caras del Agua Subterránea I*. 27-33; Madrid, Instituto Geológico y Minero de España.
- Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M., Merino, M.H., Etchichury, M.C., Alonso, M.S. y Tofalo, O.R. (2004): The role of loess in groundwater pollution at Salí river basin, Argentina. En: Wanty R.B. y Seal II R.R. (eds.): *Water-Rock Interaction*, 2, 1591-1595, Balkema, Leiden.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J. y Tullio, J.O. (2002): Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, 17, 259-284.

## **Arsenic sources and mobility in groundwater in the Chaco-Pampean Plain, Argentina**

*Hugo B. Nicolli*

*Instituto de Geoquímica (INGEOQUI), Av. Mitre 3100, 1663-San Miguel, Provincia de Buenos Aires, Argentina*

*CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Buenos Aires, Argentina*

*[hbnicolli@fullzero.com.ar](mailto:hbnicolli@fullzero.com.ar)*

One of the greatest difficulties that limit the socioeconomic development of the Chaco-Pampean Plain, the vastest geographical region with the highest population in Argentina, is the availability and quality of hydric resources. Vast areas in this region only have highly saline or hard water, which limits its use. In addition to these problems, there are also high concentrations of arsenic and associated trace elements that make water toxic for human consumption (Nicolli *et al.*, 1989, 2000, 2001 *a*).

For over two decades now, researchers from the INGEOQUI have undertaken the study of these issues in the Chaco-Pampean Plain, region in which, potentially, areas with high contents of arsenic in groundwater can be found in more than  $1 \times 10^6$  km<sup>2</sup>. Some areas in the north of La Pampa, in the southwest of the province of Córdoba and in the basins of the Salí River and Burreyacu in the province of Tucumán have been selected for a more detailed research.

Groundwater chemical composition and salinity are very variable (STD: <200 to >10000 mg l<sup>-1</sup>). The increase in salinity is mainly caused by evaporation; shallow waters have the highest salinity. Ground waters are oxidizing, with high contents of dissolved oxygen and high values of redox potential. The content of nitrates is very variable, and the highest values, corresponding to shallow waters, are due to agricultural contamination phenomena. Waters are mostly hard or very hard, with sodium bicarbonate (maximum contents: Na >3000 mg l<sup>-1</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> >1400 mg l<sup>-1</sup>). The dissolution of silicate minerals from the sediments and the balance of carbonates (calcite is a very important component of loessic sediments) control most of the chemical composition (Nicolli *et al.*, 2001 *a*).

The contents of trace elements in shallow waters present a wide range of variation, but are generally high, with arsenic at the top of the list with a maximum content of 5300 µg l<sup>-1</sup> in northern La Pampa (Smedley *et al.*, 2002). Contents are also high for fluorine (maximum of 29 mg l<sup>-1</sup>), boron (maximum of 14 mg l<sup>-1</sup>), vanadium (maximum of 5.4 mg l<sup>-1</sup>), molybdenum (maximum of 990 µg l<sup>-1</sup>) and uranium (maximum of 250 µg l<sup>-1</sup>) in the same area. The concentrations of these trace elements in deep waters and flow wells are, in general, significantly lower, particularly in the basins of Burreyacu and Salí River (Nicolli *et al.*, 2001 *a*, 2001 *b*, 2004). They all present their highest values in shallow waters with high contents of bicarbonate (maximum: >1400 mg l<sup>-1</sup>) and high pH values (maximum above 9.00).

There is no regional trend in the distribution of trace elements because local phenomena are highly relevant in this regard, and significant correlations ( $r > 0.90$ ) have been observed for the contents of arsenic, fluorine, vanadium and other associated trace elements.

The main source of these trace elements are Quaternary loessic sediments,

usually re-worked by pluvial and aeolian processes. They are clayey and sandy-clayey silts and their chemical composition is usually that of a dacite. The main components are feldspars, quartz and fragments of rhyolitic volcanic glass in various proportions, with lesser muscovite, calcite and lithic fragments accompanied by opal and chalcedony with irregular distribution. Heavy minerals are present in proportions below 5%, and minerals from clays usually present low crystallinity with a prevalence of illite over smectite and interleaved elements (illite-montmorillonite and chlorite-montmorillonite).

Ground waters with high pH values and high contents of bicarbonate facilitate the dissolution of volcanic glass; thus, trace elements enter the groundwater cycle, where they form anionic complexes and acquire great mobility.

Arsenic and associated trace elements are sorbed on the surface of iron and aluminum oxydes and oxyhydroxydes (hematite, goethite,  $\text{Fe(OH)}_3(a)$ , gibbsite), which limits the mobility of these trace elements. However, these phenomena are limited in waters with high pH values and high contents of bicarbonate, such as shallow ground waters, where desorption phenomena that release anionic species increasing the contents of trace elements are common. Consequently, sorption and desorption phenomena govern the distribution of arsenic and associated trace elements in the aquifers of the Chaco-Pampean Plain.

## References

- Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H. and Baleani, O.M. (1989): Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.*, 14, 3-16.
- Nicolli, H.B., Tineo, A. and García, J.W. (2000): Estudio hidrogeológico y de calidad del agua en la cuenca del río Salí, provincia de Tucumán. *Revista Asoc. Arg. Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*, N° 15, 82-100, Buenos Aires, Argentina.
- Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M. and Merino, M.H. (2001): a. Trace-element quality problems in groundwater from Tucumán, Argentina. In: Cidu R. (ed.): *Water-Rock Interaction. 2*, 993-996, Balkema, Lisse.
- Nicolli, H.B., Tineo, A., Falcón, C.M. and Merino, M.H. (2001): b. Movilidad del arsénico y de otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la cuenca de Burruyacú, provincia de Tucumán, República Argentina. In: Medina A., Carrera J. and Vives L. (eds.): *Congreso Las Caras del Agua Subterránea I*. 27-33; Madrid, Instituto Geológico y Minero de España.
- Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M., Merino, M.H., Etchichury, M.C., Alonso, M.S. and Tofalo, O.R. (2004): The role of loess in groundwater pollution at Salí river basin, Argentina. In: Wanty R.B. and Seal II R.R. (eds.): *Water-Rock Interaction, 2*, 1591-1595, Balkema, Leiden.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J. and Tullio, J.O. (2002): Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, 17, 259-284.

## **Aguas con altos contenidos de arsénico en zonas rurales de Argentina**

*Alicia Fernández Cirelli y Alejo Pérez Carrera*

*Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias  
(UBA), Buenos Aires, Argentina. Av Chorroarín 280 (C1427CWO)*

*[afcirelli@fvet.uba.ar](mailto:afcirelli@fvet.uba.ar)*

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. En América Latina, al menos cuatro millones de personas están expuestas al consumo de agua con niveles de arsénico que podrían ocasionar alteraciones en la salud. Las poblaciones más afectadas viven en áreas rurales donde la problemática se ve agravada por factores desfavorables de orden socioeconómico, culturales y sanitarios.

En Argentina, la presencia de arsénico en agua subterránea tiene su origen en la actividad volcánica de la Cordillera de los Andes, que tuvo como consecuencia la aparición de terrenos arseníferos. Los niveles de arsénico en el agua subterránea que han sido informados en la literatura varían dentro de un amplio rango que va de menos de  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  hasta niveles superiores a  $5000 \mu\text{g l}^{-1}$ .

La región afectada abarca aproximadamente  $1 \times 10^6 \text{ km}^2$  y es considerada una de las más extensas del mundo (Smedley y Kinniburgh, 2002). Comprende las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Mendoza, San Juan, Chaco, Formosa, Salta, Jujuy y Tucumán. 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 agropecuarias.

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 tiempo. El tiempo que tarda en manifestarse el HACRE está relacionado con el estado de salud de la persona, sensibilidad individual, estado nutricional, ingesta diaria, concentración en el agua de consumo, exposiciones, tiempo de contacto, etc. Por eso, generalmente, transcurren varios años hasta la aparición de los signos clínicos.

Una de las zonas más afectadas por los elevados niveles de arsénico en agua subterránea es el sudeste de la provincia de Córdoba. Esta zona, de acuerdo con sus características edafoclimáticas, posee excelentes aptitudes productivas, pero sufre limitaciones debido a la calidad del recurso hídrico disponible. Los departamentos más afectados son Unión, San Justo, Marcos Juárez y Río Cuarto, donde se han informado niveles de arsénico en agua subterránea proveniente de la capa freática entre  $< 10$  y  $4550 \mu\text{g l}^{-1}$  (Nicolli *et al*, 1985; Farías *et al*, 2003, Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2004).

En las provincias de Santa Fe y La Pampa, distintos trabajos han identificado zonas rurales donde los niveles de arsénico en el agua subterránea superan los límites propuestos para agua de bebida humana (CAA,  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ ) o para animales de producción (SSRHN,  $67 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

En Santiago del Estero, estudios realizados en la zona noreste de la provincia han informado niveles de arsénico en agua subterránea en el rango de  $0,4$  a  $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$ .

En la provincia de Buenos Aires, se han identificado distintas zonas afectadas, principalmente en la zona sur y noroeste, donde se han informado niveles de arsénico en agua entre  $< 10$  a  $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ .

De acuerdo a las consideraciones realizadas, es importante destacar que en Argentina, las ciudades suelen contar con servicios de abastecimiento de provisión de agua; por eso, debe considerarse especialmente la situación de la población rural dispersa, por ser la más expuesta a la presencia de arsénico en el agua de bebida.

### Referencias

- CAA (Código Alimentario Argentino) (actualizado 2004): Artículo 982, Agua potable. Capítulo XII, Bebidas hídricas, agua y agua gasificada.
- Fariás, S., Casa, V., Vázquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G. y Cohen, I. (2003): Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *The Science of the Total Environment*, 309: 187-199.
- Nicolli, H., O' Connor, T., Suriano, J., Koukharsky, M., Gómez Peral, M., Bertini, L., Cohen, I., Corradi, L., Baleani, O. y 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.
- Pérez Carrera, A. y Fernández Cirelli, A. (2004): Niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Provincia de Córdoba, Argentina). *Investigación Veterinaria (INVET)*, 6(1):51-59.
- Smedley, P. y Kinniburgh, D. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568.
- SSRHN (Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación) (2004): Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a arsénico.

## Waters with high contents of arsenic in rural areas of Argentina

*Alicia Fernández Cirelli and Alejo Pérez Carrera*  
*Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias*  
*(UBA), Buenos Aires, Argentina. Av Chorroarín 280 (C1427CWO)*  
*[afcirelli@fvet.uba.ar](mailto:afcirelli@fvet.uba.ar)*

The presence of As in groundwater used for human or animal consumption is one of the most important sanitation problems at a global level. Arsenic is a widely distributed element in nature, and is highly toxic for living beings. In Latin America, at least four million people are exposed to the consumption of water with levels of arsenic that could cause health disorders. The communities that are affected the most are usually in rural areas, where the problem is worsened by unfavorable socioeconomic, cultural and sanitation factors.

In Argentina, the presence of arsenic in groundwater is due to the volcanic activity of the Andes Mountains, which caused the appearance of lands with arsenic. The levels of arsenic in groundwater reported by the literature present wide variations ranging from less than  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  to levels above  $5000 \mu\text{g l}^{-1}$ .

The affected region covers approximately  $1 \times 10^6 \text{ km}^2$  and is considered one of the vaster regions in the world (Smedley and Kinniburgh, 2002). It includes the provinces of Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Mendoza, San Juan, Chaco, Formosa, Salta, Jujuy and Tucumán. In this region, rural population – approximately 1.2 million people – depends on groundwater for human consumption and for the development of agricultural and cattle-breeding activities.

The high toxicity of arsenic and its compounds requires a strict control of water and foods, because even in small doses it may accumulate in the organism and cause chronic intoxications. In Argentina, the disease known as Regional Chronic Endemic Hydroarsenicism (RCEHA), caused by the intake of variable doses of arsenic during long periods of time, is particularly important. The time required for RCEHA to appear is related to factors such as general health condition of the person, individual sensitivity, nutritional state, daily intake, concentration in consumption water, exposure, contact time, etc. This is why it usually takes several years until clinical symptoms can be observed.

One of the areas affected the most by high contents of arsenic in groundwater is the southeast of the province of Córdoba. This area, according to its edaphic and climatic characteristics, has excellent conditions for production activities, but is limited in its possibilities due to the quality of the hydric resources available. The departments that are affected the most are Unión, San Justo, Marcos Juárez and Río Cuarto, where arsenic levels between  $< 10$  and  $4550 \mu\text{g l}^{-1}$  in groundwater from the phreatic surface have been reported (Nicolli *et al*, 1985; Farías *et al*, 2003, Pérez Carrera and Fernández Cirelli, 2004).

In the provinces of Santa Fe and La Pampa, different studies have identified rural areas where arsenic levels in groundwater are above the maximum values proposed for human drinking water (CAA,  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ ) or for production animals (SSRHN,  $67 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

In Santiago del Estero, studies carried out in the northeast of the province have reported arsenic levels between  $0.4$  and  $0.6 \mu\text{g l}^{-1}$  in groundwater.

In the province of Buenos Aires, different affected areas have been identified,

mainly in the southern and northwestern regions, where arsenic levels between  $< 10$  and  $1000 \mu\text{g l}^{-1}$  in water have been reported.

Having described this problem, it should be considered that, since cities in Argentina usually have water supply services, the situation of scattered rural communities should be specially considered for being more exposed to the presence of arsenic in drinking water.

### References

- CAA (Código Alimentario Argentino, Argentine Food Standard Code) (updated 2004): Article 982, Agua potable. Chapter XII, Bebidas hídricas, agua y agua gasificada.
- Fariás, S., Casa, V., Vázquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G. and Cohen, I. (2003): Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *The Science of the Total Environment*, 309: 187-199.
- Nicolli, H., O' Connor, T., Suriano, J., Koukharsky, M., Gómez Peral, M., Bertini, L., Cohen, I., Corradi, L., Baleani, O. and 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.
- Pérez Carrera, A. and Fernández Cirelli, A. (2004): Niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Provincia de Córdoba, Argentina). *Investigación Veterinaria (INVET)*, 6(1):51-59.
- Smedley, P. and Kinniburgh, D. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568.
- SSRHN (Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, Sub-secretary of Hydric Resources of the Nation) (2004): Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a arsénico.

## **Arsénico en aguas y alimentos, un viejo problema sin resolver en Argentina**

*S. Farias<sup>1</sup>, E. Villaamil<sup>2</sup>, G. Bovi<sup>3</sup>, G. Paredes<sup>4</sup>, M. Biaggini<sup>3</sup>, Dinoraz Vélez<sup>5</sup>, Rosa Montoro<sup>5</sup>*

<sup>1</sup>*Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina*

<sup>2</sup>*Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Argentina*

<sup>3</sup>*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy, San Salvador de Jujuy, Argentina*

<sup>4</sup>*Ministerio de Salud y Desarrollo Social, Santiago del Estero, Argentina*

<sup>5</sup>*Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Valencia, España*  
[farias@cnea.gov.ar](mailto:farias@cnea.gov.ar)

En Argentina, el transporte de materiales volcánicos (La Puna) y la presencia de vidrios volcánicos en suelos o sedimentos loésicos (llanura Chaco Pampeana) son responsables de la aparición de altos niveles de arsénico en un área que supera el millón de km<sup>2</sup> (1,2,3). Se estima que más de 3 millones de argentinos están expuestos a concentraciones de As superiores a 50 µg l<sup>-1</sup>, límite admitido por la legislación nacional vigente, a través del consumo de agua de bebida. Las poblaciones rurales dispersas y de bajo poder adquisitivo son las más afectadas por la presencia de As en las aguas, hecho que ha sido descrito en numerosas publicaciones de índole médica y asistencial (4,5, 6). A pesar de la gravedad de la situación no se han realizado en el país estudios sistemáticos de evaluación de riesgos que contemplen la totalidad de las fuentes de exposición al tóxico.

El objeto del presente trabajo es la evaluación de los contenidos de As total y/o inorgánico en aguas y alimentos consumidos por individuos potencialmente expuestos que habitan en La Puna (Salta y Jujuy) y en la llanura Chaco Pampeana (Córdoba, Santa Fe, Buenos Aires, San Luis y Santiago del Estero).

Las concentraciones de As en el agua de bebida superficial y/o profunda (n=240) alcanzaron valores de hasta 1 mg l<sup>-1</sup> en la Llanura Pampeana (Santiago del Estero) y 2 mg l<sup>-1</sup> en La Puna (Jujuy). Los contenidos de As en agua presentaron su carácter aleatorio típico, con variaciones importantes entre pozos próximos de una misma zona (3).

Las dietas provenientes de una escuela hogar de La Puna (Jujuy, n= 23), en la que utilizaban aguas con niveles moderados de As para la preparación de alimentos, presentaron niveles de hasta 1,1 µg As total g<sup>-1</sup> de peso húmedo, mientras que los niveles de As inorgánico (iAs) no superaron en ningún caso los 0,2 µg iAs g<sup>-1</sup> de peso húmedo. Para el caso de las poblaciones que utilizaban agua con elevados niveles de As para la preparación de los alimentos (Santiago del Estero, n=16) se cuantificaron elevados contenidos de As total (1,094 µg g<sup>-1</sup> de peso húmedo) y As inorgánico (1,089 µg g<sup>-1</sup> de peso húmedo).

La ingesta de arsénico a través del agua de bebida y de los alimentos en algunas de las poblaciones estudiadas supera hasta en 20 veces la Ingesta Semanal Tolerable Provisional (PTWI), siendo el agua la principal fuente de ingesta del metaloide. La existencia de daños para la salud, entre los que podemos mencionar queratosis, queratodermia palmoplantar, cáncer (5), es evidente en muchos de los pobladores.

Es necesario que de forma inmediata se supere definitivamente el problema de la

“contaminación natural” con As natural dentro del marco de proyectos innovadores que involucren estrategias de tratamiento y tecnologías de remediación nuevas que pueden ser costosas, pero triviales comparadas con los potenciales gastos en salud derivados de enfermedades tales como el HACRE. Es importante desarrollar en la población conciencia social acerca de los riesgos para la salud y las consecuencias que puede producir el medioambiente, de forma que la situación actual sea tomada en cuenta por las autoridades para lograr una solución final y definitiva a este viejo problema sin resolver en Argentina.

### **Referencias**

- Nicolli, H.B., Suriano, J., Gomez Peral, M., Ferpozzi, L.H., Baleani, O. (1989): Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, *Environ. Geol., Water Sci.*, 14, 3- 16.
- P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517-568.
- S.S. Farías, V.A. Casa, C. Vazquez, L. Ferpozzi, G.N. Pucci, I.M. Cohen (2003): Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *The Science of the Total Environment* 309, 387-399.
- Biagini, R.E., Salvador, M., de Qüerio, R.S., Torres Soruco, C.A., Biagini, M.M., Diez Barrantes, A. (1995): Hidroarsenicismo crónico. Comentario de casos diagnosticados en el período 1972-1993. *Arch. Arg. Dermat.* 45, 47-52.
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M.L., Smith, A.H. (1998): Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina. *International Journal of Epidemiology*, 27, 561- 569.
- Tello, E.E. (1988): Los carcinomas de los órganos internos y su relación con las aguas arsenicales de consumo en la República Argentina. *Med. Cut. I.L.A.*, 16, 497-501.

## **Arsenic in water and food, an old unresolved problem in Argentina**

*S. Farias<sup>1</sup>, E. Villaamil<sup>2</sup>, G. Bovi<sup>3</sup>, G. Paredes<sup>4</sup>, M. Biaggini<sup>3</sup>, Dinoraz Vélez<sup>5</sup>, Rosa Montoro<sup>5</sup>*

<sup>1</sup>*Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina*

<sup>2</sup>*Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Argentina*

<sup>3</sup>*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy, San Salvador de Jujuy, Argentina*

<sup>4</sup>*Ministerio de Salud y Desarrollo Social, Santiago del Estero, Argentina*

<sup>5</sup>*Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Valencia, Spain*

*[farias@cnea.gov.ar](mailto:farias@cnea.gov.ar)*

In Argentina, the transportation of volcanic materials (La Puna) and the presence of volcanic glass in soils or loessic sediments (Chaco-Pampean Plain) are responsible for the high levels of arsenic found in an area that is in excess of one million km<sup>2</sup> (1,2,3). An estimate of 3 million Argentineans are exposed to As concentrations above 50 µg l<sup>-1</sup>, which is the maximum content allowed by national laws, through drinking water. The communities most commonly affected by the presence of As in waters are scattered and low-income rural communities, as has been described in various health care and welfare publications (4,5,6). Despite the seriousness of the situation, no systematic risk assessment studies including all sources of exposure to this toxic have been carried out in the country.

The purpose of this work is to assess the total content of As and the content of inorganic As in waters and foods consumed by potentially exposed individuals from La Puna (Salta and Jujuy) and the Chaco-Pampean Plain (Cordoba, Santa Fe, Buenos Aires, San Luis and Santiago del Estero).

The concentrations of As in surface and/or deep drinking water (n = 240) reached values of up to 1 mg l<sup>-1</sup> in the Pampean Plain (Santiago del Estero) and 2 mg l<sup>-1</sup> in La Puna (Jujuy). The content of As in water presented its typical random characteristics, with significant variations between nearby wells from the same area (3).

Diets from a school-home in La Puna (Jujuy, N = 23), where water with moderate levels of As was used to cook meals, presented contents of up to 1.1 µg of total As per gram of wet weight, whereas inorganic As (iAs) levels were never above 0.2 µg of iAs per gram of wet weight. In the case of populations using water with high levels of As to cook meals (Santiago del Estero, n = 16), high contents of total As (1.094 µg g<sup>-1</sup> wet weight) and inorganic As (1.089 µg g<sup>-1</sup> wet weight) were measured.

The intake of As through drinking water and food in some of the communities studied is up to 20 times higher than the Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI), water being the main intake source of the metalloid. The existence of health problems, such as keratosis, palmoplantar keratoderma, cancer (5), is evident in many locals.

An immediate solution to the problem of “natural contamination” with natural As is required within the framework of innovative projects that involve new treatment strategies and remediation technologies. These may be expensive, but such expenses are trivial compared to potential health-related expenses that may arise from treating diseases such as RCEHA. Emphasis should be placed on developing social awareness in the population about health risks and the consequences that the environment may cause, so that the current situation is taken into account by authorities to provide a final and

definitive solution to this old, unresolved problem in Argentina.

### References

- Nicolli, H.B., Suriano, J., Gomez Peral, M., Ferpozzi, L.H., Baleani, O. (1989): Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, *Environ. Geol., Water Sci.*, 14, 3- 16.
- P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517-568.
- S.S. Farías, V.A. Casa, C. Vazquez, L. Ferpozzi, G.N. Pucci, I.M. Cohen (2003): Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *The Science of the Total Environment* 309, 387-399.
- Biagini, R.E., Salvador, M., de Qüerio, R.S., Torres Soruco, C.A., Biagini, M.M., Diez Barrantes, A. (1995): Hidroarsenicismo crónico. Comentario de casos diagnosticados en el período 1972-1993. *Arch. Arg. Dermat.* 45, 47-52.
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M.L., Smith, A.H. (1998): Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina. *International Journal of Epidemiology*, 27, 561- 569.
- Tello, E.E. (1988): Los carcinomas de los órganos internos y su relación con las aguas arsenicales de consumo en la República Argentina. *Med. Cut. I.L.A.*, 16, 497-501.

## **Fuentes geogénicas de contaminación con arsénico de aguas naturales en Argentina: aspectos geoambientales e hidrogeoquímicos**

*Luis H. Ferpozzi*

*Área Geoquímica, DRGM, IGRM, SEGEMAR. Secretaría de Minería de la Nación,  
Argentina*

*[lferpo@mecon.gov.ar](mailto:lferpo@mecon.gov.ar)*

En esta contribución se presenta una primera caracterización por regiones de las fuentes naturales geogénicas de arsénico y de los principales factores geoambientales que determinan su distribución en Argentina. Se diferencian cinco regiones: Andes centrales y Puna, Patagonia extrandina, Llanura chacopampeana, Sierras de Córdoba y Buenos Aires y Mesopotamia nororiental-Patagonia andina. Cada una de ellas posee distintas condiciones geoambientales, que determinan procesos diferentes de contaminación natural con arsénico de los cuerpos receptores o, por el contrario, condiciones para la no ocurrencia de los mismos (1).

El lavado intenso de los depósitos exógenos y la fuerte dilución de los productos de la meteorización, inducidos por precipitaciones que van desde 1.500 mm a más de 2.500 mm anuales, desfavorecen la ocurrencia de contaminación natural con arsénico en aguas y suelos de la región Mesopotamia nororiental-Patagonia andina. En la región Sierras de Córdoba y Buenos Aires, las condiciones geoambientales limitantes son el lavado y la dilución, relacionados aquí con precipitaciones de 800 mm a 1500 mm anuales, y la litología determinada por rocas antiguas de basamento, ígneas, metamórficas y sedimentarias silíceas. En esta región existen, sin embargo, fuentes puntuales dispersas de As, potencialmente contaminantes, asociadas mayoritariamente con mineralizaciones de sulfuros vetiformes. El contenido de As en aguas superficiales y subterráneas de las regiones anteriores es normalmente inferior a los niveles guía establecidos por la legislación respecto de las aguas destinadas para bebida humana.

Las regiones Andes centrales y Puna, Patagonia extrandina y Llanura Chacopampeana presentan: a- Alta exposición al volcanismo andino y disponibilidad de rocas calcoalcalinas (efusivas, intrusivas y volcanoclásticas); b- Ambientes exógenos con tendencia alcalina en suelos y aguas; c- Ambientes áridos y semiáridos con, por lo menos, algunas estaciones con balance hídrico negativo; d- Sedimentos acuíferos con componentes volcánicos dominantes; y e- Condiciones de meteorización, lavado y dilución, débiles a moderadas. Estos factores y condiciones geoambientales determinan alta geodisponibilidad y procesos eficaces de disolución y transporte en solución del As, favoreciendo la contaminación natural de aguas y suelos en dichas regiones.

La contaminación natural con arsénico en las aguas de la región de los Andes centrales y Puna ocurre en el rango de  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  a  $1.000.000 \mu\text{g l}^{-1}$ , estando normalmente asociada con Cu, Pb, Zn, Cd, Mo, Se, sulfatos y nitratos. Las fuentes principales de As en esta región son los depósitos del volcanismo activo y reciente, las zonas de mineralización con sulfuros hidrotermales, las rocas sedimentarias pelíticas con sulfuros (pirita y arsenopirita) sinsedimentarios, el drenaje ácido natural, sistemas evaporíticos alcalinos (2,3) y la actividad geotermal.

En la región Patagonia extrandina, la contaminación natural con arsénico de las aguas ocurre en rangos que varían entre  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  y  $100.000 \mu\text{g l}^{-1}$ , estando normalmente asociada con otros elementos y sustancias contaminantes como Cu, Pb, Zn, Cd, Mo, sulfatos, etc. Las fuentes principales de arsénico en esta región son los depósitos del

volcanismo activo y reciente, los componentes volcanogénicos de los acuíferos y la evolución hidrogeoquímica normal del agua subterránea, los sistemas evaporíticos alcalinos alimentados por descargas naturales de agua subterránea (3), las zonas con mineralización hidrotermal de sulfuros, el drenaje ácido natural y las rocas sedimentarias pelíticas con sulfuros singenéticos.

La contaminación natural con arsénico en las aguas de la región Llanura Chaco Pampeana ocurre en el rango de  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  a  $5.000\text{-}8.000 \mu\text{g l}^{-1}$  (4,5), estando normalmente asociada con otros elementos y sustancias como F, V, Mo, U, sulfatos y, eventualmente también Se. La fuente principal de arsénico en esta región es el sedimento pampeano y, en particular, los constituyentes volcánicos de sus facies de loess, tipo loess y loésicas: vidrio volcánico (5) sulfuros y sales solubles. Factores y condiciones geoambientales controlan el contenido de As en el agua superficial y subterránea, entre ellos las condiciones regionales de meteorización débiles a moderadas, la naturaleza de los acuíferos en los sedimentos pampeanos, la evolución hidrogeoquímica del agua subterránea (contenido de As bajo en aguas bicarbonatadas cálcicas, y alto en aguas alcalinas bicarbonatadas sódicas o cloruradas sulfatadas sódicas), las condiciones geoquímicas de las zonas insaturada y saturada de sedimento, el escaso lavado de los sedimentos pampeanos debido al drenaje impedido de la llanura durante el Pleistoceno, y los sistemas evaporíticos alcalinos alimentados por descargas naturales de agua subterránea (3,4).

## Referencias

- Ferpozzi, L.H. (2005): Status and perspective of the medical geology in Argentina. A new vision on historic problems of the public health: endemic disease produced by As and F, natural contamination with trace elements, and their relationship with geoenvironmental regions. International Workshop & Hemispheric Conference on Medical Geology, Universidad del Turabo, Puerto Rico. Presentación y abstract expandido.
- Plant, J.A., D.G. Kinniburgh, P.L. Smedley, F.M. Fordyce y B.A. Klinck (2003): Arsenic and selenium. En: B.S. Lollar (ed.): *Environmental Geochemistry*, Vol. 9; H.D. Holland y K.K. Turekian (eds.): *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, Pergamon, Oxford.
- Ferpozzi, L.H.: Evaluación del potencial minero de los recursos salinos de la Provincia de Buenos Aires. Caracterización geoquímica de sistemas evaporíticos: salinas, salitrales, playas salinas y lagunas salinas. SEGEMAR. (En preparación).
- Ferpozzi, L.H.: Geoquímica multielemento de sedimentos y suelos en la Hoja Villa María, Córdoba. Escala 1.500.000. (En preparación).
- Nicolli, H.B., J.M. Suriano, M.A. Gómez Peral, L.H. Ferpozzi y O.A. Balean (1989): Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.*, Vol. 14 (1):3-16.

## **Geogenic sources of arsenic contamination of natural waters in Argentina: geoenvironmental and hydrogeochemical aspects**

*Luis H. Ferpozzi*

*Área Geoquímica, DRGM, IGRM, SEGEMAR. Secretaría de Minería de la Nación,  
Argentina*

*[lferpo@mecon.gov.ar](mailto:lferpo@mecon.gov.ar)*

In this contribution, a first characterization by region of the natural geogenic sources of arsenic and the main geoenvironmental factors determining its distribution in Argentina are presented. There are five regions: Central Andes and Puna, Extra-Andean Patagonia, Chaco-Pampean Plain, Sierras de Córdoba mountain range and Buenos Aires, and northeastern Mesopotamia-Andean Patagonia. Each of these regions has different geoenvironmental conditions that determine different processes for the natural contamination of receiving bodies with arsenic or, as it may be the case, conditions that prevent their occurrence (1).

The intensive washing of exogenous deposits and the strong dilution of weathering products, induced by precipitations ranging from 1,500 mm to more than 2,500 mm a year, are unfavorable for the occurrence of natural contamination with arsenic in waters and soils of the northeastern Mesopotamia-Andean Patagonia region. In the region of the Sierras de Córdoba mountain range and Buenos Aires, the limiting geoenvironmental conditions are washing and dilution, in this case related to precipitations between 800 mm and 1,500 mm a year, and the lithology of the region with old basement, igneous, metamorphic and siliceous-sedimentary rocks. There are in this region, however, strong scattered As sources that can be potentially contaminant, mostly associated with the mineralization of vein-like sulfides. The content of As in surface and groundwater in these regions is usually below the guidance levels set forth by current laws regarding human drinking waters.

The Central Andes and Puna region and the Extra-Andean Patagonia and Chaco-Pampean Plain region present: a) high exposure to Andean volcanism and availability of calcalkaline rocks (effusive, intrusive and volcanic); b) exogenous environments with alkaline tendency in soils and waters; c) arid and semi-arid environments with at least some seasons with negative hydric balance; d) aquifer sediments with dominance of volcanic components; and e) weak to moderate weathering, washing and dilution conditions. These geoenvironmental factors and conditions determine a high geo-availability and efficient dissolution and transportation processes of As in solution, thus favoring the natural contamination of waters and soils in these regions.

The natural contamination of waters with arsenic in the region of the central Andes and Puna is in the range from  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  to  $1,000,000 \mu\text{g l}^{-1}$ , and is usually associated with Cu, Pb, Zn, Cd, Mo, Se, sulfates and nitrates. The main sources of As in this region are recent deposits from active volcanoes, mineralization areas with hydrothermal sulfides, pelitic sedimentary rocks with syngenetic sulfides (pyrite and arsenopyrite), natural acid drainage, alkaline evaporation systems (2,3), and geothermal activity.

In the Extra-Andean Patagonia region, natural contamination of waters with arsenic ranges between  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  and  $100,000 \mu\text{g l}^{-1}$ , and is usually associated with other contaminating elements and substances such as Cu, Pb, Zn, Cd, Mo, sulfates, etc. The main sources of arsenic in this region are recent deposits from active volcanoes,

volcanogenic components in aquifers and the normal hydrogeochemical evolution of groundwater, alkaline evaporation systems fed by natural discharges of groundwater (3), areas with hydrothermal mineralization of sulfides, natural acid drainage, and pelitic sedimentary rocks with syngenetic sulfides.

The natural contamination of waters with arsenic in the Chaco-Pampean Plain region varies between  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  and  $5,000\text{-}8,000 \mu\text{g l}^{-1}$  (4,5), and is usually associated with other elements and substances such as F, V, Mo, U, sulfates and, eventually, also Se. The main source of arsenic in this region is the Pampean sediment and, in particular, the volcanic constituents of its loess, loess-like and loessic facies: volcanic glass (5), sulfides and soluble salts. Geoenvironmental factors and conditions determine the content of As in surface and ground water, such as weak to moderate weathering regional conditions, the nature of the aquifers in Pampean sediments, the hydrogeochemical evolution of groundwater (low content of As in waters with calcium bicarbonate and high content of As in alkaline waters with sodium bicarbonate or sodium sulfate or chloride), the geochemical conditions of non-saturated and saturated sedimentary areas, the scarce washing of Pampean sediments due to impeded drainage in the plain during the Pleistocene, and the alkaline evaporation systems fed by natural discharges of groundwater.

## References

- Ferpozzi, L.H. (2005): Status and perspective of the medical geology in Argentina. A new vision on historic problems of the public health: endemic disease produced by As and F, natural contamination with trace elements, and their relationship with geoenvironmental regions. International Workshop & Hemispheric Conference on Medical Geology, Universidad del Turabo, Puerto Rico. Presentation and expanded abstract.
- Plant, J.A., D.G. Kinniburgh, P.L. Smedley, F.M. Fordyce and B.A. Klinck (2003): Arsenic and selenium. In: B.S. Lollar (ed.): *Environmental Geochemistry*, Vol. 9; H.D. Holland and K.K. Turekian (eds.): *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, Pergamon, Oxford.
- Ferpozzi, L.H.: Evaluación del potencial minero de los recursos salinos de la Provincia de Buenos Aires. Caracterización geoquímica de sistemas evaporíticos: salinas, salitrales, playas salinas y lagunas salinas. SEGEMAR. (In preparation).
- Ferpozzi, L.H.: Geoquímica multielemento de sedimentos y suelos en la Hoja Villa María, Córdoba. Escala 1.500.000. (In preparation).
- Nicolli, H.B., J.M. Suriano, M.A. Gómez Peral, L.H. Ferpozzi and O.A. Balean (1989): Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.*, Vol. 14 (1):3-16.

## Presencia y distribución del arsénico en aguas subterráneas de la Llanura Pampeana – Caso de estudio: provincia de La Pampa, Argentina

Carlos J. Schulz<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Humanas (UNLPam)

<sup>2</sup>Facultad de C. Exactas y Naturales (UNLPam)

<sup>3</sup>Secretaría de Recursos Hídricos de la Pampa (L.P)

Uruguay 153, 6300 Santa Rosa, La Pampa, Argentina. Tel +54-2954-425166

[cjschulz@cpenet.com](mailto:cjschulz@cpenet.com)

La presencia y distribución del arsénico en las aguas subterráneas de la provincia de La Pampa, Argentina, plantean una serie de interrogantes que nos lleva a establecer nuevas líneas de razonamiento que tiendan a establecer otras pautas de control y eliminación del mismo, en aquellos casos en que sus guarismos son superiores a los permisibles. A raíz de ello, se han llevado a cabo multitud de trabajos de investigación a fin de conocer los mecanismos de acción de este elemento, ya sea por exceso o por defecto.

En la Llanura Pampeana, el comportamiento generalmente errático del arsénico demuestra la complejidad extrema sobre la determinación de su presencia y su predicción. Existen serias dificultades para relacionar las variaciones de las concentraciones de este elemento con las de los restantes iones mayoritarios en el agua debido a la anarquía de patrones de distribución en los acuíferos. No obstante, hay dos factores condicionantes que hacen a la presencia o no de este elemento, e inclusive de otros como flúor, selenio, uranio, vanadio, etc. (Nicolli y col., 1997): el espacio y el tiempo. *El espacio* está distribuido en tres aspectos fundamentales: a) factores climáticos, b) factores geológicos (estructurales y litológicos) y c) geomorfología, y *el tiempo* depende del primer factor, principalmente de la lluvia (Schulz et al, 2002).

El principal almacén hidrogeológico de la región, con carácter predominantemente acuitardo, lo constituye la formación Cerro Azul (Linares y col., 1980) donde la configuración geomorfológica expuesta determina distintas situaciones en cuanto a la dinámica del agua subterránea, lo que induce a variaciones importantes en su distribución.

La variación espacial constituye un rasgo característico. La distribución de los pozos con más alto contenido de arsénico no parece responder a ningún patrón de agrupamiento. Esta característica podría atribuirse a una multiplicidad de factores (climáticos, hidroquímicos litológicos e hidráulicos) y también a la acción combinada de todos o algunos de ellos (Schulz y col., 1998).

Esta anarquía de patrones de comportamiento del arsénico, puede de alguna manera explicarse mediante el concepto del equilibrio parcial o local postulado por Kraynov (1980), que indica que un sistema que regionalmente se encuentra en desequilibrio (como es el caso de acuíferos de nuestra provincia), puede ser dividido o sectorizado en varias partes menores o celdas que cumplen con la condición de equilibrio químico en un momento dado. Estas zonas más pequeñas que se encuentran en equilibrio local, no están en equilibrio entre sí, lo que reflejaría el estado de desequilibrio general del sistema hidroquímico mayor.

Como conclusión preliminar, se puede afirmar que, en función de los datos expuestos, vastos sectores del centro-este de La Pampa presentan aguas subterráneas

con elevados tenores de arsénico. Este inconveniente se ve agravado en función de que el arsénico se presenta en forma cuantitativamente muy heterogénea y su distribución varía en forma vertical y horizontal.

Por otra parte, la configuración geomorfológica expuesta determina distintas situaciones en cuanto a la dinámica del agua subterránea. Las formas elevadas del relieve se comportan como áreas de recarga, en tanto que las depresiones de ubicación intermedanas actúan como áreas de descarga, formando lagunas o bañados, permanentes o temporales. Las áreas de conducción se localizan en los sectores intermedios entre los anteriores, tienen un relieve predominantemente llano y pendiente oriental. Todo este sistema morfológico, de alguna manera, condiciona la hidrodinámica de la hidráulica subterránea y ésta, a su vez, se encuentra íntimamente ligada a la hidrogeoquímica.

Como resultado de lo mencionado anteriormente, la presencia del arsénico no tendría relación con las características hidrogeológicas regionales, sino más bien parece estar relacionada con particularidades de tipo local. Tampoco existe relación ni patrones hidrogeoquímicos que nos permitan relacionar, con rigurosidad científica, el comportamiento homogéneo o sistemático, con otros iones presentes en las aguas.

Lo expuesto, aunque surgido de manera preliminar, resalta la necesidad de tomar medidas preventivas y apoyar las investigaciones serias y profundas sobre el particular. Es necesario encontrar vías y medios adecuados para difundir la información básica tendiente a crear conciencia sobre la naturaleza de toda esta problemática.

## Referencias

- Kraynov, S., Ryzhenko, B., Shvarov, Y., Vasil'kova, I. y Kraynova, L. (1980): Hydrodynamic conditions for computer simulation of physicochemical interactions in a water-rock system in hydrochemical forecasting: application to  $\text{CaF}_2$  with solutions of various compositions. *Geochem. Internat.* 17(3), pp. 17-29.
- Linares, E., E.J. Llambías y C.O. Latorre (1980): Geología de la provincia de La Pampa, República Argentina y geocronología de sus rocas metamórficas y eruptivas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, XXXV (1): 87-146.
- Nicolli, H., Smedley, P., Tullio, J. (1997): Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As y otros oligoelementos en el norte de La Pampa. En: *Actas del Congreso Internacional del Agua*. Buenos Aires, Argentina.
- Schulz, C., Castro, E., Mariño, E. (1998): El agua potable en la provincia de La Pampa. Consecuencias por problemas en flúor y arsénico. En: *Actas de la 2º Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio*. Instituto de Geología y Minería. Universidad Nacional de Jujuy, pp.43-55.
- Schulz, C., Castro, E., Mariño, E. y Dalmaso, G. (2002): El agua potable en la provincia de La Pampa. Consecuencias por presencia de arsénico. Workshop sobre Arsénico en Aguas Subterráneas. XXXII Congreso Internacional de Hidrología Subterránea y V Congreso Latinoamericano de Aguas Subterráneas. Asociación Internacional de Hidrogeólogos y Asociación Latinoamericana de Hidrología Subterránea para el Desarrollo, Mar del Plata, 21-25 de octubre de 2002.

## Presence and distribution of arsenic in ground waters of the Pampean Plain – Case study: province of La Pampa, Argentina

Carlos J. Schulz<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>*Facultad de Ciencias Humanas (UNLPam)*

<sup>2</sup>*Facultad de C. Exactas y Naturales (UNLPam)*

<sup>3</sup>*Secretaría de Recursos Hídricos de la Pampa (L.P)*

*Uruguay 153, 6300 Santa Rosa, La Pampa, Argentina. Tel +54-2954-425166*

*[cjschulz@cpenet.com](mailto:cjschulz@cpenet.com)*

The presence and distribution of arsenic in ground waters in the province of La Pampa, Argentina, pose a series of questions that lead us to define new reasoning lines aimed at establishing different control and removal guidelines when concentration is above permissible levels. For this reason, countless research activities have been developed in order to determine the mechanisms of action of this element, be it by excess or by defect.

In the Pampean Plain, the usually erratic behavior of arsenic shows the extreme complexity involved in determining and predicting its presence. There are great difficulties in relating concentration variations of this element with those of the remaining major ions in water due to the anarchy in distribution patterns in the aquifers. However, there are two determining factors that determine the presence or absence of this element, and even of others such as fluorine, selenium, uranium, vanadium, etc. (Nicolli *et al.*, 1997): space and time. There are three main aspects that affect *space*: a) climatic factors, b) geological factors (structural and lithologic), and c) geomorphology; *time* depends on the first factor, and particularly on rains (Schulz *et al.*, 2002).

The main hydrogeological storage of the region, mainly of aquitard characteristics, is the formation Cerro Azul (Linares *et al.*, 1980), where the exposed geomorphologic configuration determines different situations as regards the dynamics of groundwater, which induces important variations in distribution.

Spatial variation is a characteristic feature. The distribution of the wells with the highest contents of arsenic does not appear to follow any grouping pattern. This characteristic could be due to a variety of factors (climatic, hydrochemical, lithologic and hydraulic) and also to the combined action of all or some of them (Schulz *et al.*, 1998).

This anarchy of behavioral patterns of arsenic can be partially explained through the concept of partial or total equilibrium described by Kraynov (1980), that indicates that a system that is regionally unbalanced (as the aquifers in our province) can be divided or zoned in several smaller parts or cells that fulfill the condition of chemical equilibrium at a given moment. These smaller areas that are locally at equilibrium are not at equilibrium between themselves, which would be reflected as a general disequilibrium of the greater hydrochemical system.

As a preliminary conclusion, it can be stated that, based on the data exposed, vast sectors of central-eastern La Pampa present ground waters with high contents of arsenic. This difficulty is worsened because arsenic content is distributed very heterogeneously both vertically and horizontally.

On the other hand, the exposed geomorphologic configuration determines different situations as regards the dynamics of groundwater. The elevations of the landscape function as recharge areas, whereas depressions between elevations act as

discharge areas, forming lagoons or swamps, permanent or temporary. Conduction areas are located in the intermediate sectors; their relief is mainly plain with eastern slope. All of this morphologic system somewhat conditions the hydrodynamics of groundwater hydraulics, which, in turn, is closely linked to hydrochemistry.

As a result of this, the presence of arsenic would not be related to the regional hydrogeological characteristics but rather to locally specific characteristics. There are also no relation or hydrogeochemical patterns that allow relating, with scientific rigor, the homogeneous or systematic behavior with other ions present in waters.

All this facts, although preliminarily suggested, highlight the need to take preventive measures and support serious and detailed research on this particular subject. Suitable methods and means are needed for the diffusion of basic information aimed at raising awareness about the nature of this complex problem.

## References

- Kraynov, S., Ryzhenko, B., Shvarov, Y., Vasil'kova, I. and Kraynova, L. (1980): Hydrodynamic conditions for computer simulation of physicochemical interactions in a water-rock system in hydrochemical forecasting: application to CaF<sub>2</sub> with solutions of various compositions. *Geochem. Internat.* 17(3), pp. 17-29.
- Linares, E., E.J. Llambías and C.O. Latorre (1980): Geología de la provincia de La Pampa, República Argentina y geocronología de sus rocas metamórficas y eruptivas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, XXXV (1): 87-146.
- Nicolli, H., Smedley, P., Tullio, J. (1997): Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As y otros oligoelementos en el norte de La Pampa. In: *Actas del Congreso Internacional del Agua*. Buenos Aires, Argentina.
- Schulz, C., Castro, E., Mariño, E. (1998): El agua potable en la provincia de La Pampa. Consecuencias por problemas en flúor y arsénico. In: *Actas de la 2º Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio*. Instituto de Geología y Minería. Universidad Nacional de Jujuy, pp.43-55.
- Schulz, C., Castro, E., Mariño, E. and Dalmaso, G. (2002): El agua potable en la provincia de La Pampa. Consecuencias por presencia de arsénico. Workshop sobre Arsénico en Aguas Subterráneas. XXXII Congreso Internacional de Hidrología Subterránea and V Congreso Latinoamericano de Aguas Subterráneas. Asociación Internacional de Hidrogeólogos and Asociación Latinoamericana de Hidrología Subterránea para el Desarrollo, Mar del Plata, October 21-25, 2002.

## **Arsénico en aguas subterráneas del sur de Córdoba y consideraciones estadísticas para el cálculo de la línea de base de la calidad del agua**

*Blarasin Mónica*

*Dpto. Geología, Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina*

*[mblarasin@exa.unrc.edu.ar](mailto:mblarasin@exa.unrc.edu.ar)*

En el sur de la provincia de Córdoba, es sumamente necesario caracterizar la dinámica y calidad del agua subterránea, por encontrarse involucrada en múltiples fenómenos naturales y porque es el recurso más utilizado para todas las actividades (domésticas, ganaderas, riego, etc.). Las investigaciones hidrogeológicas realizadas permitieron detectar en el agua la presencia de arsénico (también flúor y otros elementos químicos), superando en numerosos casos los límites del Código Alimentario Argentino para agua de bebida. Así, en muchas ocasiones, las poblaciones rurales (y algunas urbanas) consumen aguas no aptas, por desconocer la calidad y/o posibles afectaciones a la salud. La región bajo análisis integra la extensa llanura pampeana y, geológicamente, constituye una cuenca de agradación paleozoica-actual, cuyo esquema hidroestratigráfico exhibe sedimentos cuaternarios continentales (fluviales, lagunares y eólicos) en los que se aloja el acuífero freático. A mayor profundidad, en sedimentos terciarios marinos y continentales, yacen importantes acuíferos confinados. El agua del acuífero freático, la más utilizada en la región, presenta dirección general de escurrimiento NO-SE y aumento en la salinidad ( $0,5 \text{ g l}^{-1}$  hasta  $15 \text{ g l}^{-1}$ ) y evolución del carácter geoquímico desde las áreas de recarga hasta aquellas de descarga hidrológica en el SE provincial (bicarbonatada cálcico-sódica hasta sulfatada y clorurada sódica). Específicamente en relación a arsénico, se ha determinado que para su entrada en solución, influyen factores como: carácter hidráulico del acuífero y circuitos de flujo del agua, textura y mineralogía de los sedimentos portadores, profundidad de captación, recarga y tiempo (Blarasin, 2003). Según Smedley et al. (2005), Blarasin (2003), entre otros, la fuente principal de arsénico en el agua de la región son los componentes principales de los sedimentos loésicos (vidrio, minerales y fragmentos líticos volcánicos) y su presencia en solución se debe a procesos de disolución e intercambio de iones. Los primeros autores consideran que el As puede encontrarse adsorbido o coprecipitado con óxidos e hidróxidos de metales (especialmente de Fe y Mn), pudiendo generarse la desorción y su paso al agua bajo altos pH. En el Sur de Córdoba, los más elevados tenores de As (y flúor) están vinculados a condiciones geoquímicas relacionadas a acuíferos situados en sedimentos finos (loésicos), bajas velocidades de circulación, pH altos (7,70-8,50), ambientes oxidantes y aguas bicarbonatadas sódicas (Blarasin, 2003). En la actualidad, es cada vez más necesario establecer el llamado "fondo natural" o línea de base ("baseline chemistry") de la calidad del agua subterránea con el objetivo de detectar tendencias evolutivas y diferenciar aquellas de origen natural, que son parte del fondo, de las debidas a contaminación antropogénica, siendo necesario realizar estudios de base, estadísticos y aún modelación, que permitan determinar la variabilidad temporal, lateral y vertical de la calidad. Los términos "fondo" (y "umbral") se utilizaron en diferentes disciplinas para identificar concentraciones anómalas respecto a valores "típicos". Walter (2006) denomina a estos últimos, valores naturales regionales o normales de fondo ("regional natural background" o "normal background values"). Manzano et al. (2003) indican que se trata del rango de concentraciones disueltas derivado de fuentes naturales y que la calidad de

las aguas naturales depende de concentraciones características (medias o medianas) de los distintos componentes y de su distribución en torno a esos valores. Si la distribución es normal o lognormal, su dispersión puede definirse mediante desviaciones estándar, pero con frecuencia esto no ocurre debido a que son resultado de más de un proceso. Desde el análisis estadístico entonces, un paso importante para determinar el “fondo natural” es el estudio de las distribuciones teóricas a las que mejor se ajustan las componentes del agua para obtener la estimación óptima del parámetro de localización  $\mu$  (Damilano y Puig, 2004). Para contribuir al estudio del As en el Sur de Córdoba, en el marco de la definición del “fondo natural” de la calidad de aguas subterráneas, en primera instancia y siguiendo a Manzano et al. (2003), se estableció el valor característico del fondo para As en el acuífero freático en sitios seleccionados, a través de la mediana de la muestra y su variabilidad en función de los percentiles 2,3% y 97,7%. Los valores de todas las áreas resultaron dentro de un rango pequeño (0 a 100  $\mu\text{g l}^{-1}$ ), destacándose sólo por encima el de A.Ledesma (300  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) y mostraron sesgo positivo (gran variabilidad de valores altos), presentando más valores “outliers” aquellas con más heterogeneidad litológica e hidrodinámica. Luego, se llevó a cabo un estudio de detalle en la cuenca del arroyo La Colacha (200  $\text{km}^2$ ), con el objetivo de caracterizar el acuífero freático sedimentario (loésico) y aportar nuevos datos al conocimiento de la *línea de base* hidroquímica (Blarasin et al., 2006), realizando consideraciones sobre metodología estadística para su cálculo. El análisis multivariado de tipo cluster mostró 2 grupos, uno relacionado a salinidad y el otro a As y  $\text{F}^-$  enlazados con pH. El análisis factorial por componentes principales (con 4 factores retenidos, 87% de la varianza total) explicó el comportamiento de los cationes  $\text{Ca}^{++}$ - $\text{Mg}^{++}$  en relación a pH, el enlace entre As- $\text{F}^-$ , el aumento de  $\text{NO}_3^-$ - $\text{HCO}_3^-$  en sitios contaminados y de salinización como proceso local. Además, se estudiaron distribuciones estadísticas (Normal, Laplace y  $f_1$ ) para indicadores de interés como As,  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . La distribución  $f_1$  presentó un mejor acercamiento de la distribución empírica a la teórica que el de las distribuciones límites Normal y de Laplace. Con ella se determinaron a través del estimador  $m^*$  (combinación lineal de la media y la mediana) los valores característicos del “fondo natural” para As (83,9  $\mu\text{g l}^{-1}$ ),  $\text{F}^-$  (3,7  $\text{mg l}^{-1}$ ) y  $\text{NO}_3^-$  (7,9  $\text{mg l}^{-1}$ ), que resultan una importante base para el monitoreo de tendencias evolutivas de la calidad de agua del acuífero (natural o afectada por contaminación) y para evaluar posibilidades exploratorias en la región.

## Referencias

- Blarasin, M. (2003): Geohidrología ambiental del sur de Córdoba, con énfasis en la ciudad de Río Cuarto y su entorno rural. Tesis Doctoral UNRC. Inédita. pp. 377.
- Blarasin M., G. Damilano; A. Cabrera y E. Matteoda (2006): Hidrogeoquímica y cálculo de la línea de base de la calidad del agua. Aceptado. Cong. Lat. Hidrog. Paraguay.
- Damilano, G., P. Puig (2004): Efficiency of linear combination of the median and the sample mean: the double truncated normal distribution. *S. J. Statistics* 31, 629-637.
- Manzano, M., Custodio E. y P. Nieto (2003): El fondo natural de la calidad del agua subterránea. I Sem. Hispano- Latinoam. Hidrología Subt. Rosario 607-617.
- Smedley P., D. Kinniburgh, D. Macdonald, H. Nicolli, A. Barros, J. Tullio, J. Pearce y M. Alonso (2005): Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*. 20-989-1016. Elsevier.
- Walter, T. (2006): An automated Excel-tool to determine geogenic background values using a probability net. Poster 06-Landsemet für Umwelt.Saarbrücken. Alemania.

## **Arsenic in groundwater in southern Córdoba and statistical considerations for the calculation of a baseline for water quality**

*Blarasin Mónica*

*Dpto. Geología, Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina*

*[mblarasin@exa.unrc.edu.ar](mailto:mblarasin@exa.unrc.edu.ar)*

The southern region of the province of Córdoba urgently requires a characterization of groundwater dynamics and quality, because it is affected by several natural phenomena and is the most widely used resource for all activities (domestic, cattle breeding, irrigation, etc.). Hydrogeological research activities determined the presence of arsenic in water (also fluorine and other chemical elements), in many cases above the thresholds allowed by the Argentine Food Standard Code for drinking water. Thus, in many cases, rural populations (as well as some urban regions) consume water that is not suitable for human consumption because they are unaware of its quality and/or the possible effects it may have on health. The region under analysis is part of the vast Pampean Plain and, from a geological standpoint, it is a Paleozoic-current aggradation basin whose hydrostratigraphic structure presents continental Quaternary sediments (pluvial, aeolian, and lagoon sediments), where the phreatic aquifer is hosted. At greater depths, marine and continental Tertiary sediments hold important confined aquifers. The water from the phreatic aquifer is the most widely used in the region – its general runoff direction is NW-SE and, from the recharge areas to the discharge areas in the SE of the province, its salinity increases ( $0.5 \text{ g l}^{-1}$  to  $15 \text{ g l}^{-1}$ ) and its geochemical characteristics evolve (with sodium/calcium bicarbonate up to sodium sulfate and chloride). Specifically in relation to arsenic, it has been determined that the following factors affect its presence in solution: hydraulic characteristics of the aquifer and water flow circuits, texture and mineralogy of bearing sediments, depth of catchment and recharge, and time (Blarasin, 2003). According to Smedley *et al.* (2005) and Blarasin (2003), among others, the main source of arsenic in waters from this region are the main components of the loessic sediments (glass, minerals, and lithic volcanic fragments), and its presence in solution is due to dissolution and ion exchange processes. The former authors consider that As may be adsorbed or co-precipitated with metallic oxides and hydroxides (specially Fe and Mn), and that the desorption and passage to water could be produced under high pH conditions. In southern Córdoba, the highest contents of As (and fluorine) are linked to geochemical conditions related to aquifers located in fine sediments (loessic), low circulation velocities, high pH (7.7 – 8.5), oxidizing environments, and water with sodium bicarbonate (Blarasin, 2003). Nowadays it is increasingly necessary to establish the so-called “*natural background*” or baseline chemistry of the quality of groundwater in order to detect evolutionary trends and differentiate those that are of a natural origin and are part of the natural background, from those caused by anthropogenic contamination. This requires carrying out base studies, as well as statistical and even modeling studies, that allow determining lateral and vertical variability of quality in time. The terms “background” (and “threshold”) are used in different disciplines to identify anomalous concentrations compared to “typical” values. Walter (2006) uses the terms “regional natural background values” or “normal background values” to refer to the latter. Manzano *et al.* (2003) indicate that the concept refers to the range of dissolved concentrations derived from natural sources and that the quality of natural waters depends on the typical concentrations (mean or median) of the

different components and their distribution around those values. If the distribution is normal or log-normal, their dispersion can be defined by means of standard deviations. However, this is not usually the case because they are caused by more than one process. Therefore, from a statistical standpoint, an important step to determine the “natural background” is an analysis of the theoretical distributions that best describe water components so as to obtain the optimal estimation of the localization parameter  $\mu$  (Damilano and Puig, 2004). As a way of contributing to the study of As in southern Córdoba, following the definition of “natural background” for groundwater quality, and after Manzano *et al.* (2003), the *typical background value* for As was determined for the phreatic aquifer at selected sites by using the *median* value of the samples and its variability for values of 2.3% and 97.7%. The values obtained for all areas were within a small range (0 to 100  $\mu\text{g l}^{-1}$ ); the only location with a higher value was A. Ledesma (300  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). All samples were positively skewed (great variability of high values), and only those of greater lithologic and hydrodynamic heterogeneity presented more outlying values. Then, a detailed study was carried out for the basin of the La Colacha stream (200  $\text{km}^2$ ) in order to characterize the sedimentary phreatic aquifer (loessic) and contribute new data to the knowledge of the hydrochemical *baseline* (Blarasin *et al.*, 2006), considering aspects of statistical methodology for their calculation. The cluster-type multivariate analysis showed 2 groups, one related to salinity and a second one related to As and  $\text{F}^-$  linked to pH. The factorial analysis by main components (with 4 factors retained, 87% of total variance) explained the behavior of  $\text{Ca}^{++}$ - $\text{Mg}^{++}$  cations in relation to pH, the As- $\text{F}^-$  bond, the increase of  $\text{NO}_3^-$ - $\text{HCO}_3^-$  in contaminated sites, and salinization as a local process. Also, statistical distributions (normal, Laplace and  $f_1$ ) were studied for interest indicators such as As,  $\text{F}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . The  $f_1$  distribution presented a smaller gap between empirical and theoretical distributions than Normal and Laplace limit distributions. It was used to determine, by means of the  $m^*$  estimator (linear combination of mean and median values), the typical values of the “natural background” for As (83.9  $\mu\text{g l}^{-1}$ ),  $\text{F}^-$  (3.7  $\text{mg l}^{-1}$ ) and  $\text{NO}_3^-$  (7.9  $\text{mg l}^{-1}$ ), which is an important reference for monitoring evolutionary trends of water quality in the aquifer (natural or contaminated) and assessing exploratory possibilities in the region.

## References

- Blarasin, M. (2003): Geohidrología ambiental del sur de Córdoba, con énfasis en la ciudad de Río Cuarto y su entorno rural. Doctoral Thesis, UNRC. Unpublished. pp. 377.
- Blarasin M., G. Damilano; A. Cabrera and E. Matteoda (2006): Hidrogeoquímica y cálculo de la línea de base de la calidad del agua. Accepted. Cong. Lat. Hidrog. Paraguay.
- Damilano, G., P. Puig (2004): Efficiency of linear combination of the median and the sample mean: the double truncated normal distribution. *S. J. Statistics* 31, 629-637.
- Manzano, M., Custodio E. and P. Nieto (2003): El fondo natural de la calidad del agua subterránea. I Sem. Hispano- Latinoam. Hidrología Subt. Rosario 607-617.
- Smedley P., D. Kinniburgh, D. Macdonald, H. Nicolli, A. Barros, J. Tullio, J. Pearce and M. Alonso (2005): Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*. 20-989-1016. Elsevier.
- Walter, T. (2006): An automated Excel-tool to determine geogenic background values using a probability net. Poster 06-Landsemet für Umwelt.Saarbrücken. Germany.

## **Arsénico en agua de bebida animal y alimentos de origen bovino en Argentina**

*Alejo Pérez Carrera, Alicia Fernández Cirelli  
Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias  
(UBA), Av. Chorroarín 280 (C1427CWO), Buenos Aires, Argentina  
[alpc@fvet.uba.ar](mailto:alpc@fvet.uba.ar)*

La toxicidad del arsénico presente en los alimentos depende de las formas químicas en que se encuentra dicho elemento, siendo las formas inorgánicas, As(III) y As(V), las que tradicionalmente han sido consideradas de mayor toxicidad. Estudios actuales demuestran que algunos compuestos orgánicos intermediarios productos de metabolismo podrían presentar una toxicidad comparable o superior (Hughes, 2002).

En las regiones no afectadas por elevados niveles de As en el agua de bebida, los alimentos son generalmente la fuente principal de As (Adriano, 2001). La concentración de As en el alimento es variable. En la literatura internacional existe información acerca del contenido de As en productos de origen bovino; los trabajos informan el contenido de As en hígado, riñón, músculo esquelético y en la leche (p. ej. Cervera y col., 1994; López Alonso y col., 2000). Sin embargo, en Argentina, la información acerca de la concentración de As en cultivos y en alimentos, en particular los de origen bovino, es escasa. Hasta ahora todas las investigaciones realizadas han relacionado el HACRE con los niveles de As total en el agua de bebida, no existiendo estudios en los que se evalúe la incidencia que los alimentos pueden tener en la aparición de patologías asociadas a esta enfermedad.

El énfasis con que se destaca el alto potencial tóxico del arsénico demuestra la importancia de evaluar los niveles de As en la cadena agroalimentaria bajo las condiciones de nuestros sistemas ganaderos, ya que el destino y distribución del As en el suelo y el agua, depende de las características edafoclimáticas de la zona.

En Argentina, una de las regiones más afectadas por la presencia de arsénico en agua subterránea, es el sudeste de la provincia de Córdoba, reconocida zona de producción lechera. En el trabajo que se expondrá, se indicarán los contenidos de arsénico determinados en agua de bebida animal, en forraje y en leche bovina en tambos ubicados en el departamento de Unión, provincia de Córdoba, para estimar un factor de biotransferencia (FBT) de arsénico desde el agua y alimento a la leche bovina. En agua de bebida se determinaron: pH, conductividad, sólidos totales disueltos, iones mayoritarios (según técnicas de referencia) y arsénico (espectrometría de emisión atómica-ICP). En las muestras de forraje y leche cruda, la concentración de arsénico se determinó por espectrometría de emisión atómica con generación de hidruros. La fuente principal de agua es subterránea, 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). La concentración de arsénico en agua de bebida estuvo entre 0,23 y 2,54 mg l<sup>-1</sup>, y en el forraje (hojas) estuvo entre 69,8 y 1502 ng g<sup>-1</sup>. Se analizaron 60 muestras de leche cruda que se obtuvieron durante la rutina de ordeño de cada establecimiento. La concentración mínima y máxima de arsénico fue de 0,21 y 10,6 ng g<sup>-1</sup> respectivamente. El valor estimado del FBT estuvo entre 5,2 × 10<sup>-5</sup> y 1,8 × 10<sup>-4</sup> días l<sup>-1</sup> y está en el orden del valor reportado a nivel internacional (Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2005). Como se ha dicho, la biodisponibilidad del arsénico depende de las características edafoclimáticas de la zona, y por eso es importante evaluar la

biotransferencia de este metaloide hacia la leche y el riesgo de exposición de la población, bajo las condiciones particulares de nuestros sistemas ganaderos.

### **Referencias**

- Adriano, D. (2001): Arsenic. En: *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Ed. Springer -Verlag, 2<sup>nd</sup> ed. Capítulo 7, pp 220 - 256.
- Cervera, M., López, J. y Montoro, R. (1994): Arsenic content of Spanish cows' milk determined by dry ashing hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Dairy Research*, 61: 1, 83-89.
- Hughes, M. (2002): Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicological Letters*, 133: 1-16.
- López Alonso, M., Benedito, J.L., Miranda, M., Castillo, C., Hernandez, J., Shore, R.F. (2000): Toxic and trace elements in liver, kidney and meat from cattle slaughtered in Galicia (NW Spain). *Food Additives and Contaminants*, 17: 6, 447-457.
- Pérez-Carrera, A. y Fernández-Cirelli, A. (2005): Arsenic concentration in water and bovine milk in Cordoba, Argentina. Preliminary results. *Journal of Dairy Research*, 72, 122-124.

## **Arsenic in drinking water for animals and bovine origin food in Argentina**

*Alejo Pérez Carrera, Alicia Fernández Cirelli*  
*Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias*  
*(UBA), Av. Chorroarín 280 (C1427CWO), Buenos Aires, Argentina*  
*[alpc@fvet.uba.ar](mailto:alpc@fvet.uba.ar)*

The toxicity of the arsenic present in foods depends on the chemical species of this element, the inorganic forms As(III) and As(V) being those traditionally considered to be of greater toxicity. Current studies show that some intermediary organic compounds from metabolism could present a comparable or even higher toxicity (Hughes, 2002).

In regions that are not affected by high levels of As in drinking water, food is generally the main source of As (Adriano, 2001). The concentration of As in food is variable. There is information in international literature regarding the content of As in bovine products; papers report As contents in liver, kidney, skeletal muscle and milk (e.g., Cervera *et al.*, 1994; López Alonso *et al.*, 2000). However, in Argentina, the information about As concentration in crops and food, particularly of bovine origin, is scarce. So far all research activities carried out have related RCEHA with levels of total As in drinking water, with no studies assessing the incidence that food may have on the appearance of pathologies associated with this disease.

The emphasis placed on the elevated toxic potential of arsenic indicates the need to assess As levels in the agro-livestock food chain under the conditions of our cattle breeding systems, because the destination and distribution of As in soils and water depends on the edaphoclimatic characteristics of the area.

In Argentina, one of the regions that is affected the most by the presence of arsenic in groundwater is the southeast of the province of Córdoba, which is a renowned dairy production area. This paper will present the contents of arsenic determined in drinking water for animals, in forage and in bovine milk produced in dairy farms located in the department of Unión, province of Córdoba, to estimate a bio-transference factor (BTF) of arsenic from water and food to bovine milk. The following were determined for drinking water: pH, conductivity, total dissolved solids, major ions (according to reference techniques), and arsenic (atomic emission spectrophotometry-ICP). In forage and raw milk samples, arsenic concentration was determined by atomic emission spectrophotometry with vapor generation. The main source for water is groundwater from drillings that take water from the phreatic layer (3-15 m deep) or semi-flow wells (80-150 m deep). Arsenic concentration in drinking water was between 0.23 and 2.54 mg l<sup>-1</sup>, and in forage (leaves) between 69.8 and 1502 ng g<sup>-1</sup>. Sixty samples of raw milk obtained during the daily milking routine of each dairy farm were analyzed. The minimum and maximum concentrations of arsenic were 0.21 and 10.6 ng g<sup>-1</sup> respectively. The estimated BTF value was between  $5.2 \times 10^{-5}$  and  $1.8 \times 10^{-4}$  days l<sup>-1</sup> and is in the same order as the value reported internationally (Pérez Carrera and Fernández Cirelli, 2005). As already mentioned, arsenic bioavailability depends on the edaphoclimatic characteristics of the area. For this reason, it is important to assess the bio-transference risk of this metalloid to milk – and the consequent exposure risk for the population – under the specific conditions of our cattle-breeding systems.

## References

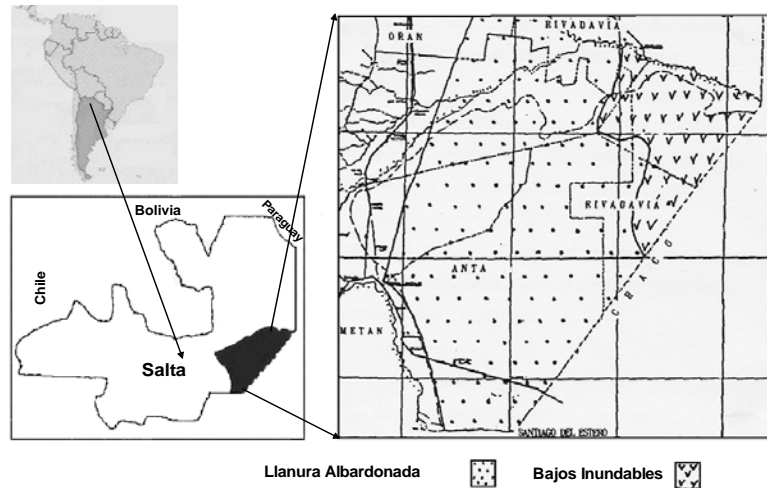
- Adriano, D. (2001): Arsenic. In: *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Ed. Springer -Verlag, 2<sup>nd</sup> ed. Chapter 7, pp 220 - 256.
- Cervera, M., López, J. and Montoro, R. (1994): Arsenic content of Spanish cows' milk determined by dry ashing hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Dairy Research*, 61: 1, 83-89.
- Hughes, M. (2002): Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicological Letters*, 133: 1-16.
- López Alonso, M., Benedito, J.L., Miranda, M., Castillo, C., Hernandez, J., Shore, R.F. (2000): Toxic and trace elements in liver, kidney and meat from cattle slaughtered in Galicia (NW Spain). *Food Additives and Contaminants*, 17: 6, 447-457.
- Pérez-Carrera, A. and Fernández-Cirelli, A. (2005): Arsenic concentration in water and bovine milk in Cordoba, Argentina. Preliminary results. *Journal of Dairy Research*, 72, 122-124.

## Distribución de arsénico en aguas subterráneas del Chaco Salteño, Argentina

*E.M. Farfán Torres<sup>1,2</sup>, P. M. Naranjo<sup>2</sup>, A. Boemo<sup>1</sup>, I. Lomniczi<sup>1</sup>, L. Lorenzo<sup>2</sup>*  
*<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Exactas, <sup>2</sup>INIQUI – CONICET, Universidad Nacional de Salta, Argentina*  
*[sham@unsa.esu.ar](mailto:sham@unsa.esu.ar)*

El arsénico es un contaminante preocupante a nivel mundial. La contaminación natural tiene origen geológico en la mayor parte de los casos. Favorecido por procesos biogeoquímicos, el arsénico puede disolverse en el agua y contaminar los acuíferos, las vertientes y los cursos de agua superficiales (Kim et al., 2003).

La zona del Chaco de la provincia de Salta, situada en el noroeste de Argentina, está formada por la Llanura Albarдонada y los Bajos Inundables, presentados en el mapa de la Figura.



**Figura.** Ubicación de la región en estudio

El área de los Bajos Inundables es un sector depresivo encharcado, de escurrimiento superficial dificultoso o impedido. Su suelo es eminentemente arcilloso. Esta región es predominantemente rural, y la actividad principal de sus habitantes es la cría de ganado caprino y bovino. La producción vegetal, sin embargo, es casi imposible debido a la alta salinidad de los suelos. El nivel socioeconómico es bajo, con predominancia de viviendas pobres construidas en adobe, y con un marcado hacinamiento.

Estudios realizados en esta zona desde 1980 y hasta 1995 permitieron demostrar la presencia de arsénico en aguas subterráneas en pozos de baja profundidad (excavados, profundidad mínima 12 m) a media profundidad (perforados, profundidad máxima 90 m). Los contenidos de arsénico determinados en estos estudios varían entre 0,20 mg l<sup>-1</sup> hasta 1,50 mg l<sup>-1</sup> (Rodríguez y col., 1993). En estos estudios, los autores evaluaron y detectaron la presencia de individuos presentando síntomas de HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico) (Varillas y col., 1995; Rodríguez y col., 1993).

El objetivo de este trabajo es actualizar y ampliar los datos existentes sobre contenido de arsénico en aguas subterráneas de la Zona de Bajos Inundables del Chaco

Salteño, con especial énfasis en pozos perforados profundos realizados en los últimos cuatro años, todos con profundidades superiores a 190 m y hasta 220 m. Estos pozos fueron en su gran mayoría perforados con el fin de paliar la necesidad creciente de agua de esta región, y se encuentran ubicados casi exclusivamente en escuelas, pero funcionan también como punto de aprovisionamiento de familias con viviendas cercanas a las mismas.

Los resultados, obtenidos en la estación seca del año 2006, muestran que la concentración de arsénico se encuentra comprendida entre 0,13 a 0,27 mg l<sup>-1</sup> en todos los puntos estudiados, con excepción de tres pozos sobre un total de 24 muestreados.

Estas aguas se caracterizan, además, por ser alcalinas con valores de pH comprendidos entre 8,1 y 9,1, presentando además temperaturas elevadas comprendidas entre 28 °C y 33 °C, a excepción del único pozo poco profundo estudiado (El Ocultar, 12 m). En estas condiciones de pH, el arsénico (V) se encontrará predominantemente como especies arseniato, mientras que las especies de arsénico (III) se encontrarán como especies neutras con un muy bajo porcentaje de especies disociadas (Smedley y col., 2002; Katsoyiannis y col., 2002). El análisis de componentes mayoritarios muestra elevado contenido de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (concentraciones comprendidas entre 300 y 600 mg l<sup>-1</sup>) y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (concentraciones comprendidas entre 21 y 140 mg l<sup>-1</sup>). Sin embargo, las concentraciones de estos últimos son considerablemente menores que las observadas en el norte de la provincia de La Pampa, cuyas características geológicas son similares (Smedley y col., 2002).

Además de estos estudios, se analizó el contenido de flúor, ya que normalmente este elemento está asociado al arsénico en aguas alcalinas de estas características hidrogeológicas, presentando los habitantes de la zona de estudio síntomas característicos de la presencia de este elemento no relevado hasta el presente. Los contenidos en flúor determinados varían entre 6,6 y 7,0 g l<sup>-1</sup>, valores en el rango de los observados por Smedley y col. (2002) en La Pampa, y ligeramente superiores a los reportados para la provincia de Santiago del Estero (Bunduschuh y col., 2004).

## Referencias

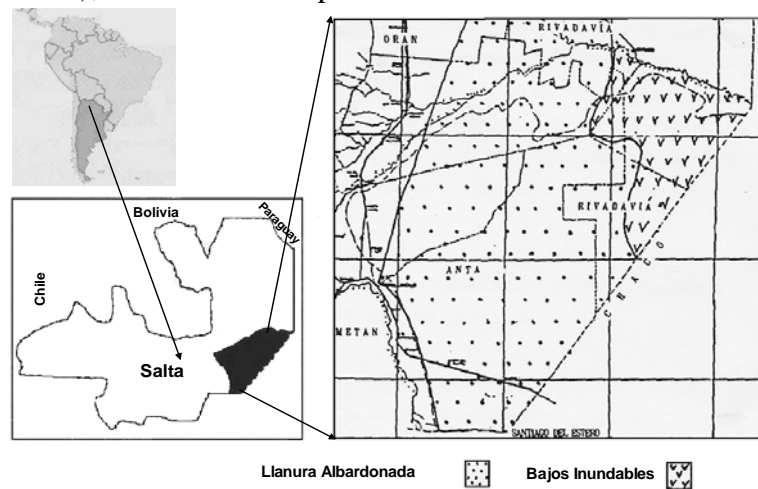
- Bunduschuh, J., Farías, B., Martín, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortés, J., Bonorino, G., Ibouy, R. (2004): Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero province. *Appl. Geochem.*, 19, 231-243.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I. (2002): Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Res.*, 36, 5141-5155.
- Kim, M.J., Nriagu, J., Haack, S. (2003): Arsenic behavior in newly drilled wells. *Chemosphere*, 52, 623-633.
- Rodríguez de Sastre, M.S., Salmoral, G., Varillas, A., Courtade, T., Aguilera, N. (1993): En: Informe final de *Estudio Cuantitativo de Arsénico en Aguas de la Provincia de Salta*, Consejo de Investigación, Universidad Nacional de Salta.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O. (2002): Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, 17, 259-284.
- Varillas, A.E., Torres de Flores, S., Boemo, A., Kirschbaum, P. (1995): Análisis químico de arsénico en aguas. Informe final. Proyecto N° 288/1, Consejo de Investigación, Universidad Nacional de Salta.

## Distribution of arsenic in groundwater in the Chaco Salteño, Argentina

*E.M. Farfán Torres<sup>1,2</sup>, P. M. Naranjo<sup>2</sup>, A. Boemo<sup>1</sup>, I. Lomniczi<sup>1</sup>, L. Lorenzo<sup>2</sup>*  
*<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Exactas, <sup>2</sup>INIQUI – CONICET, Universidad Nacional de Salta,*  
*Argentina*  
*[sham@unsa.esu.ar](mailto:sham@unsa.esu.ar)*

Arsenic is a contaminant of global concern. Natural contamination is of geological origin in most of the cases. Favored by biogeochemical processes, arsenic may be dissolved in water and contaminate aquifers, streams, and surface water courses (Kim *et al.*, 2003).

The wetlands region in the province of Salta, located in the northwest of Argentina, is composed by the Albardonada Plain and the Bajos Inundables lowland (flood lowland area), shown in the map below.



**Figure.** Location of the study area.

The Bajos Inundables lowland area is a pond-like depression with difficult or impossible surface runoff. Soils are mainly clayey. This is a predominantly rural region, and the main activity of its inhabitants is bovine and caprine breeding. The production of vegetables, however, is almost impossible due to the high salinity of soils. The socio-economic level in the region is low, with prevalence of poor, overcrowded households built with adobe.

Studies carried out in this area between 1980 and 1995 showed the presence of arsenic in groundwater from shallow (dug, minimum depth of 12 m) to medium-depth (drilled, maximum depth of 90 m) wells. The contents of arsenic determined by these studies vary between  $0.20 \text{ mg l}^{-1}$  and  $1.50 \text{ mg l}^{-1}$  (Rodríguez *et al.*, 1993). The authors of these studies assessed and detected the presence of individuals showing RCEHA (Regional Chronic Endemic Hydroarsenicism) symptoms (Varillas *et al.*, 1995; Rodríguez *et al.*, 1993).

The purpose of this work is to update and extend existing data about the contents of arsenic in groundwater in the Bajos Inundables area of the Chaco Salteño, with particular emphasis on deep wells drilled during the last four years, all of them with depths between 190 m and 220 m. Most of these wells were drilled with the aim of

alleviating the growing need for water in the region; they are located almost exclusively at schools, but they are also used as source of supply for nearby households.

The results, obtained during the dry season in 2006, show that the concentration of arsenic is between 0.13 and 0.27 mg l<sup>-1</sup> for all the sites studied, with the exception of three cases from a total of 24 sampled wells.

These waters are also characterized for their alkalinity, with pH values between 8.1 and 9.1, and their high temperatures, between 28 °C and 33 °C, with the exception of only one shallow well (El Ocular, 12 m). Under these pH conditions, arsenic (V) will be mainly found as arsenate, whereas arsenic (III) will be found as neutral species with a very low percentage of dissociated species (Smedley *et al.*, 2002; Katsoyiannis *et al.*, 2002). The analysis of major components shows a high content of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (concentrations ranging from 300 to 600 mg l<sup>-1</sup>) and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (concentrations ranging from 21 to 140 mg l<sup>-1</sup>). However, these concentrations are remarkably lower than those observed in the northern region of the province of La Pampa, with similar geologic characteristics (Smedley *et al.*, 2002).

In addition to these studies, the content of fluorine was also analyzed because it is usually associated with the presence of arsenic in alkaline waters with these hydrogeological characteristics and the inhabitants of the region have typical symptoms of the presence of fluorine. The contents found for fluorine vary between 6.6 and 7.0 g l<sup>-1</sup>, similar to the values observed by Smedley *et al.* (2002) in la Pampa, and slightly higher than those reported for the province of Santiago del Estero (Bundschuh *et al.*, 2004).

## References

- Bundschuh, J., Farías, B., Martín, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortés, J., Bonorino, G., Ibouy, R. (2004): Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero province. *Appl. Geochem.*, 19, 231-243.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I. (2002): Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Res.*, 36, 5141-5155.
- Kim, M.J., Nriagu, J., Haack, S. (2003): Arsenic behavior in newly drilled wells. *Chemosphere*, 52, 623-633.
- Rodríguez de Sastre, M.S., Salmoral, G., Varillas, A., Courtade, T., Aguilera, N. (1993): In: Final Report of the *Estudio Cuantitativo de Arsénico en Aguas de la Provincia de Salta*, Consejo de Investigación, Universidad Nacional de Salta.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O. (2002): Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, 17, 259-284.
- Varillas, A.E., Torres de Flores, S., Boemo, A., Kirschbaum, P. (1995): Análisis químico de arsénico en aguas. Final Report. Project No. 288/1, Consejo de Investigación, Universidad Nacional de Salta.

# **Arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la provincia del Chaco: estudio preliminar**

*Patricia S. Blanes, Carlos E. Herrera Aguad, María C. Giménez  
Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Agroindustrias, Universidad Nacional del  
Nordeste (U.N.N.E.)  
Comandante Fernández 755 (3700), Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina  
[patriciablanes@hotmail.com](mailto:patriciablanes@hotmail.com)*

## **Introducción**

La provincia del Chaco, al noreste de la República Argentina, forma parte de la llanura Chaco-Pampeana, donde amplias áreas solo disponen de agua con elevada salinidad o dureza, que limitan su utilización. A estos inconvenientes se le suma la presencia de ciertos elementos (arsénico, vanadio, flúor, selenio y otros oligoelementos) provenientes de un fenómeno de contaminación natural, que la hacen fundamentalmente tóxica para el consumo humano y del ganado o inapropiada para su utilización en riego (Giménez y col., 2000; Nicolli y col., 2001). Estos problemas adquieren gran relevancia en la provincia, donde la mayor parte de la población sólo cuenta con agua proveniente de pozos o perforaciones, debido a que la zona se encuentra desprovista de cursos superficiales permanentes y posee un clima semidesértico. Estos factores hacen del agua un bien preciado (Blanes y Giménez, 2006).

Con el objeto de lograr la caracterización fisicoquímica de las aguas subterráneas de la provincia empleadas para consumo, y delimitar geográficamente posibles zonas de acumulación de arsénico y oligoelementos asociados, se ha concretado un muestreo sistemático en la región centro-oeste del Chaco que tuvo como propósito determinar algunos parámetros que definen su calidad e investigar los fenómenos relacionados con la contaminación de arsénico y otros oligoelementos.

## **Metodología**

El área de estudio comprendió parte de la dorsal agrícola central de la provincia del Chaco, que carece de cursos fluviales actuales o de redes permanentes, actuando como cuencas de aporte subterráneo localizado y estacional durante el período de grandes lluvias (APA, 2004). Presenta dos paleomodelos superpuestos: uno eólico y otro fluvial, formados por sedimentos loésicos terciarios y cuaternarios (Popolizio, 1980). Las precipitaciones se concentran en los meses del verano (promedio anual: 976 mm). Las temperaturas son elevadas (máxima: 43,5 °C – mínima: 0 °C).

En este trabajo se estudiaron 41 pozos y perforaciones de áreas rurales y urbanas empleados tanto para consumo humano como animal. Se determinaron las variables químicas de pH, conductancia específica (CEE), sólidos disueltos totales (SDT), dureza, alcalinidad,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{As}_{(\text{tot})}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Las muestras se analizaron en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Agroindustrias, U.N.N.E. Las técnicas y procedimientos utilizados en el laboratorio fueron normalizadas bajo pautas de la AOAC (2003) y APHA, AWWA, WFF (1992).

## **Resultados y discusión**

Se han analizado los resultados correspondientes al estudio de aguas subterráneas someras (4 a 20 m) y aguas subterráneas profundas (20 a 100 m), estudiándose un total de 28 pozos en el primer caso y 13 pozos en el segundo.

Al observar en su conjunto la composición de las aguas muestreadas en el diagrama de Pipen, se constata que tanto las aguas superficiales como profundas tienen una composición del tipo sulfatadas y/o cloruradas cálcico-magnésicas. Los valores del pH regulan la concentración de carbonatos, y el pH alcanza valores de 8,3 observándose un incremento progresivo para aguas más profundas (media: 7,65, mediana: 7,7). El contenido de bicarbonato llega a los 1.932 mg l<sup>-1</sup>, manteniéndose las concentraciones medias en 622 y 641 mg l<sup>-1</sup> para pozos superficiales y profundos respectivamente.

La conductividad eléctrica (EC) varía entre 355 a 33.300 μS cm<sup>-1</sup> (media: 6.951 μS cm<sup>-1</sup>, para pozos someros y media: 17.219 μS cm<sup>-1</sup>, para pozos profundos) notándose un claro aumento del valor de este parámetro con la profundidad. Esta tendencia también se manifiesta para otros parámetros medidos: sólidos disueltos totales (SDT), dureza total y los aniones sulfatos y cloruros.

De los iones analizados, Ca es el catión dominante (contenido máximo 1.880 mg l<sup>-1</sup>) y el sulfato el anión dominante (contenido máximo 17.343 mg l<sup>-1</sup>) pero en las aguas más salinas suelen ser altos también los contenidos de cloruro (máximo 10.493 mg l<sup>-1</sup>).

La concentración media de arsénico total es de 61,5 μg l<sup>-1</sup> en un amplio rango de variación que va desde los 6 a los 250 μg l<sup>-1</sup>. De las 41 muestras tomadas, un 7,3% (3/41) mostraron concentraciones inferiores a 10 μg l<sup>-1</sup> (WHO, 2004), un 56% (23/41) entre 10 y 50 μg l<sup>-1</sup> y un 36,6% (15/41) superaron los 50 μg l<sup>-1</sup>.

Las correlaciones establecidas entre otros elementos asociados con las concentraciones de As son muy débiles (Ni<sup>2+</sup>: r = 0,19; Pb<sup>2+</sup>: r = 0,14; Cu<sup>2+</sup>: r = 0,04; Zn<sup>2+</sup>: r = 0,05; F<sup>-</sup>: r = 0,003; Fe<sup>3+</sup>: r = 0,11) con valores en general por debajo de los niveles guía. Si bien en el caso del hierro se encontraron valores máximos de 1,9 mg l<sup>-1</sup>, media: 0,66 mg l<sup>-1</sup>, no se evidencia una tendencia definida de su distribución respecto de la profundidad.

## Conclusiones

La composición química de las aguas subterráneas de la zona presenta un amplio rango de variación, pero en general son sulfatadas y/o cloruradas cálcico-magnésicas; estas características disminuyen su calidad y las vuelven inapropiadas para el consumo humano. A esto se suma el grave inconveniente de los elevados niveles de As, que en el 71% de los casos superan el valor guía para aguas de bebida (10 μg l<sup>-1</sup>) según OMS.

En general se encontraron bajas concentraciones de otros elementos (Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y F<sup>-</sup>), pero no para Fe, que en el 48% de los casos supera el valor guía.

## Referencias

- APA (2004): Zonificación de riesgo hídrico agrop., 1ra etapa: S-O de la provincia del Chaco. Libre: <http://www.chaco.gov.ar/apa/institucional/eb/zonificacion.htm>.
- Blanes, P.S y Giménez, M.C. (2006): Evaluación de los niveles de Fe y As en aguas naturales subterráneas región C-O provincia del Chaco-Argentina. *CIT* 17 (3), 3-8.
- Giménez M., M. Benítez, R. Osicka y M. Castro (2000): Determinación de arsénico total en aguas subterráneas del Depto. Cndte. Fernández (Chaco, Argentina). *CIT* 11 (2), 19-22.
- Nicolli H., Tineo A., Falcón C. y Merino M. (2001): Movilidad del arsénico y de otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la cuenca de Burruyacú, provincia de Tucumán, República Argentina. *Las Caras del Agua Subterránea*, 27-33, España.
- Popolizio E., P. Serra y G. Hortt (1980): Domo central de la provincia del Chaco con bosques y sabanas secas - Unidad 1.3.2. *C. de Geoc. Apl.:* Inv. 3(2), 39-75.

## **Arsenic and other associated trace elements in groundwater in the province of Chaco: preliminary study**

*Patricia S. Blanes, Carlos E. Herrera Aguad, María C. Giménez*  
*Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Agroindustrias, Universidad Nacional del*  
*Nordeste (U.N.N.E.)*  
*Comandante Fernández 755 (3700), Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina*  
*[patriciablanes@hotmail.com](mailto:patriciablanes@hotmail.com)*

### **Introduction**

The province of Chaco, in the northeast of the Argentine Republic, is part of the Chaco-Pampean Plain, where the only hydric resource for vast areas is high-salinity or hardness water, which limits its exploitation. In addition to this, there are certain elements (arsenic, vanadium, fluorine, selenium and other trace elements) originating from a natural contamination process that make this water mainly toxic for human and cattle consumption or inappropriate for irrigation (Giménez *et al.*, 2000; Nicolli *et al.*, 2001). These problems are particularly relevant in the province, where the majority of the population has access only to water taken from wells or drillings because this semi-desert area lacks permanent surface courses. For these reasons, water is a very valued resource (Blanes and Giménez, 2006).

In order physicochemically characterize consumption groundwater in the region, and to geographically delimit possible accumulation areas of arsenic and associated trace elements, a systematic sampling of the central-western portion of Chaco has been carried out in order to determine some parameters that define water quality and to investigate phenomena related to contamination with arsenic and other trace elements.

### **Methodology**

The study area covered part of the agricultural central spine of the province of Chaco, which lacks current pluvial courses and permanent networks, acting as localized and seasonal groundwater supply basins during the rainy period (APA, 2004). It presents two overlying paleomodels: one that is aeolian and another that is pluvial, formed by tertiary and quaternary loessic sediments (Popolizio, 1980). Precipitations are concentrated during summer months (annual average: 976 mm). Temperatures are high (maximum: 43.5 °C – minimum: 0 °C).

For this study, 41 wells and drillings from rural and urban areas used both for human and animal consumption were analyzed. Chemical variables were determined: pH, specific conductance (CEE), total dissolved solids (TDS), hardness, alkalinity,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{As}_{(\text{tot})}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ . Samples were analyzed at the Analytic Chemistry laboratory of the School of Agricultural Industries of the UNNE. The techniques and procedures used in the laboratory were standardized under guidelines from the AOAC (2003) and APHA, AWWA, WFF (1992).

### **Results and discussion**

The results corresponding to the study of shallow (4 to 20 m) and deep (20 to 100 m) groundwater from a total of 28 wells and 13 wells, respectively, have been analyzed.

When observing the composition of sampled waters as a whole in Pipen's diagram, it can be seen that the composition of both surface and deep waters contains

calcium-magnesium sulfates and/or chlorides. pH controls the concentration of carbonates, and it progressively increases with depth until reaching values of 8.3 (mean: 7.65, median: 7.7). The content of bicarbonate reaches  $1,932 \text{ mg l}^{-1}$ , with mean concentrations between 662 and  $641 \text{ mg l}^{-1}$  for shallow and deep wells, respectively.

Electric conductivity (EC) varies between 335 and  $33,300 \mu\text{S cm}^{-1}$  (mean:  $6,951 \mu\text{S cm}^{-1}$  for shallow wells and  $17,219 \mu\text{S cm}^{-1}$  for deep wells) with a clear increase with depth. This trend is also evident for other parameters measured: total dissolved solids (TDS), total hardness, and sulfate and chloride anions.

Among the analyzed ions, the dominant cation is calcium (maximum content of  $1,880 \text{ mg l}^{-1}$ ) and the dominant anion is the sulfate ion (maximum content of  $17,343 \text{ mg l}^{-1}$ ), but in more saline waters chloride contents are also usually high (maximum of  $10,493 \text{ mg l}^{-1}$ ).

The average concentration of total arsenic is  $61.5 \mu\text{g l}^{-1}$  in a wide interval ranging from 6 to  $250 \mu\text{g l}^{-1}$ . From the 41 samples taken, 7.3% (3/41) had concentrations below  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  (WHO, 2004), 56% (23/41) between 10 and  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  and 36.6% (15/41) above  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ .

The correlations found with other elements associated to As concentrations are very weak ( $\text{Ni}^{2+}$ :  $r = 0.19$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ :  $r = 0.14$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ :  $r = 0.04$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ :  $r = 0.05$ ;  $\text{F}^-$ :  $r = 0.003$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ :  $r = 0.11$ ) with values generally below guidance levels. Even though in the case of iron maximum values of  $1.9 \text{ mg l}^{-1}$ , mean:  $0.66 \text{ mg l}^{-1}$  were found, there is no evidence of a clear trend of its distribution as regards depth.

## Conclusions

The chemical composition of groundwater in the area presents a wide range of variation, but in general it contains calcium-magnesium sulfates and/or chlorides. These characteristics reduce water quality and make it inadequate for human consumption. In addition to this, there have high levels of As, which in 71% of the cases are above guidance values for drinking waters ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) set forth by the WHO.

In general, low concentrations of other associated elements ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{F}^-$ ) were found, but not for Fe, which in 48% of the cases is above the guidance value.

## References

- APA (2004): Zonificación de riesgo hídrico agrop., 1ra etapa: S-O de la provincia del Chaco. Free: <http://www.chaco.gov.ar/apa/institucional/eb/zonificacion.htm>.
- Blanes, P.S and Giménez, M.C. (2006): Evaluación de los niveles de Fe y As en aguas naturales subterráneas región C-O provincia del Chaco-Argentina. *CIT* 17 (3), 3-8.
- Giménez M., M. Benítez, R. Osicka and M. Castro (2000): Determinación de arsénico total en aguas subterráneas del Depto. Cndte. Fernández (Chaco, Argentina). *CIT* 11 (2), 19-22.
- Nicolli H., Tineo A., Falcón C. and Merino M. (2001): Movilidad del arsénico y de otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la cuenca de Burreyacu, provincia de Tucumán, República Argentina. *Las Caras del Agua Subterránea*, 27-33, Spain.
- Popolizio E., P. Serra and G. Hortt (1980): Domo central de la provincia del Chaco con bosques y sabanas secas - Unidad 1.3.2. *C. de Geoc. Apl.: Inv.* 3(2), 39-75.

## **Desenvolvimento de metodologias para a especiação de arsênio inorgânico em amostras líquidas e sólidas em áreas de mineração de ouro no Brasil**

*Virginia S.T. Ciminelli*

*NovasS – Inovação e Serviços, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,*

*UFMG*

*[ciminelli@demet.ufmg.br](mailto:ciminelli@demet.ufmg.br)*

As principais anomalias de arsênio no Brasil estão associadas às atividades de mineração de ouro, no estado de Minas Gerais, que remontam ao século 18, quando se iniciou a corrida do ouro na região de Ouro Preto, Minas Gerais. Estes depósitos de ouro contêm proporções variadas de sulfetos auríferos, dentre os quais se destacam a arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e a pirrotita ( $\text{FeS}_{1-x}$ ) (Borba et al., 2000). A presença de arsênio solúvel em áreas de mineração está primariamente associada a um processo de oxidação de sulfetos, com o agravante da solubilidade do arsênio ocorrer em uma extensa faixa de pH. A oxidação é favorecida na exposição dos minerais na lavra, e também em áreas de disposição de rejeitos e estéril. Além destas fontes, alguns processos metalúrgicos levam à solubilização do arsênio, gerando assim um efluente aquoso que deverá ser tratado. Portanto, de forma secundária, pode ocorrer a remobilização do arsênio a partir de resíduos produzidos no processo de beneficiamento de minérios ou no tratamento de efluentes (Ciminelli, 2006). A especiação constitui-se em um parâmetro essencial na avaliação do transporte e impacto das espécies arsenicais bem como para garantir a eficácia dos processos de tratamento dos efluentes gerados. Na faixa de pH de 2 a 9, prevalecem as formas aniônicas do arsênio pentavalente,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , e a forma neutra da espécie trivalente,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , sendo esta última a mais tóxica e aquela que apresenta maior mobilidade. As formas orgânicas são relativamente menos frequentes e menos tóxicas (Smedley e Kinniburgh, 2002).

O presente trabalho aborda o desenvolvimento de métodos experimentais para a determinação da concentração, natureza e distribuição de As inorgânico em amostras líquidas e sólidas em área de mineração de ouro. O primeiro exemplo visa à especiação de arsênio inorgânico em meio aquoso. Uma etapa essencial para uma eficiente identificação das espécies arsenicais em meio aquoso envolve a coleta e preservação da amostra, que deve manter sua composição original bem como o estado de oxidação dos compostos de arsênio. A separação das espécies de As(III) e As(V) através da técnica de extração em fase sólida (SPE – *solid phase extraction*) foi investigada. Os desempenhos de um novo sistema desenvolvido para a remoção de As(III) usando uma resina tiólica quelante, Amberlite GT-73, e de um produto comercial (cartucho LC-SAX) específico para a remoção de As(V) foram comparados. Tanto o cartucho LC-SAX como o Amberlite GT73 mostraram-se eficientes na especiação de arsênio inorgânico, restando as espécies As(V) e As(III), respectivamente, em meio ácido (pH acima de 2,1 para LC-SAX), a uma vazão de até  $5,0 \text{ ml min}^{-1}$ . A presença de íons competidores (dentro da faixa de concentrações avaliadas) não alterou a imobilização das espécies pela resina Amberlite GT73 ou pelos cartuchos LC-SAX, neste último para concentrações de sulfato inferiores a  $250 \text{ mg l}^{-1}$  (Duarte, 2006).

O segundo exemplo descreve um estudo detalhado sobre a especiação do arsênio em lamas arsenicais geradas pelos processos *high-lime* e *ferridrita*. Um protocolo de extração sequencial em 7 estágios em combinação com análises instrumentais (DRX,

MEV/EDS, RAMAN, XANES) permitiu a identificação da distribuição do arsênio nos diferentes constituintes das lamias, seu número de oxidação e composto formado. O arsênio, na forma pentavalente, mostrou-se principalmente associado ao ferro, como arsenatos amorfos (60% de  $As_{total}$ ) ou fortemente adsorvido (17% a 38% do  $As_{total}$ ). Essa variação na composição reflete o efeito do tempo de disposição sobre as amostras mais antigas e sugere que, juntamente com a dissolução de gesso, importante quantidade de As foi solubilizada, mas parcialmente adsorvida nas fases amorfas contendo ferro. Evidências indiretas apontam para a presença de arsenatos de cálcio (Pantuzzo *et al.*, 2006).

O último exemplo aborda a estabilidade de As(III) e As(V) adsorvidos em latossolo utilizados na estrutura de contenção de barragens de rejeito. Ênfase foi dada à quantificação da mobilidade relativa do As – aqui avaliada pela quantidade lixiviada das amostras – sob diferentes condições experimentais bem como em amostras de latossolo e de seus principais constituintes, goethita e gibbsita. A dessorção mostrou-se muito dependente do estado de oxidação do As, da natureza dos adsorventes e da solução lixiviante. Enquanto somente 1-2% max. de As(V) foi liberado das amostras estudadas, a lixiviação de A(III) atingiu 32%, os maiores valores em soluções contendo íons sulfato. O latossolo e a goethita mostraram-se superiores à gibbsita com respeito à imobilização do arsênio.

### Referencias

- Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Rawlins, B.G., Matschullat J. (2000): Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais State, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 20, p. 554-557.
- Ciminelli, V.S.T., Salum, M.J.G., Rubio, J., Peres, A.E.C. (2006): Água e mineração. Organizado por Aldo da Cunha Rebouças, Benedito Braga e José Galizia Tundisi, Águas Doces no Brasil, 3ª. ed, São Paulo, Escrituras Editora e Distribuidora de Livros Ltda., p. 433-458.
- Duarte, G. (2006): Especificação de arsênio inorgânico em meio aquoso através da imobilização de As(III) e As(V) em diferentes sistemas de extração em fase sólida. Dissertação de mestrado, Curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas.
- Ladeira, A.C.Q., Ciminelli, V.S.T. (2004): Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, 38, p. 2087-2094.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. (2002): A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, p. 517-568.
- Pantuzzo, F., Ciminelli, V.S.T. (2006): Especificação de arsênio em lamias arsenicais. (A ser publicado).

## Development of methodologies for inorganic arsenic speciation in liquid and solid samples in gold mining areas in Brazil

Virginia S.T. Ciminelli

NovasS – Inovação e Serviços, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,  
UFMG

[ciminelli@demet.ufmg.br](mailto:ciminelli@demet.ufmg.br)

The main anomalies of arsenic in Brazil are associated to gold mining activities, in the state of Minas Gerais, and date back to the 18<sup>th</sup> century, when the gold fever began in the Ouro Preto (black gold) region in Minas Gerais. These gold deposits contain different proportions of gold sulfates, among them arsenopyrite (FeAsS), pyrite ((FeS<sub>2</sub>) and pyrrhotite (FeS<sub>1-x</sub>) (Borba *et al.*, 2000). The presence of soluble arsenic in mining areas is primarily associated to the oxidation process of sulfates, with the added problem that arsenic is soluble in a wide range of pH. Oxidation is favored by the exposure of the minerals when working the mineral deposit, as well as in areas of sterile and wastes disposal. In addition to these sources, some metallurgic processes increase the solubility of arsenic, thus creating an aqueous effluent that needs to be treated. Therefore, arsenic removal from wastes produced during the mineral exploitation process or during the treatment of effluents can also occur (Ciminelli, 2006). Speciation is an essential parameter to assess the transportation and impact of arsenical species as well as to ensure the efficacy of the treatment processes of the effluents produced. In the range of pH between 2 and 9, there is a prevalence of anionic forms of pentavalent arsenic, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and the neutral form of the trivalent species, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, this latter being the most toxic species and the one that presents the greatest mobility. The organic forms are relatively less frequent and less toxic (Smedley and Kinniburgh, 2002).

This paper presents the development of experimental methods for the determination of the concentration, nature and distribution of inorganic As in liquid and solid samples in an area of gold mining activities. The first example considers the speciation of inorganic arsenic in aqueous media. An essential stage for the efficient identification of arsenical species in aqueous media includes the collection and preservation of samples, which should keep their original composition as well as the oxidation state of the arsenic compounds in it. The separation of the species As(III) and As(V) by the technique of solid phase extraction (SPE) was considered. The performance of a new system developed for removing As(III) using a chelating thiol resin, Amberlite GT-73, and of a commercially available product (LC-SAX cartridge) specific for removing As(V) were compared. Both the LC-SAX cartridge and the Amberlite GT73 were efficient in the speciation of inorganic arsenic, retaining the species As(V) and As(III), respectively, in acid media (pH above 2.1 for LC-SAX) and a variation of up to 5.0 ml min<sup>-1</sup>. The presence of competing ions (within the assessed concentration ranges) did not alter the immobilization of the species by the Amberlite GT73 resin or by the LC-SAX cartridges, this latter with sulfate concentrations below 250 mg l<sup>-1</sup> (Duarte, 2006).

The second example describes a detailed study about arsenic speciation in arsenical sludge generated by *high-lime* and *ferrhydrite* processes. A sequential extraction protocol in 7 stages in combination with instrumental analyses (DRX, MEV/EDS, RAMAN, XANES) allowed the identification of arsenic distribution in the

different components of the sludges, its oxidation number, and the compound formed. Arsenic, in its pentavalent form, was mainly associated to iron, as amorphous arsenates (60% of  $As_{total}$ ), or strongly adsorbed (17% to 38% of  $As_{total}$ ). This variation in composition reflects the effect of time of disposal on the oldest samples and suggests that, together with the dissolution of gypsum, an important amount of As was solubilized but partially adsorbed in amorphous phases containing iron. Indirect evidence points to the presence of calcium arsenates (Pantuzzo *et al.*, 2006).

The last example considers the stability of As(III) and As(V) adsorbed in latosol used in the contention structure of wastes deposits. Emphasis was placed on the quantification of As relative mobility – assessed here by the lixiviated amount in samples – for the different experimental conditions as well as in latosol samples and its major constituents, goethite and gibbsite. Desorption was very dependent on the oxidation state of as, the nature of adsorbents, and the lixiviating solution. Whereas only a maximum of 1-2% of As(V) was released from the samples studied, the lixiviation of As(III) reached 32%, the highest values in solutions containing sulfate ions. Latosol and goethite performed better than gibbsite as regards arsenic immobilization.

## References

- Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Rawlins, B.G., Matschullat J. (2000): Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais State, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 20, p. 554-557.
- Ciminelli, V.S.T., Salum, M.J.G., Rubio, J., Peres, A.E.C. (2006): Água e mineração. Organized by Aldo da Cunha Rebouças, Benedito Braga e José Galizia Tundisi, Águas Doces no Brasil, 3<sup>a</sup>. ed, São Paulo, Escrituras Editora e Distribuidora de Livros Ltda., p. 433-458.
- Duarte, G. (2006): Especificação de arsênio inorgânico em meio aquoso através da imobilização de As(III) e As(V) em diferentes sistemas de extração em fase sólida. Master dissertation, Post-Grade Course in Metallurgic and Mines Engineering.
- Ladeira, A.C.Q., Ciminelli, V.S.T. (2004): Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, 38, p. 2087-2094.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. (2002): A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, p. 517-568.
- Pantuzzo, F., Ciminelli, V.S.T. (2006): Especificação de arsênio em lamas arsenicais. (To be published).

## **Arsénico: evaluación, contaminación, especiación; su incidencia ambiental en la cuenca del Altiplano Boliviano y la ciudad de Oruro**

Jorge Quintanilla<sup>1</sup>, Oswaldo Ramos<sup>1</sup>, Hugo Medina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz-Bolivia*

<sup>2</sup>*Instituto Nacional de Salud Ocupacional (INSO-SNS), La Paz, Bolivia  
[ceedi77@gmail.com](mailto:ceedi77@gmail.com)*

Se realizaron varios trabajos en el Altiplano boliviano basados principalmente en la determinación de los parámetros fisicoquímicos de aguas superficiales (estado y calidad), fuentes de contaminación natural y antrópica. Fundamentalmente, en este trabajo se presenta la evaluación de la distribución y su modelación geoquímica para determinar la naturaleza primaria y la especiación teórica del arsénico como contaminante natural.

Estudios en aguas superficiales determinaron las fuentes naturales y antropogénicas como medios para el aporte significativo de As. Los estudios del Plan Piloto Oruro (PPO, 1997), en la cuenca de los lagos Poopó y Uru Uru, han permitido establecer el origen de la contaminación natural de los metales pesados, concluyendo que el 85% del arsénico transportado por el agua superficial al lago Poopó tiene origen natural, debido al intemperismo de vulcanitas del Mioceno en la cuenca colectora del río Mauri y de vulcanitas del Mioceno tardío/Plioceno en la meseta de Los Frailes, en las cuencas colectoras de los ríos Sevaruyo y Márquez. La contribución de arsénico debida a las minas y al procesamiento de minerales es poco significativa.

Otros estudios en la misma cuenca, realizados por la Universidad Mayor de San Andrés, indican que las aguas superficiales con y sin actividad minera tienen, en su mayoría, concentraciones de arsénico por encima de los límites permisibles para cualquier consumo ( $50 \mu\text{g l}^{-1}$ ), y pueden utilizarse para riego con restricciones, según la Ley de Medio Ambiente de Bolivia N° 1333. Existen algunas excepciones, como la del río Huaya Pajchi (vertiente Huari), que muestra valores por debajo de los límites permisibles para cualquier uso.

En general, en el altiplano boliviano, las aguas subterráneas de las cuencas del lago Poopó y Uru Uru (PPO, 1997) y del salar de Uyuni (Dames y Moore Norge, 2000) presentan poca evidencia de contaminación relacionada con la actividad minera. Sin embargo, a escala local, las concentraciones de antimonio, arsénico y cadmio son mucho más elevadas en los sitios impactados que en los sitios de referencia.

Para esta evaluación, se utilizaron datos de trabajos anteriores (Quintanilla, 1992) que permitieron realizar la modelización usando el modelo geoquímico CHIMERE (Coudrain-Ribstein y Jamet, 1988), con lo cual se determinaron las especies secundarias derivadas del arsénico y sus concentraciones en el equilibrio. Los resultados muestran la predominancia de cinco especies secundarias “mayoritarias” en condiciones reales de pH, presión atmosférica y temperatura, cuya distribución es:  $\text{AsO}_4^{3-}$  (32%),  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (22%),  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (16,5%),  $\text{As}_2\text{O}_5$  (especie resultante de la simulación (especiación) que está generalmente bajo la forma de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) (17%),  $\text{H}_3\text{AsO}_4^-$  (6%) y otros (6,5%) (Martínez, 1996).

Además, se cuantificó su incidencia y riesgo ambiental y humano en la ciudad de Oruro a través del control toxicológico, efectuándose análisis del polvo del aire cercano a las fundiciones de Vinto y Perú, metalúrgicas que producen Sn, Sb, Pb y As.

La población trabajadora de estas empresas es de aproximadamente 900 personas. En 1993, de 201 trabajadores sometidos al control toxicológico de arsénico en orina, el 32% presentó niveles anormales de arsénico; en 1994, de 120 trabajadores controlados, el 28,5% presentó niveles anormales y, a fines del mismo año y como seguimiento preventivo, fueron sometidos al control 199 trabajadores, de los cuales el 63,3% presentó índices por encima de los máximos permisibles para indicadores biológicos, (Medina, 1994).

Con el objeto de compatibilizar los valores de arsénico en orina con muestras de arsénico en aire de diferentes puestos de trabajo de las áreas de hornos, se determinó, que el 50% de las evaluaciones de higiene industrial mostraban índices por encima de los máximos permisibles establecidos por la Conferencia de Higienistas Americanos (Medina, 1994).

En resumen, se puede decir que la Cuenca del Lago Poopó y el área de la ciudad de Oruro son afectados por arsénico en diferentes ambientes, como atmósfera (polvo en aire), suelos (p. ej., área de Oruro donde se observaron efectos tóxicos en la población), aguas superficiales afectadas por As de origen natural (0,01-2,46 mg l<sup>-1</sup>) donde no hay actividad antrópica y por actividades mineras (0,60-11,14 mg l<sup>-1</sup>) y sus pasivos ambientales. Los estudios realizados hasta el momento son puntuales y unidisciplinarios, y no permiten una evaluación social del impacto por arsénico; en consecuencia, se desconoce el número de personas expuestas a los efectos del arsénico. Por ello, se recomienda efectuar estudios integrales (multidisciplinarios e interdisciplinarios).

## Referencias

- Coudrain-Ribstein, A. Jamet, P. (1988): Le modele geochimique CHIMERE. Principles et notice d'emploi. Raport CIG/EMP, LHM/RD/88/35, 24 pp.
- Dames y Moore Norge (2000): Estudio hidrogeológico de la mina San José y de los acuíferos que suministran agua a la ciudad de Oruro, subproyecto N° 7, PMAIM, COMIBOL, Informe Final, La Paz, Bolivia.
- Martínez, J. (1996): Utilización de modelos químicos aplicables a sistemas hídricos de la cuenca endorreica del altiplano boliviano. Tesis de licenciatura en Ciencias Químicas, La Paz, Bolivia, 180 pp.
- Medina H. et al. (1994): Informe sobre seguimiento de acciones preventivas de salud ocupacional de la empresa metalúrgica Vinto (Oruro), Secretaria Nacional de Salud, Instituto Nacional de Salud Ocupacional, La Paz, 27 pp.
- Proyecto Piloto Oruro (1997): Informe final: Findings, recommendations and the environmental management plan, R-BO-E-9.45-9706-PPO9701.
- Quintanilla, J. et al. (1992): Arsénico, evaluación, contaminación, especiación y su incidencia en el impacto ambiental de la cuenca endorreica del altiplano boliviano y la ciudad de Oruro, La Paz, Bolivia.

## **Arsenic: Assessment, contamination, speciation; its environmental incidence on the basin of the Bolivian Altiplano and the city of Oruro**

*Jorge Quintanilla<sup>1</sup>, Oswaldo Ramos<sup>1</sup>, Hugo Medina<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz-Bolivia*

*<sup>2</sup>Instituto Nacional de Salud Ocupacional (INSO-SNS), La Paz, Bolivia  
[ceedi77@gmail.com](mailto:ceedi77@gmail.com)*

Several activities were carried out at the Bolivian Altiplano mainly based on the determination of the physicochemical parameters of surface waters (state and quality) and sources of natural and anthropic contamination. The main purpose of this paper is presenting the assessment of the distribution and its geochemical modeling to determine the primary nature and the theoretical speciation of arsenic as a natural contaminant.

Studies in surface waters determined natural and anthropogenic sources as media for the significant contribution of As. Studies within the Oruro Pilot Plan (PPO, 1997) in the basin of lakes Poopó and Uru Uru, have allowed establishing the origin of natural contamination by heavy metals, concluding that 85% of the arsenic transported by surface waters to Lake Poopó is of natural origin. It comes from the weathering of vulcanites from the Miocene in the catchment area of the Mauri River and from late Miocene/Pliocene vulcanites from the plateau Los Frailes, in the catchment area of rivers Sevaruyo and Márquez. The contribution of arsenic from mines and mineral processing is of lesser significance.

Other studies in the same basin, carried out by the Mayor de San Andrés University, indicate that most surface waters with and without mining activities have arsenic concentrations above the permissible maximum limits for any kind of consumption ( $50 \mu\text{g l}^{-1}$ ), and may be used with restrictions for irrigation, in accordance with Bolivian Environmental Law No. 1333. There are some exceptions, such as the Huaya Pajchi River (Huari stream), that have values below the permissible maximum limits for any use.

In general, in the Bolivian Altiplano, ground waters from the basins of lakes Poopó and Uru Uru (PPO, 1997) and from Uyuni salt flat (Dames and Moore Norge, 2000) present little evidence of mining-related contamination. However, at a local scale, antimony, arsenic and cadmium concentrations are much higher at the sites affected by these activities than at the reference sites.

For this assessment, data from previous studies were used (Quintanilla, 1992). These data allowed using the CHIMERE (Coudrain-Ribstein and Jamet, 1988) geochemical model to determine secondary species derived from arsenic and equilibrium concentrations. The results show a prevalence of five “major” secondary species under real conditions of pH, atmospheric pressure and temperature, and their distribution is:  $\text{AsO}_4^{3-}$  (32%),  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (22%),  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (16.5%),  $\text{As}_2\text{O}_5$  (species resulting from the simulation (speciation) that is usually found as  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) (17%),  $\text{H}_3\text{AsO}_4^-$  (6%), and others (6.5%) (Martínez, 1996).

Their incidence and risk for the environment and humans was also quantified in the city of Oruro through a toxicological control by analyzing dust in the air near the foundries Vinto and Perú, metal working sites that produce Sn, Sb, Pb and As. The working population of these companies is approximately 900 people. In 1993, from 201 workers tested for arsenic by a toxicological analysis of urine, 32% presented abnormal

levels of arsenic; in 1994, from 120 workers tested, 28.5% presented abnormal levels; and, by the end of that same year and as a preventive follow-up, 199 workers were tested and a 63% presented indexes above the maximum permissible limits for biological indicators (Medina, 1994).

In order to ensure compatibility of the arsenic values from the urine tests with samples of arsenic in air at different working sites in the furnace areas, it was established that 50% of the industrial hygiene evaluations showed indexes above the maximum permissible limits set forth by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Medina, 1994).

In brief, it can be said that the basin of Lake Poopó and the area of the city of Oruro are affected by arsenic in different environments, such as the atmosphere (dust in the air), soils (e.g., Oruro area, where toxic effects were observed in the population), surface waters affected by As of natural origin (0.01-2.46 mg l<sup>-1</sup>) where there is no anthropic activity and by As from mining activities (0.60-11.14 mg l<sup>-1</sup>) and their environmental liabilities. The studies performed so far are punctual and unidisciplinary, and do not allow a social assessment of the impact of arsenic; as a consequence, the number of people exposed to the effects of arsenic is yet unknown. Therefore, the development of integral studies (multidisciplinary and interdisciplinary) is recommended.

## References

- Coudrain-Ribstein, A. Jamet, P. (1988): Le modele geochimique CHIMERE. Principes et notice d'emploi. Raport CIG/EMP, LHM/RD/88/35, 24 pp.
- Dames and Moore Norge (2000): Estudio hidrogeológico de la mina San José y de los acuíferos que suministran agua a la ciudad de Oruro, subproyecto N° 7, PMAIM, COMIBOL, Final Report, La Paz, Bolivia.
- Martínez, J. (1996): Utilización de modelos químicos aplicables a sistemas hídricos de la cuenca endorreica del altiplano boliviano. Bachelor's Thesis in Chemical Sciences, La Paz, Bolivia, 180 pp.
- Medina H. *et al.* (1994): Informe sobre seguimiento de acciones preventivas de salud ocupacional de la empresa metalúrgica Vinto (Oruro), Secretaria Nacional de Salud, Instituto Nacional de Salud Ocupacional, La Paz, 27 pp.
- Proyecto Piloto Oruro (1997): Final Report: Findings, recommendations and the environmental management plan, R-BO-E-9.45-9706-PPO9701.
- Quintanilla, J. *et al.* (1992): Arsénico, evaluación, contaminación, especiación y su incidencia en el impacto ambiental de la cuenca endorreica del altiplano boliviano y la ciudad de Oruro, La Paz, Bolivia.

## Arsénico en sedimentos y organismos en la Bahía de Manzanillo, Cuba

Amat, D., Pierra, A., Casals, I.

Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa, Las Coloradas s/n, Moa, Holguín, Cuba  
[damat@ismm.edu.cu](mailto:damat@ismm.edu.cu)

En el presente trabajo se evalúan los niveles de contaminación por arsénico en sedimentos, ostiones y camarones en el tramo costero de la Bahía de Manzanillo, Cuba, comprendido desde el estero del río Felipe hasta el río Guá.

Se colectaron muestras de sedimentos de fondo y organismos en siete estaciones de muestreo. Para la determinación de los contenidos de arsénico se desarrolló el método de espectrofotometría de absorción atómica (EAA) con generación de hidruros y atomización en celda de cuarzo.

El área de estudio pertenece a la plataforma insular, rica por su diversidad biológica y de importancia económica por las especies existentes. El crecimiento de la actividad industrial y desarrollo urbano en la zona costera en los alrededores de la ciudad de Manzanillo en los últimos 20 años ha provocado un incremento paulatino de los niveles de fondo de metales pesados en el ecosistema marino (Perigó y col. (1983), Ginarte y col. (2000)), aunque no existían referencias del comportamiento del arsénico.

En la ciudad de Manzanillo, se encuentra en explotación la única fábrica de acumuladores de plomo del país. Para la fabricación de los acumuladores se utilizan como materia prima plomo puro, antimonio, arsénico, ácido sulfúrico, caucho, polietileno y acumuladores de desecho. Debido a esto también se determinaron los contenidos de Pb en sedimentos utilizando EAA con nebulización a la llama.

En la zona investigada fueron situadas siete estaciones de muestreo, distribuidas buscando la representatividad zonal de los distintos geosistemas y de las distintas situaciones de influencia antropogénica. En las mismas se colectaron muestras de sedimentos de fondo y organismos. En la parte noroeste de la fábrica, descargando al río Yara, se ubican tres cañadas que en tiempos de lluvias sirven de cauces al drenaje superficial. Con el fin de conocer la evolución histórica de estos contaminantes, se tomaron además 3 muestras de sedimentos (una en cada cañada) y dos muestras patrones en puntos alejados de la influencia de la fuente contaminante.

Las muestras de sedimentos de fondo fueron colectadas mediante el empleo de buceo autónomo, empleándose un tubo muestreador plástico. Las muestras tomadas en los primeros 5 cm de profundidad fueron envasadas en bolsas de PVC y almacenadas en refrigeración según metodología de Casas Sabata (2001).

Con el objetivo de determinar el contenido de arsénico en organismos reportados como bioindicadores de la contaminación, se valoró hacer una toma de muestras del zoomegabentos que incluyera al menos 10 organismos en cada estación para garantizar la representatividad. Se escogió el ostión de mangle (*Crassostrea rhizophora*), especie filtradora muy abundante en la zona. Los ejemplares se colectaron manualmente en cinco de las estaciones; los mismos fueron abiertos con una espátula de material plástico y las partes blandas se almacenaron en bolsas de PVC que fueron sometidas a un proceso de congelación profunda.

Dada su importancia comercial, fue seleccionada también la especie de camarón blanco (*Penaeus schmitti*), la cual se pudo colectar en 4 de las estaciones mediante una red de pesca, haciendo múltiples lances hasta colectar el número adecuado de ejemplares que conformaron cuatro muestras de esta especie formadas por 10

organismos como mínimo, los cuales fueron descabezados, desvenados y conservados acorde a la metodología de la FAO (1975).

Los resultados obtenidos para los organismos muestran contenidos de arsénico por debajo del límite de detección de la técnica empleada. En el caso de los sedimentos, las muestras del río Yara presentaron como promedio un valor de  $20 \mu\text{g g}^{-1}$ , el doble del contenido de As que en las muestras patrón. Se determinó además para el As en los sedimentos marinos el Índice de Geoacumulación, según la metodología establecida por Forstner (1979) para la evaluación cuantitativa de la contaminación en sedimentos acuáticos por metales pesados. Los resultados obtenidos muestran que en la zona existen elevados índices de contenidos de arsénico. Se obtuvo un contenido promedio de  $28,3 \mu\text{g g}^{-1}$ . En particular se obtuvieron valores elevados en las estaciones 1, 2, 6 y 7, que coinciden con las desembocaduras de los ríos Felipe, Yara y la zona cercana a la desembocadura del río Guá. Los valores obtenidos fueron de 35, 22,5, 25 y  $85 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

Se determinaron además los contenidos de plomo en sedimentos. El contenido promedio hallado es de  $16,76 \mu\text{g g}^{-1}$ , muy superior al reportado por el estudio realizado en esta misma zona en 1979 ( $1,18 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y también con respecto al de 1985 ( $12,6 \mu\text{g g}^{-1}$ ), lo que indica un efecto acumulativo de este metal en el medio marino.

El trabajo incluye recomendaciones que conllevaron a un cambio tecnológico en la producción de acumuladores y sugirió la puesta en práctica de un plan de monitoreo sistemático en la zona costera que incluyera otros metales pesados, así como la realización de un estudio más profundo con la participación de un equipo de investigadores multidisciplinario que abarque el medio físico y el socio económico.

## Referencias

- Casas Sabata, J.M., (2001): Contaminación por metales pesados. Cataluña. 278 pp.
- FAO (1975): Manual of methods in aquatic environment research. Part 1. Methods for detection, measurement and monitoring of water pollution. En: *FAO Fish. Tech. Pap.* (Londres) 137: 238-244.
- Forstner, U., G. Wittman (1979): Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin, Cap. 6, 324 - 359.
- Ginarte, Z. (2000): Estudio de la contaminación por metales pesados en el entorno de la fábrica de acumuladores de Manzanillo, CITMA, Granma.
- Perigó, E. et al. (1983): Panorama actual de contaminación en zonas de importancia pesquera en la plataforma cubana. *Mar y Pesca* (Habana). 25:24-28.

## **Arsenic in sediments and organisms at Bahía de Manzanillo, Cuba**

*Amat, D., Pierra, A., Casals, I.*

*Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa, Las Coloradas s/n, Moa, Holguín, Cuba  
[damat@ismm.edu.cu](mailto:damat@ismm.edu.cu)*

In this work, arsenic contamination levels in sediments, Portuguese oysters and shrimps from the coast of Bahía de Manzanillo, Cuba, running from the estuary of the Felipe River to the River Guá, are assessed.

Samples of organisms and bottom sediments were collected at seven sampling stations. For the determination of arsenic contents, the method used was atomic absorption spectrophotometry (AAS) with vapor generation and atomization in a quartz cell.

The study area belongs to the insular platform, has rich biological diversity and is economically important due to the species found in it. The growth of industrial activity and the urban development in the coastal area around the city of Manzanillo during the last 20 years have caused a gradual increase in the background levels of heavy metals in the marine ecosystem (Perigó *et al.* (1983), Ginarte *et al.* (2000)), although there were no references to the behavior of arsenic.

The only lead-acid batteries factory in the country is found in the city of Manzanillo. The raw materials for manufacturing these lead-acid batteries are pure lead, antimony, arsenic, sulfuric acid, rubber, polyethylene, and waste accumulators. Therefore, Pb contents in sediments were also determined by means of flame misting AAS.

Seven sampling stations were located in the area under study, distributed so as to be representative of the different geosystems and the different situations of anthropogenic influence. Organisms and bottom sediments were collected at each of these stations. To the north-east of the factory, and discharging to the Yara River, there are three gulches that in the rainy season act as surface drainage channels. In order to determine the historic evolution of these contaminants, three sediment samples (one from each gulch) and two pattern samples at distant points from the influence of the contaminating source were also taken.

Bottom sediment samples were collected by means of scuba-diving with a plastic sampling tube. Samples taken from the first 5 cm in depth were packed in PVC bags and stored and refrigerated in accordance with Casas Sabata methodology (2001).

In order to determine the contents of arsenic in organisms reported as contamination bioindicators, it was decided to take samples from zoomacro-benthos including at least 10 organisms at each station so as to ensure representativeness. Mangrove oyster (*Crassostrea rhizophora*) was selected because this is a filtering species that is abundant in the area. Samples were manually collected at five stations; they were opened with a plastic spatula and the soft tissue was stored in PVC bags that were in turn subjected to a deep freezing process.

Given its commercial significance, the white shrimp species (*Penaeus schmitti*) was also selected; it was collected at 4 stations by means of a fishing net thrown several times until the necessary number of specimens was collected. Each sample consisted of at least 10 organisms, which were beheaded, deveined, and preserved in accordance with the methodology followed by the FAO (1975).

The results obtained for organisms show arsenic contents below the detection

threshold of the technique used. In the case of sediments, the samples from the Yara River presented an average value of  $20 \mu\text{g g}^{-1}$ , which is the double of As content in master samples. Additionally, the geoaccumulation index was determined for As in marine sediments following the methodology described by Forstner (1979) to quantitatively assess heavy-metal contamination of aquatic sediments. The results obtained show that there are in the area high arsenic content indexes. An average content of  $28.3 \mu\text{g g}^{-1}$  was obtained. In particular, high values were obtained for stations 1, 2, 6, and 7, which correspond to the mouths of the rivers Felipe and Yara and the area near the mouth of the Guá River. The values obtained were of 35, 22.5, 25 and  $85 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectively.

Lead contents were also determined in sediments. The average content found is  $16.76 \mu\text{g g}^{-1}$ , well above the value reported by a study carried out in that same area in 1979 ( $1.18 \mu\text{g g}^{-1}$ ) and another study from 1985 ( $12.6 \mu\text{g g}^{-1}$ ), which indicates that there is a cumulative effect of this metal in the marine media.

This work includes recommendations that led to a technological change in the production of batteries and suggested the implementation of a systematic monitoring plan in the coastal area including other heavy metals, as well as the development of an in-depth study with the participation of a multidisciplinary team of researchers covering physical and socio-economic aspects.

## References

- Casas Sabata, J.M., (2001): Contaminación por metales pesados. Cataluña. 278 pp.
- FAO (1975): Manual of methods in aquatic environment research. Part 1. Methods for detection, measurement and monitoring of water pollution. In: *FAO Fish. Tech. Pap.* (London) 137: 238-244.
- Forstner, U., G. Wittman (1979): Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin, Chap. 6, 324 - 359.
- Ginarte, Z. (2000): Estudio de la contaminación por metales pesados en el entorno de la fábrica de acumuladores de Manzanillo, CITMA, Granma.
- Perigó, E. et al. (1983): Panorama actual de contaminación en zonas de importancia pesquera en la plataforma cubana. *Mar y Pesca* (Habana). 25:24-28.

## **Distribución y cuantificación de arsénico en aire, agua y suelo. Estudio de caso: Chile**

*Ana María Sancha*

*División de Recursos Hídricos y Medio Ambiente, Departamento de Ingeniería Civil,  
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile  
[amsancha@ing.uchile.cl](mailto:amsancha@ing.uchile.cl)*

La ocurrencia de arsénico (As) en Chile, principalmente en la zona norte del país, es un hecho ampliamente conocido dadas las características geológicas de los suelos y la intensa actividad minera desarrollada en la zona. En este escenario ambiental se tiene que, en algunos casos, las concentraciones de As en aire, agua y suelos, tanto en ambientes comunitarios como laborales, sobrepasan los límites permisibles recomendados por organismos internacionales, con los consiguientes impactos en salud de la población no laboral y laboralmente expuesta (Ferrecio y col., 2000).

El alto contenido de As en las fuentes de abastecimiento de agua de la zona norte de Chile obligó al país a enfrentar el problema muy tempranamente, en la década de los 60s del siglo pasado, mucho antes de que este tóxico comenzara a preocupar a estudiosos de todo el mundo (Sancha, 2000).

Investigadores chilenos han realizado numerosos estudios sobre presencia de As en medios ambientales y en vegetales cultivados en la zona contaminada, así como sobre los efectos en salud y las alternativas de mitigación factibles de ser implementadas en un país con recursos económicos limitados (O’Ryan y Sancha, 2000). Los resultados de muchos de estos estudios se encuentran en documentos publicados por universidades chilenas y en actas de congresos nacionales y regionales, y sólo a partir de los 2000s, están siendo publicados en revistas internacionales. Esto ha permitido una mayor divulgación de la experiencia chilena, así como el inicio de un enriquecedor trabajo conjunto con el mundo científico internacional.

En este trabajo se presentan antecedentes sobre los contenidos de As en agua, aire, suelos y vegetales (Sancha y col. 1998) y, como resultado de la aplicación de un modelo simple para estimar exposición, se presenta una estimación preliminar de la exposición de la población chilena a este contaminante. También se presentan antecedentes sobre niveles de As en orina, de población escolar, los que pueden considerarse como un buen indicador de exposición a este contaminante en aquellos casos en que se disponga de información sobre los alimentos ingeridos en los días previos al examen de orina.

El análisis y discusión de estos resultados confirma que los altos niveles de As en aire, agua y suelos se presentan, principalmente, en la zona norte del país y que, en el caso de los vegetales cultivados en esta zona, el As no se acumula uniformemente en todos los tejidos del vegetal, sino que se presenta en concentraciones más altas en follajes y tubérculos y en menores concentraciones en flores y frutas, lo que estaría indicando la necesidad e importancia de que las autoridades del sector agrícola lideren la planificación y selección de la agricultura a desarrollar en la zona.

Los resultados de la estimación de la exposición de la población a este contaminante muestran un hecho interesante de destacar en relación al aporte a la exposición a As de las distintas vías de exposición. En la zona norte de Chile, a diferencia de lo que sucede en el resto del mundo, el principal aporte a la exposición a As proviene del agua. En el resto del mundo y también en la zona sur de Chile, el

principal aporte proviene de los alimentos. En todo Chile, el aire en términos de concentración es muy poco significativo.

Se considera que este análisis preliminar de los aportes a la exposición total que hacen los distintos medios ambientales podría variar en el futuro, cuando se desarrollen estudios sobre los impactos en la salud del contaminante inhalado e ingerido. Estos resultados recientes confirman lo acertadas que fueron las medidas de mitigación tomadas por las autoridades chilenas en los 60s, en base a los hallazgos de los primeros estudios realizados en esa época.

Las primeras medidas de mitigación fueron la puesta en marcha de plantas de tratamiento para remoción de As del agua de consumo humano y la búsqueda de nuevas fuentes de abastecimiento de frutas y verduras. Las últimas medidas tomadas se refieren a la regulación de las emisiones de As al aire de las distintas fundiciones que operan en el país y a la regulación, con carácter gradual, de las concentraciones máximas permitidas en el agua de consumo humano. La Norma Chilena Oficial NCh409/1.Of2005 establece, considerando el contexto socioeconómico y cultural en que el As se presenta en Chile, un plazo máximo de cinco años para que las plantas abastecedoras de As, actualmente en operación, entreguen un contenido máximo de 0,03 mg l<sup>-1</sup> de As en el agua que distribuyen a la población y de diez años para alcanzar la concentración límite de 0,01mg l<sup>-1</sup> de As, con lo que toda la población chilena estará cumpliendo con las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud.

Una exposición multimedial (aire-agua-suelo-alimentos) a un tóxico, como es el caso del As en Chile, es compleja de enfrentar, más aún cuando no se conoce con certeza el impacto de cada vía de exposición, la comunidad científica no tiene respuesta para muchos interrogantes y las fuentes de contaminación están vinculadas a la muy particular geología regional (volcanismo cuaternario), que se manifiesta en todos los recursos naturales (hídricos, mineros y energéticos) existentes en la zona.

Dado que el origen de la presencia de arsénico es natural, este contaminante acompañó y acompañará siempre a la población y a la actividad minera de la zona norte de Chile, exigiendo de la comunidad científica nacional una constante investigación para conocer, vigilar y controlar la presencia de este tóxico en el medio ambiente que, como ya sabemos, puede impactar severamente el ecosistema y la salud pública.

## Referencias

- Ferreccio, C., González, C., Milosavjlevic, V., Marshall, G., Sancha, A. y Smith, A. (2000): Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology*, Noviembre de 2000, Vol. 11 N° 6, 673-679.
- O’Ryan, R., Sancha, A. (2000): Controlling hazardous pollutants in a developing context: the case of arsenic in Chile. En: Jay H. Lehr (ed.): *Mc Graw-Hill Standard Handbook of Environmental Science, Health and Technology*. Capítulo 22. Global Perspectives and Trends, 2000:22.13-22.28.
- Sancha, A., O’Ryan, R., Marchetti, N., Ferreccio, C. (1998): Análisis de riesgo en la regulación ambiental de tóxicos. Caso del arsénico en Chile. En: *XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Lima, Perú.
- Sancha, A. (2000): Removal of arsenic from drinking water supplies: Chile experience. *Jour. Water Supply* Vol. 18, N° 1,621-625.

## **Distribution and quantification of arsenic in air, water and soil. Case study: Chile**

*Ana María Sancha*

*División de Recursos Hídricos y Medio Ambiente, Departamento de Ingeniería Civil,  
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile  
[amsancha@ing.uchile.cl](mailto:amsancha@ing.uchile.cl)*

The occurrence of arsenic (As) in Chile, mainly in the north of the country, is a widely known fact, given the geological characteristics of the soils and the intense mining activity developed in the area. In this environmental scenario, in some cases As concentrations in air, water and soils, both in community and work spaces, exceed the permissible maximum limits recommended by international organizations, with the consequent impact on the health of the general population, be they exposed at work or not (Ferreccio *et al.*, 2000).

The high content of As in water supply sources in northern Chile forced the country to face the problem early in the 60's last century, a long time before this toxic element raised concern among scholars in the world (Sancha, 2000).

Chilean researchers have carried out many studies about the presence of As in environments and vegetables grown in the contaminated area, as well as about its effects on health and mitigation alternatives of feasible implementation in a country with limited economic resources (O'Ryan and Sancha, 2000). The results of many of these studies can be found in documents published by Chilean universities and in proceedings of national and regional congresses, and since the 2000s, also in international publications. This has allowed a greater dissemination of the Chilean experience, as well as the beginning of an enriching collaboration with the international scientific world.

In this paper, the history of As content in water, air, soils and vegetables is presented (Sancha *et al.* 1998), and, as a result of the application of a simple model to assess exposure, a preliminary estimate of the exposure of the Chilean population to this contaminant is also presented. The history of As levels in urine of the population of students is also presented. This can be a good indicator of exposure to this contaminant if there is information available about the food ingested during the days prior to the urine analysis.

The analysis and discussion of these results confirms that the high levels of As in air, water and soils occur, mainly, in the north of the country and that, in the case of vegetables grown in that area, As does not accumulate uniformly in all vegetal tissues, but it presents higher concentrations in leaves and tubercles and lower concentrations in flowers and fruits, which would indicate the need and the importance for agricultural authorities to plan and select the type of agriculture to be developed in that area.

The results obtained from the assessment of the exposure of the population to this contaminant show an interesting fact regarding the contribution of the different exposure ways to As exposure. In northern Chile, unlike the rest of the world, the main contribution to exposure to As comes from water. In the rest of the world, and in southern Chile, the main contribution to As exposure is through food. In all Chile, air is of little relevance in terms of As concentration.

This preliminary analysis of the contribution to total exposure of the different environmental media could change in the future, when studies about the impact on

health of inhaled and ingested contaminant are developed. These recent results confirm the appropriateness of the mitigation measures taken by Chilean authorities in the 60s, based on the findings of the first studies carried out at that time.

The first mitigation measures were the commissioning of treatment plants for removing As from water for human consumption and the search for new supply sources for fruits and vegetables. The last measures taken concern the regulation of As emanations from the different foundries that operate in the country and the gradual regulation of the maximum concentrations allowed in water for human consumption. The Official Chilean Standard NCh409/1.Of2005 establishes, considering the socioeconomic and cultural context in which As is present in Chile, a maximum period of five years for As abatement plants, currently in operation, to deliver a maximum content of 0.03 mg l<sup>-1</sup> of As in the water they distribute to the population, and a maximum period of ten years to reach the maximum concentration of 0.01 mg l<sup>-1</sup> of As, after which all Chilean populations will comply with the recommendations of the World Health Organization.

The exposure to a toxic element through different media (air-water-soil-food), such as As in Chile, is difficult to tackle, and even more so when there is no certainty regarding the impact of each of these exposure ways, the scientific community does not have answers to many questions, and contamination point sources are linked to the very particular regional geology (Quaternary volcanism) that affects every natural resource in the area (hydric, mining and energy).

Since the origin and the presence of arsenic are natural, this contaminant accompanied and will always accompany the population and mining activities in the north of Chile, forcing the national scientific community to constantly develop research activities that allow knowing, monitoring and controlling the presence of this toxic in the environment which, as we all know, can severely damage the ecosystem and public health.

## References

- Ferreccio, C., González, C., Milosavjlevic, V., Marshall, G., Sancha, A. and Smith, A. (2000): Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology*, November 2000, Vol. 11 No. 6, 673-679.
- O’Ryan, R., Sancha, A. (2000): Controlling hazardous pollutants in a developing context: the case of arsenic in Chile. In: Jay H. Lehr (ed.): *Mc Graw-Hill Standard Handbook of Environmental Science, Health and Technology*. Chapter 22. Global Perspectives and Trends, 2000:22.13-22.28.
- Sancha, A., O’Ryan, R., Marchetti, N., Ferreccio, C. (1998): Análisis de riesgo en la regulación ambiental de tóxicos. Caso del arsénico en Chile. In: *XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Lima, Peru.
- Sancha, A. (2000): Removal of arsenic from drinking water supplies: Chile experience. *Jour. Water Supply* Vol. 18, No. 1, 621-625.

## Distribución de arsénico en aguas y suelos de Camarones, norte de Chile

Lorena Cornejo P.<sup>1,2</sup>, Jorge Acarapi C.<sup>2</sup>, Hugo Lienqueo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de Tarapacá, Arica-Chile, casilla 7D

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, CIHDE, Arica, Chile  
[lorenacp@uta.cl](mailto:lorenacp@uta.cl)

El agua ha sido, desde los inicios de la humanidad, una necesidad de consumo prioritaria para el ser humano, jugando un rol estratégico y clave en el desarrollo de sus civilizaciones. A pesar de ello son muy pocas las poblaciones que disponen de este elemento en calidad y cantidad suficientes, ya que su distribución en el planeta no es igualitaria.

En la localidad de Camarones, ubicada en el valle del mismo nombre, a 100 km al sur de la ciudad de Arica, en medio del Desierto de Atacama, se encuentran los poblados de Camarones, Esquiña e Illapata. El agua utilizada en estos poblados para consumo personal corresponde principalmente a agua de río, en el caso de Camarones e Illapata, y de vertientes en el caso de Esquiña<sup>1,2</sup>. Ambas fuentes de recursos hídricos, río y vertientes, difieren significativamente en su contenido de arsénico total. En estas fuentes se han determinado concentraciones de arsénico del orden de los 1300  $\mu\text{g l}^{-1}$ , muy superior a los niveles máximos permitidos por normativas nacionales e internacionales<sup>3,4</sup>.

Dentro de la dinámica de las concentraciones del As en un sistema fluvial como el río de Camarones, se destacan las variaciones tanto estacionales como de su ubicación en su extensión, demostrando con ello que la interacción con las fuentes originales y mineralógicas de este elemento con el agua es un proceso continuo pero de intensidad variable.

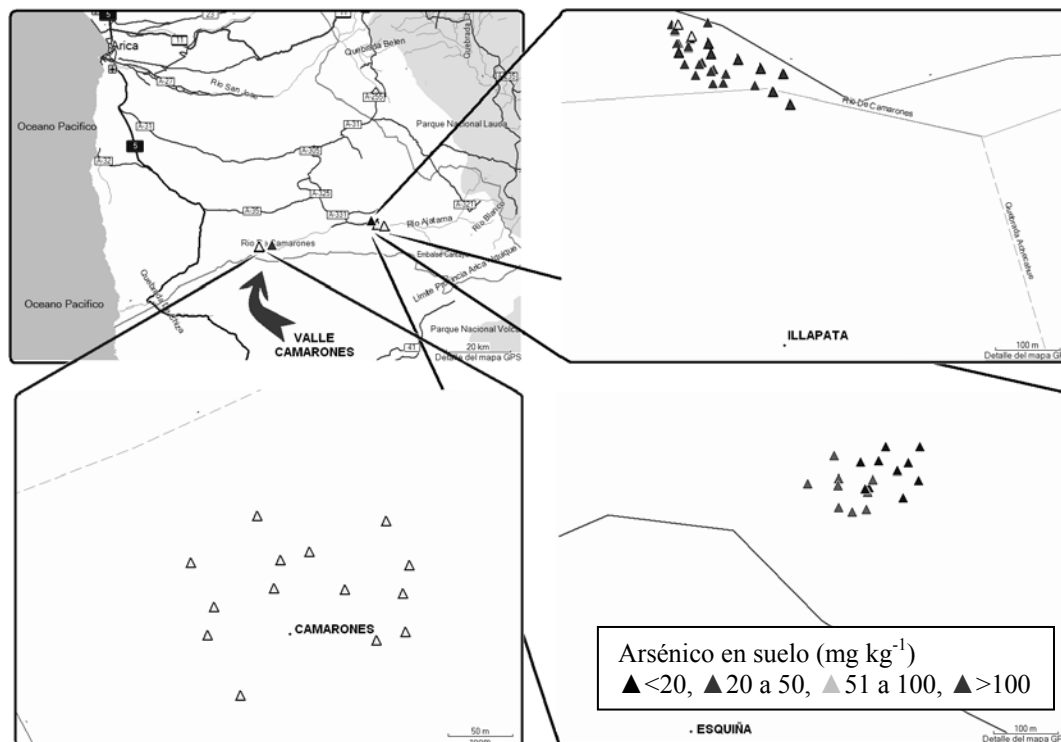
El objetivo de este trabajo fue ampliar y actualizar la información sobre la distribución y la concentración total del elemento arsénico tanto en el suelo como en el agua a lo largo del curso del río Camarones, mediante un muestreo tanto longitudinal como transversal del valle. De esta forma, se intenta poder evaluar los posibles aportes específicos tanto de los cursos de aguas menores que alimentan al río Camarones como de los suelos por donde transita y circunda el río.

### Metodología

Las muestras de suelo y agua fueron analizadas en los laboratorios del CIHDE, determinándose el contenido de arsénico total mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros<sup>5,6</sup>, con un límite de cuantificación de 1  $\text{mg kg}^{-1}$  y 1,6  $\mu\text{g l}^{-1}$  respectivamente.

Concentraciones de arsénico en aguas y suelos del Valle de Camarones.

Poblado	Conc. As agua ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Conc. As suelo ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Illapata (río)	1,24 $\pm$ 0,09	181 $\pm$ 28
Esquiña (vertiente)	0,06 $\pm$ 0,01	16 $\pm$ 3
Camarones (río)	1,04 $\pm$ 0,01	83 $\pm$ 10



Distribución geográfica de los valores promedio de As en suelos de la Quebrada de Camarones.

De los resultados presentados en la tabla y figura se puede observar la estrecha relación existente entre la concentración de arsénico total en el agua y en el suelo. Al comparar las concentraciones de arsénico total presentes en las aguas utilizadas para regadío en los poblados, se desprende que al usar agua con bajo contenido de arsénico los suelos presentan niveles menores del elemento. La concentración de arsénico más alta encontrada correspondió a la localidad de Illapata, seguida por la localidad de Camarones, en las cuales se utiliza agua de río. Finalmente, la concentración más baja se encontró en la localidad de Esquiña, donde se emplea el agua de vertiente.

## Referencias

- J. Yañez, V. Fierro, H. Mansilla, L. Cornejo, L. Figueroa y R. Barnes (2005): Arsenic speciation in human hair: a new perspective for epidemiological assessment in chronic arsenicism. *J Environ Monitor*, 7: 13235-1341.
- F. Lara, L. Cornejo, J. Yañez, J. Freer y H. Mansilla (2006): Solar-light assisted removal of arsenic from natural water: effect of iron and citrate concentrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1282–1287.
- World Health Organization (WHO) (1993): Guidelines for drinking water quality. Vol. 1, Recommendations.
- Instituto Nacional de Normalización (INN), Chile, Norma Chilena 409/1.Of 2005 (2005): Agua potable parte 1: Requisitos.
- Environment Protection Agency, Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils.
- L. Clescerl, A. Greenberg, A. Eaton (1999): Standard methods for the examination of water & wastewater. 20° edición, American Public Health Association, Washington DC.

## Arsenic distribution in waters and soils of Camarones, northern Chile

Lorena Cornejo P.<sup>1,2</sup>, Jorge Acarapi C.<sup>2</sup>, Hugo Lienqueo<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile, casilla 7D

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, CIHDE, Arica, Chile  
[lorenacp@uta.cl](mailto:lorenacp@uta.cl)

Ever since the dawn of mankind, water has been a primary consumption need for human beings, and has played a strategic and key role in the development of civilizations. However, this element is not uniformly distributed in the planet and only a few populations have enough amounts of quality water.

In the county of Camarones, in the valley of the same name, and 100 km south of Arica, in the middle of the Atacama Desert, are located the settlements of Camarones, Esquiña and Illapata. The water used for personal consumption in these locations is mainly river water in the case of Camarones and Illapata, and stream water in the case of Esquiña<sup>1,2</sup>. These sources, river and streams, differ significantly in their total content of arsenic. Arsenic concentrations for both sources has been determined to be around 1300  $\mu\text{g l}^{-1}$ , which is well above the maximum levels allowed by national and international standards<sup>3,4</sup>.

The dynamics of As concentrations in a pluvial system such as that of the Camarones river presents both seasonal and positional variations, showing that the interaction of the original and mineralogical sources of this element with water is a continuous process of variable intensity.

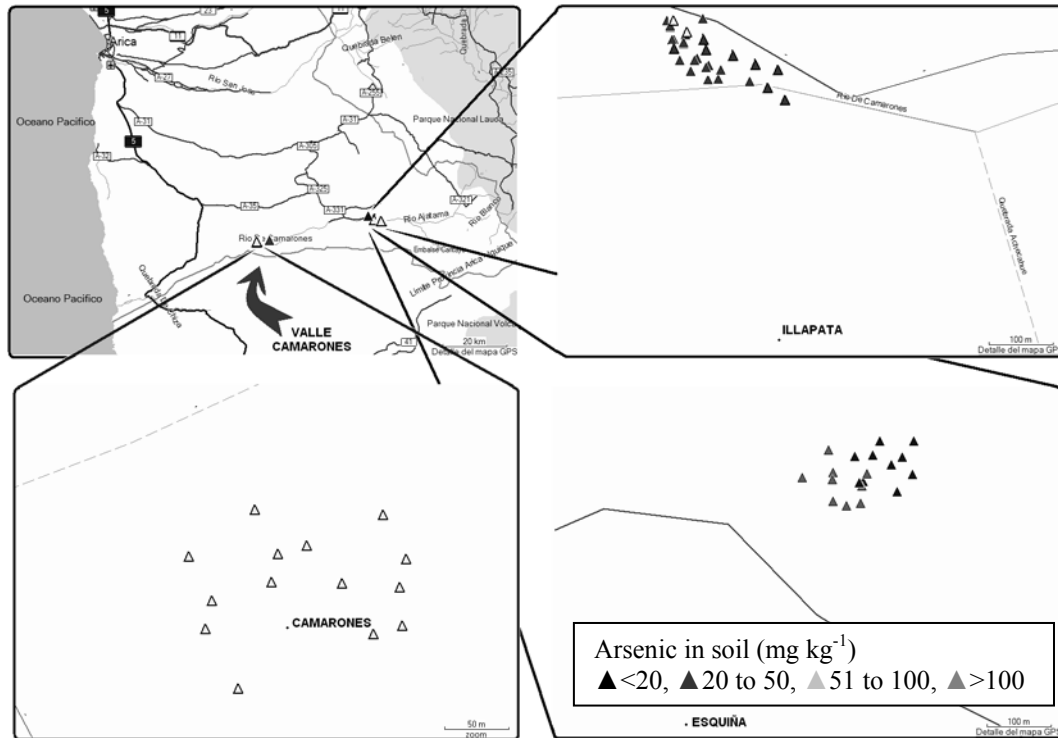
The purpose of this work was to widen and update the information available about the distribution and total concentration of arsenic in soil and water along the course of the Camarones River by taking cross-section samples along the extension of the valley. Thus, possible specific contributions from minor water courses that feed the Camarones River and from the soils under and around the river are expected to be assessed.

### Methodology

Soil and water samples were analyzed at the laboratories of the CIHDE, and the total content of arsenic was determined by means of atomic absorption spectrophotometry with vapor generation<sup>5,6</sup> with a quantification threshold of 1 mg kg<sup>-1</sup> and 1,6  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectively.

Arsenic concentration in waters and soils of the Valley of Camarones

Location		Conc. of As in water (mg l <sup>-1</sup> )		Conc. of As in soil (mg kg <sup>-1</sup> )	
Illapata	(river)	1.24	± 0.09	181	± 28
Esquiña	(stream)	0.06	± 0.01	16	± 3
Camarones	(river)	1.04	± 0.01	83	± 10



Geographic distribution of As mean values in soils of the Camarones Canyon

The results presented in the table and on the figure above show a close relationship between the total concentration of arsenic in water and soil. When comparing with the total concentration of arsenic present in irrigation waters at these locations, it can be concluded that using water with a low content of arsenic results in lower levels of this element in soils. The highest concentration of arsenic was that of the location of Illapata, followed by the location of Camarones. Both locations use river waters. Finally, the lowest concentration was found at the location of Esquiña, where water from streams is used.

## References

- J. Yañez, V. Fierro, H. Mansilla, L. Cornejo, L. Figueroa and R. Barnes (2005): *Arsenic speciation in human hair: a new perspective for epidemiological assessment in chronic arsenicism*. *J Environ Monitor*, 7: 13235-1341.
- F. Lara, L. Cornejo, J. Yañez, J. Freer and H. Mansilla (2006): Solar-light assisted removal of arsenic from natural water: effect of iron and citrate concentrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1282–1287.
- World Health Organization (WHO) (1993): Guidelines for drinking water quality. Vol. 1, Recommendations.
- Instituto Nacional de Normalización (INN), Chile, Chilean Standard 409/1.Of 2005 (2005): Agua potable parte 1: Requisitos.
- Environment Protection Agency, Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils.
- L. Clescerl, A. Greenberg, A. Eaton (1999): *Standard methods for the examination of water & wastewater*. 20<sup>th</sup> edition, American Public Health Association, Washington DC.

# El origen del arsénico en las aguas y sedimentos de la laguna de Papallacta

*Cumbal, L., Aguirre, V., Murgueitio, E., Tipán, I. y Chávez, C.*  
*Centro de Investigaciones Científicas, Escuela Politécnica del Ejército, Sangolquí,*  
*Ecuador*  
[luis.cumbal@mail.espe.edu.ec](mailto:luis.cumbal@mail.espe.edu.ec)

## Introducción

El límite máximo recomendado por la OMS para As en agua de bebida es de  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  (1). Sin embargo, se han identificado en todo el mundo un considerable número de recursos hídricos con concentraciones de As excediendo ese valor. En varias regiones del planeta, incluyendo EE.UU., Japón, Nueva Zelanda, Francia, Dominica, Bulgaria, Chile y Argentina, se ha reportado As asociado con aguas termales (2-4).

En Ecuador, se detectó contaminación con arsénico en aguas naturales durante la remediación de la laguna de Papallacta, que había sido contaminada con petróleo crudo en 2003 por una rotura del Oleoducto Transecuatoriano. De la Torre y col. (2004) reportaron concentraciones entre 39 y  $10.560 \mu\text{g l}^{-1}$  en aguas termales y ríos de las cercanías de la zona afectada, mientras que en la laguna el contenido osciló entre 390 y  $670 \mu\text{g l}^{-1}$  (5). En 2005, nuestro equipo de investigación midió As en las aguas de la laguna y halló concentraciones próximas a  $500 \mu\text{g l}^{-1}$ . La permanencia de arsénico en la laguna, pese a que han transcurrido más de dos años del derrame, sugiere que su presencia es de origen natural. No queda claro, sin embargo, el tipo de fuentes y la localización de los aportes en las cuencas de los ríos Tambo y Sucus o en la misma laguna. Los objetivos de este estudio fueron identificar las fuentes termales que confluyen al río Tambo, cuantificar los contenidos de As en las aguas termales y en las de los ríos Tambo y Sucus y estimar los niveles de As en aguas y sedimentos de la Laguna de Papallacta.

## Muestreo y procedimientos analíticos

Se tomaron muestras de aguas y sedimentos en la laguna de Papallacta, río Tambo, río Sucus y fuentes geotermales. Las fuentes termales fueron muestreadas en el origen de sus afloramientos. En la laguna, el muestreo se realizó en diferentes posiciones y profundidades. Las muestras de agua se recogieron en recipientes de plástico y se trataron con  $\text{HNO}_3$  para evitar la oxidación del As(III). Las muestras de sedimentos se recogieron en recipientes plásticos.

La separación de As(III) y As(V) presente en las muestras de agua fue realizada según la técnica de Ficklin (6) y Clifford y col. (7). El análisis se realizó utilizando un generador de hidruros acoplado a un espectrómetro de absorción atómica (GH/AA).

La extracción secuencial de As de los sedimentos, se realizó de acuerdo a una modificación de la técnica de Romero y col. (4). Las muestras se secaron durante 12 hs. a  $60^\circ\text{C}$  y los sedimentos secos se molieron y tamizaron. Se realizaron dos ciclos de extracción ácida con  $\text{HCl}$  4 M y después del segundo ciclo, las muestras de sedimentos se lavaron y extrajeron con  $\text{NaOH}$  5%. Posteriormente, se analizó As por GH/AA en los sobrenadantes tanto de la digestión básica y como de la digestión ácida.

## Resultados y discusión

Las concentraciones de As encontradas en las aguas termales oscilan entre 1090 y  $7853 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dado que la mayor parte de las fuentes se encuentran localizadas en la

cuenca alta del río Tambo y tienen temperaturas entre 35 y 55 °C, las altas concentraciones pueden ser el resultado de la disolución de rocas minerales en las profundidades del yacimiento hidrotermal localizado. El río Tambo, principal tributario de la laguna de Papallacta, arrastra As en el rango de 62-698  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Los puntos de más alta concentración se encuentran ubicados en su cuenca alta (233-698  $\mu\text{g l}^{-1}$ ), donde se localizan las fuentes geotermales con niveles elevados de As, mientras que en la desembocadura presenta una concentración de 149  $\mu\text{g l}^{-1}$  y un caudal de aproximadamente de 140  $\text{l s}^{-1}$ .

Además, se midieron diversos contenidos de As en sedimentos de varios puntos de la cuenca baja del río Tambo (20-128  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Es difícil proponer que la contaminación por As de los ríos de la zona es similar a la de la cuenca alta, ya que en el río Sucus, afluente del Tambo y en el río Tuminguína, que recoge parte de las vertientes de la laguna, las concentraciones de As son bastante bajas (2-25  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Se puede concluir que la baja cantidad de As se debe a que las fracciones minerales de los sedimentos son la andesita, sanidina y enstatita (de origen volcánico), muchas de las cuales no disponen de grupos funcionales (óxidos de Fe(III) o Al(III)) con afinidad para capturar a los oxianiones y oxiácidos de arsénico.

Los puntos muestreados en la laguna de Papallacta tienen concentraciones de As en la superficie entre 220 y 369  $\mu\text{g l}^{-1}$  en verano y entre 85 y 130  $\mu\text{g l}^{-1}$  en invierno, mientras que, en profundidad, la distribución de As en la parte central de la laguna es casi homogénea y oscila entre 289-351  $\mu\text{g l}^{-1}$  en verano. Los sedimentos de la laguna también contienen As, habiéndose medido concentraciones en el rango de 60 a 613  $\text{mg kg}^{-1}$ . Los niveles menores fueron encontrados en las riberas, que tienen una continua remoción y redistribución de sedimentos debido a las crecidas del río Tambo. Además del As, los sedimentos contienen Mn, Pb, Ba y, en menor proporción, Zn, Cu, Cr y Ni. Estos resultados demuestran la acción en los suelos de la hidrogeología regional, que aporta metales pesados.

De este estudio, se desprende que los manantiales de agua termal que alimentan al río Tambo son las principales fuentes naturales de As de la laguna de Papallacta.

## Referencias

- WHO (2001): Environmental Criteria 224: Arsenic Compounds. 2da edición, Ginebra.
- Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B. (2000): Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *GroundWater*, 38, 589-604.
- Criaud, A., Fouillac, C. (1989): The distribution of arsenic(III) and arsenic(V) in geothermal waters: examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, USA, and Southwest Bulgaria. *Chem. Geol.*, 76, 259-269.
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidub, R., Dadea, C., Keegan, T., Thornton, I., Farago, M. (2003): Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile), *Applied Geochemistry*, 18, 1399-1416.
- De la Torre, E., Guevara, A., Muñoz, G. y Criollo, E. (2004): Estudio de aguas superficiales y sedimentos de la cuenca de los ríos Sucus, Tambo y Papallacta. Comunicación privada.
- Ficklin, W.H. (1983): Separation of As(III) and As(V) in groundwaters by ion exchange, *Talanta* 30, 5, 371.
- Clifford, D., Ceber, L., Chow, S. (1983): As(III)/As(V) separation by chloride-form ion-exchange resins. Actas de AWWA WQTC, Norfolk, VA.

# The origin of arsenic in waters and sediments from Papallacta Lagoon

*Cumbal, L., Aguirre, V., Murgueitio, E., Tipán, I. and Chávez, C.*  
*Centro de Investigaciones Científicas, Escuela Politécnica del Ejército, Sangolquí,*  
*Ecuador*  
*[luis.cumbal@mail.espe.edu.ec](mailto:luis.cumbal@mail.espe.edu.ec)*

## Introduction

The maximum limit recommended by the WHO for As in drinking water is 10 mg l<sup>-1</sup> (1). However, all around the world a considerable number of hydric resources with As concentrations above this value have been identified. In several regions of the globe, including USA, Japan, New Zealand, France, Dominican Republic, Bulgaria, Chile and Argentina, the presence of As has been reported in association with thermal waters (2-4).

In Ecuador, arsenic contamination in natural waters was detected during remediation activities at the Papallacta Lagoon, which had been contaminated with crude oil in 2003 after a breakage of the Trans-Ecuadorian oil pipeline. De la Torre *et al.* (2004) reported concentrations between 39 and 10,560 µg l<sup>-1</sup> in thermal waters and rivers near the affected area, while the content in the lagoon varied between 390 and 670 µg l<sup>-1</sup> (5). In 2005, our research team measured As in waters taken from the lagoon and found concentrations near 500 µg l<sup>-1</sup>. The continued presence of arsenic in the lagoon after more than two years since the spillage suggests that its origin is natural. However, the type of sources and the location of the contributions, in the basins of the Tambo and Sucus rivers or in the lagoon itself, are not clear. The purpose of this study was to identify the thermal sources that come together at the Tambo River, quantify As contents in the thermal waters and in the waters of the Tambo and Sucus rivers, and assess As levels in waters and sediments of the Papallacta Lagoon.

## Sampling and analytical procedures

Water and sediment samples were taken from the Papallacta Lagoon, the Tambo River, the Sucus River, and geothermal sources. Thermal sources were sampled at the point of emergence. For the lagoon, samples were taken at different positions and depths. Water samples were collected in plastic recipients and treated with HNO<sub>3</sub> to prevent As(III) from being oxidized. Sediment samples were collected in plastic recipients.

The separation of As(III) and As(V) in water samples was carried out following Ficklin (6) and Clifford *et al.* (7) technique. The analysis was carried out using a vapor generation accessory coupled to an atomic absorption spectrometer (VG/AA).

The sequential extraction of As from the sediments was carried out in accordance with a modification of Romero *et al.* (4) technique. Samples were dried during 12 hours at 60 °C, and dried-up sediments were ground and sieved. Two acid extraction cycles with HCl 4 M were performed and, after the second cycle, sediment samples were washed and extracted with NaOH 5%. Afterwards, As was analyzed in the supernatants from both basic and acid digestions by VG/AA.

## Results and discussion

Arsenic concentrations found in thermal waters vary between 1090 and 7853 µg l<sup>-1</sup>. Since most sources are located in the upper basin of the Tambo River, with temperatures between 35 and 55 °C, high concentrations can be the result of the dissolution of mineral rocks at the depths of the localized hydrothermal reservoir. The

Tambo River, main tributary of the Papallacta Lagoon, carries As in the range of 62-698  $\mu\text{g l}^{-1}$ . The highest concentrations are found in its upper basin (233-698  $\mu\text{g l}^{-1}$ ), where geothermal sources with high levels of As are located, whereas the concentration at its mouth is 149  $\mu\text{g l}^{-1}$  and its flow rate approximately 140  $\text{l s}^{-1}$ .

In addition to this, As content was measured in various sediment samples from several sites of the low basin of the Tambo River (20-128  $\text{mg kg}^{-1}$ ). It cannot be proposed that As contamination from the rivers in the area is similar to that of the upper basin, because As concentrations in the Sucus River, tributary of the Tambo River, and in the Tumingaina River, that collects part of the streams of the lagoon, are quite low (2-25  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). It can be concluded that the low amount of As is due to the fact that the mineral components of the sediments are andesite, sanidine and enstatite (volcanic origin), many of which do not have functional groups (Fe(III) or Al(III) oxides) with affinity to capture arsenic oxyanions and oxyacids.

Sample points from the Papallacta Lagoon present As surface concentrations between 220 and 369  $\mu\text{g l}^{-1}$  during summer and between 85 and 130  $\mu\text{g l}^{-1}$  during winter, whereas As distribution with depth in the central part of the lagoon is almost homogeneous and varies between 289 and 351  $\mu\text{g l}^{-1}$  during summer. The sediments from the lagoon also contain As; concentrations varied in the range between 60 and 613  $\text{mg kg}^{-1}$ . Lower levels were found at the shores, where sediments are continuously removed and redistributed due to the floods of the Tambo River. In addition to As, sediments contain Mn, Pb, Ba and, to a lesser extent, Zn, Cu, Cr and Ni. These results show that the regional hydrogeology transfers heavy metals to soils.

Based on this study, it can be concluded that the thermal water springs that feed the Tambo River are the main natural source of As in the Papallacta Lagoon.

## References

- WHO (2001): Environmental Criteria 224: Arsenic Compounds. 2<sup>nd</sup> edition, Geneva.
- Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B. (2000): Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *GroundWater*, 38, 589-604.
- Criaud, A., Fouillac, C. (1989): The distribution of arsenic(III) and arsenic(V) in geothermal waters: examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, USA, and Southwest Bulgaria. *Chem. Geol.*, 76, 259-269.
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidub, R., Dadea, C., Keegan, T., Thornton, I., Farago, M. (2003): Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile), *Applied Geochemistry*, 18, 1399-1416.
- De la Torre, E., Guevara, A., Muñoz, G. and Criollo, E. (2004): Estudio de aguas superficiales y sedimentos de la cuenca de los ríos Sucus, Tambo y Papallacta. Private communication.
- Ficklin, W.H. (1983): Separation of As(III) and As(V) in groundwaters by ion exchange, *Talanta* 30, 5, 371.
- Clifford, D., Ceber, L., Chow, S. (1983): As(III)/As(V) separation by chloride-form ion-exchange resins. Proceedings of the AWWA WQTC, Norfolk, VA.

## **Volcanismo, aguas termales y el arsénico en El Salvador**

*Dina L. López<sup>1</sup>, Juan Ramírez<sup>2</sup>, Carlos Renán Funes<sup>3</sup> y Vilma de Caballero<sup>4</sup>*

*<sup>1</sup>Department of Geological Sciences, Ohio University, USA*

*<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de El Salvador, San Salvador, El Salvador*

*<sup>3</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Universidad de El Salvador, San Salvador, El Salvador*

*<sup>4</sup>Facultad de Multidisciplinaria de Occidente, Universidad de El Salvador, Santa Ana, El Salvador*

*[lopezd@ohio.edu](mailto:lopezd@ohio.edu)*

La ubicación geológica de El Salvador en América Central, en la placa tectónica del Caribe y adyacente a la frontera entre esta placa y la del Coco, hacen que este país se caracterice por sus numerosos volcanes (Williams y Meyer-Abich, 1955), fumarolas y fuentes termales. El volcanismo en esta región está relacionado a la zona de subducción de la placa del Coco metiéndose debajo de la placa del Caribe. Numerosas fallas y contactos entre diferentes unidades litológicas canalizan la circulación de fluidos hidrotermales que rodean las cámaras magmáticas de volcanes activos o en estado de reposo.

La composición química de los fluidos hidrotermales descargados en la superficie es, generalmente, alta en componentes tales como boro, arsénico, litio, sulfato y cloruro, lo cual indica la interacción del agua subterránea con el sistema magmático. En esta presentación se analiza la distribución de arsénico en las fuentes termales de El Salvador y sus implicaciones en relación al paso de este contaminante en el ambiente y sus posibles sumideros. También se presenta una proposición de los trabajos que sería necesario realizar para conocer en mayor profundidad el problema del arsénico en El Salvador y su posible solución.

En El Salvador existen varios sistemas hidrotermales que están descargando fluidos activamente a la superficie. Entre ellos podemos citar los siguientes, de oeste hacia este: Ahuachapán y Chipilapa asociados a los volcanes Laguna Verde, Laguna de las Ninfas, y Hoyo del Coajuste; Cerro Pacho y fuentes termales en la caldera o lago de Coatepeque; diversas fuentes bicarbonatadas en el volcán de San Salvador; fuentes subacuáticas en la caldera o lago de Ilopango, El Obraje y San Vicente asociados al volcán de San Vicente, Chinameca asociadas al volcán del mismo nombre; y fuentes termales en las riveras del lago de Olomega. Es importante hacer notar que los tres lagos mayores de El Salvador son Ilopango, Coatepeque y Olomega.

En la mayoría de las fuentes termales asociadas a estos sistemas hidrotermales se ha detectado concentraciones altas de arsénico. En el lago de Coatepeque, las concentraciones de arsénico que se han medido están en el rango de 0,09 a 3,09 mg l<sup>-1</sup> (McCutcheon, 1998). En el lago de Ilopango, la concentración de arsénico está entre 0,29 y 0,78 mg l<sup>-1</sup> (Ransom, 2002), y en el lago de Olomega las concentraciones son mayores de 1 mg l<sup>-1</sup>. Estos valores están muy por encima de los estándares para agua potable de 0,010 mg l<sup>-1</sup> de USEPA. Debe indicarse que la mayoría de los habitantes en la cuenca de estos lagos se abastecen de sus aguas para usos domésticos. Además muchas familias viven de la pesca, alimentan sus animales y riegan sus cosechas con agua de los lagos. No existen, a la fecha, estudios que determinen el nivel de biomagnificación y bioacumulación de este contaminante en la cadena alimenticia en

estos sistemas.

Como se ha indicado, existen muchas fuentes termales en El Salvador y están descargando agua contaminada al drenaje superficial. Sin embargo, no se han hecho estudios que determinen el movimiento y destino del arsénico en los ríos de El Salvador a medida que reciben las descargas hidrotermales. No se sabe cómo varían las concentraciones a través de la distancia y si algunas poblaciones están recibiendo agua con alto contenido de arsénico. Es de esperarse que las concentraciones tengan variaciones estacionales, ya que en El Salvador existen dos estaciones: estación lluviosa de mayo a octubre, en la que los ríos llevan un caudal mayor, y estación seca de noviembre a abril, en la que el caudal de los ríos se reduce a su flujo base y se esperaría una concentración mayor de arsénico en el agua circulante.

El origen y fuentes de arsénico en El Salvador no se deben solamente a los fluidos hidrotermales que se descargan en la superficie. En el lago de Ilopango, análisis de los sedimentos en el lago indican concentraciones de arsénico que varían de 5,6 a 103 mg kg<sup>-1</sup>, y que probablemente se encuentra en la ceniza volcánica (López y col., en prensa). Esto hace posible que pudiera haber más fuentes de arsénico diseminadas en el país. Existe también la posibilidad de contaminación de aguas subterráneas.

Ante la situación previamente planteada, se hace necesario ejecutar varios estudios a fin de conocer la realidad de la problemática del arsénico en El Salvador. Estos estudios deberían incluir la caracterización hidrogeológica y geoquímica de las diferentes fuentes de arsénico y su movimiento en el ambiente, tanto de aguas superficiales como de aguas subterráneas, considerando su posible variación estacional. También se tendrían que ejecutar estudios toxicológicos de la población, probablemente afectada, la flora, y la fauna de la región.

Finalmente, se deberían investigar las mejores alternativas para eliminar o disminuir el arsénico en el agua contaminada. Debe mencionarse que en El Salvador, con casi 7 millones de habitantes y una densidad de población de 352 habitantes por km<sup>2</sup>, existen graves problemas para abastecer a la población con agua potable, por lo que eliminar el uso de estas fuentes de agua contaminada es difícil. La purificación del agua contaminada con arsénico podría ayudar a resolver el problema del agua en El Salvador.

## Referencias

- López, D.L., Ransom, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, F., Olmos, R. y Bundschuh, J. (2006): Volcanic pollution of arsenic and boron at Ilopango Lake, El Salvador. En: J. Bundschuh (ed.): *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*, Taylor & Francis (en prensa).
- McCutcheon, M. (1998): Anthropogenic and volcanic pollution at Coatepeque Lake, El Salvador. Senior Thesis, B.Sc. in Geology, 60 páginas.
- Ransom, L., (2002): Volcanic diffuse soil degassing and lake chemistry of the Ilopango Caldera system, El Salvador, Central America. M. Sc. Thesis, Athens, Ohio University, 177 páginas.
- Williams, H. y Meyer-Abich, H. (1955): Volcanism in the southern part of El Salvador, with particular reference to the collapse basins of lakes Coatepeque and Ilopango. *University of California Publications in Geological Sciences*, v. 32, p. 1-64.

## **Volcanism, thermal waters and arsenic in El Salvador**

*Dina L. López<sup>1</sup>, Juan Ramírez<sup>2</sup>, Carlos Renán Funes<sup>3</sup> and Vilma de Caballero<sup>4</sup>*

*<sup>1</sup>Department of Geological Sciences, Ohio University, USA*

*<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de El Salvador, San Salvador, El Salvador*

*<sup>3</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Universidad de El Salvador, San Salvador, El Salvador*

*<sup>4</sup>Facultad de Multidisciplinaria de Occidente, Universidad de El Salvador, Santa Ana, El Salvador*

*[lopezd@ohio.edu](mailto:lopezd@ohio.edu)*

The geologic location of El Salvador in Central America, on the Caribbean tectonic plate and adjacent to the limit between this plate and Cocos Plate, make this country rich in volcanoes (Williams and Meyer-Abich, 1955), fumaroles and thermal sources. Volcanism in this region is related to the subduction of the Cocos Plate under the Caribbean Plate. Numerous faults and contacts between the different lithologic units channel the circulation of hydrothermal fluids surrounding the magma chambers of active or dormant volcanoes.

The chemical composition of hydrothermal fluids discharged in the surface generally has high contents of boron, arsenic, lithium, sulfide, and chloride, which indicates interaction between groundwater and the magma system. In this presentation, the distribution of arsenic in thermal sources of El Salvador and their implications as regards the passage of this contaminant to the environment and its possible catch basins are analyzed. Also, a proposal for the studies that would be needed in order to better understand the problem of arsenic in El Salvador and its possible solution are presented.

El Salvador has several hydrothermal systems that actively discharge fluids to the surface. Among these, the following can be mentioned, from west to east: Ahuachapán and Chipilapa, associated to the volcanoes Laguna Verde, Laguna de las Ninfas, and Hoyo del Coajuste; Cerro Pacho and thermal sources at Lake Coatepeque; various bicarbonated sources at San Salvador volcano; subaquatic sources in Lake Ilopango; El Obraje and San Vicente, associated to volcano San Vicente; Chinameca associated to the volcano of the same name; and thermal sources on the shores of Lake Olomega. It should be noted that the three largest lakes of El Salvador are lakes Ilopango, Coatepeque and Olomega.

High concentrations of arsenic have been detected in most thermal sources associated to these hydrothermal systems. In Lake Coatepeque, measured arsenic concentrations are in the range from 0.09 to 3.09 mg l<sup>-1</sup> (McCutcheon, 1998). In Lake Ilopango, arsenic concentration varies between 0.29 and 0.78 mg l<sup>-1</sup> (Ransom, 2002), and in Lake Olomega concentrations are above 1 mg l<sup>-1</sup>. These values are well above USEPA standards for drinking water (0.010 mg l<sup>-1</sup>). It should be noted that water from these lakes is used for human consumption by most inhabitants in these areas. Furthermore, many families live off fishing, feed their animals, and water their crops with water from the lakes. To this date there are no studies to determine biomagnification and bioaccumulation levels of this contaminant in the food chain of these systems.

As already mentioned, there are many thermal sources in El Salvador, which are discharging contaminated water to surface drainage. However, no studies have been

carried out to determine the movement and destination of the arsenic transported by the rivers of El Salvador as they receive these hydrothermal discharges. Concentration variations with distance are not known, and some populations may be receiving water with high contents of arsenic. Some degree of seasonal variation in concentrations is to be expected, since there are two seasons in El Salvador: rainy season, from May to October, when rivers carry greater volumes of water, and dry season, from November to April, when river flows are reduced to base flows and therefore a higher concentration of arsenic would be expected.

The origin and sources of arsenic in El Salvador are not only due to hydrothermal fluids discharged to the surface. The analysis of sediments from Lake Ilopango indicates that arsenic concentrations vary from 5.6 to 103 mg kg<sup>-1</sup>, and that this element is probably found in volcanic ashes (López *et al.*, in press). This means that there might be more arsenic sources disseminated throughout the country. There is also the possibility of contamination of groundwater.

Based on this, several studies should be carried out in order to shed some light about the real problem of arsenic in El Salvador. These studies should include the hydrogeological and geochemical characterization of the different sources of arsenic and their movement in the environment, both of surface and ground waters, considering their possible seasonal variations. Toxicological studies of the population – probably affected – and the flora and fauna of the region should also be carried out.

Finally, the best alternatives for eliminating or decreasing arsenic levels in contaminated waters should be researched. It should be mentioned that in El Salvador, with almost 7 million inhabitants and a population density of 352 inhabitants per km<sup>2</sup>, there are serious problems to supply drinking water to the population, which complicates the elimination of these contaminated water sources as consumption sources. The purification of arsenic-contaminated water could help solve the problem of water in El Salvador.

## References

- López, D.L., Ransom, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, F., Olmos, R. and Bundschuh, J. (2006): Volcanic pollution of arsenic and boron at Ilopango Lake, El Salvador. In: J. Bundschuh (ed.): *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*, Taylor & Francis (in press).
- McCutcheon, M. (1998): Anthropogenic and volcanic pollution at Coatepeque Lake, El Salvador. Senior Thesis, B.Sc. in Geology, 60 pages.
- Ransom, L., (2002): Volcanic diffuse soil degassing and lake chemistry of the Ilopango Caldera system, El Salvador, Central America. M. Sc. Thesis, Athens, Ohio University, 177 pages.
- Williams, H. and Meyer-Abich, H. (1955): Volcanism in the southern part of El Salvador, with particular reference to the collapse basins of lakes Coatepeque and Ilopango. *University of California Publications in Geological Sciences*, v. 32, p. 1-64.

## **Determinación de niveles de fondo y referencia de elementos traza en suelos de Catalunya, España. El caso del arsénico.**

*J. De Pablo<sup>1</sup>, V. Martí<sup>1</sup>, M. Rovira<sup>1</sup>, X. Martínez<sup>1</sup>, J.L. Cortina<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>CTM, Centro Tecnológico, Área de Tecnología Ambiental, Manresa, España*

*<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya, ETSEIB,*

*Barcelona, España*

*[jose.luis.cortina@upc.edu](mailto:jose.luis.cortina@upc.edu)*

### **Introducción**

Los elementos traza son aquellos presentes en medios naturales a niveles inferiores al 0.1% o aquellos que ocurren en ambientes naturales y alterados en cantidades pequeñas y, cuando están presentes en concentraciones biodisponibles suficientes, son tóxicos para los organismos vivos. Las fuentes de elementos traza pueden ser tanto naturales como antropogénicas. La industrialización y el uso intensivo del terreno han estado afectando los suelos con entradas de elementos traza relacionadas con prácticas agrícolas, metalúrgicas, producción de energía, emisiones de tráfico, disposición de residuos, entre otras. Además, la dispersión de los elementos traza en el medio ambiente, así como su movilidad en aguas subterráneas, ha recibido una atención considerable.

La determinación de los niveles de fondo y referencia regionales para elementos traza en suelos es esencial para comprender el estado actual de los suelos naturales en relación con el análisis del riesgo y gestión de los emplazamientos contaminados. No obstante, la influencia humana sobre la composición del suelo no puede ser completamente determinada debido a las fuentes difusas de contaminación. Además, la presencia natural en los materiales geológicos hace que los niveles de fondo de elementos traza pueden tener variaciones espaciales importantes. El presente trabajo se restringe a la Comunidad Autónoma de Catalunya (NE España) y se centra en la determinación de niveles de fondo y referencia de arsénico en suelos. Catalunya comprende un territorio de, 32.000 km<sup>2</sup>, con 6 millones de habitantes y una actividad industrial intensiva. El territorio presenta una diversidad morfológica significativa con un amplio rango de características geológicas y climatológicas.

El arsénico es un contaminante de preocupación pública debido a sus propiedades altamente carcinogénicas para los seres humanos. El consumo de alimentos y bebidas, así como el consumo de aguas contaminadas, son las vías de exposición más significativas para humanos. En general, las concentraciones de arsénico de la mayoría de ríos y lagos están por debajo de 10 µg l<sup>-1</sup> y las aguas subterráneas presentan concentraciones alrededor de 1-2 µg l<sup>-1</sup>. Aunque la principal fuente de As en los suelos es la roca origen, las fuentes antropogénicas de As han elevado los niveles de fondo. La fabricación de bienes comerciales basados en As, las cenizas resultantes de los combustibles fósiles y la agricultura son las principales fuentes antropogénicas de As.

Teniendo en cuenta una revisión bibliográfica sobre elementos traza en suelos, las necesidades regulatorias de la Agencia Catalana de Residuos y las características específicas de la región investigada, se han determinado, mediante muestreo y análisis, los niveles de fondo y referencia de As en suelos naturales, urbanos e industriales de Catalunya. Los puntos de muestreo natural fueron escogidos siguiendo un diseño sistemático aleatorio planificado con la ayuda de sistemas de información geográfica.

En una primera etapa, la ubicación de los puntos de muestreo naturales se

escogió dividiendo el territorio en 203 celdas cuadradas de 13 km de ancho. Se posicionó un punto de muestreo de forma aleatoria dentro de cada celda. Posteriormente, se definieron unas zonas de exclusión alrededor de zonas potencialmente afectadas: áreas urbanas e industriales, carreteras, vertederos y zonas mineras. La utilización de SIG y la cartografía permitieron la definición de unas zonas de exclusión. Las muestras inicialmente situadas dentro de una zona de exclusión fueron resituadas al punto más cercano permitido. En todos los puntos de muestreo se recogió muestra procedente de los primeros 20 cm de profundidad con la ayuda de una barrena manual. Para obtener la cantidad suficiente de muestra, la muestra final se compuso a partir de 3 sub-muestras.

### **Resultados y discusión**

Siguiendo las recomendaciones de la US Environmental Protection Agency sobre el análisis de datos, se aplicó el test de Walsh a los datos analíticos obtenidos con el fin de identificar posibles valores extremos. Los valores inferiores al límite de detección fueron substituidos por el límite de detección dividido por 2.

Comparando los valores promedio obtenidos con los valores disponibles en la bibliografía, el Ba y Cr muestran valores inferiores que los valores calculados para la media de los suelos mundiales. Por el otro lado, As, Hg, Pb, Sb y Se muestran valores promedios ligeramente superiores a la media mundial. Con excepción del As y el Co que muestran valores superiores, concuerdan con estudios previos realizados en Catalunya. Comparando concentraciones promedio de usos del suelo diferentes (naturales, urbanos e industriales), sólo en el caso del Pb y el Zn se observan valores significativamente diferentes.

### **Conclusiones**

Las concentraciones promedio de elementos traza estudiadas en suelos catalanes presentan valores cercanos a las concentraciones mundiales promedio y a los derivados de estudios previos a realizados en la zona de estudio. Con excepción del Pb y el Zn, no se observaron diferencias entre el contenido de elementos traza para diferentes usos del suelo. El Pb muestra valores elevados en muestras de suelos recogidas en zonas industriales y el Zn muestra el valor mas elevado en suelos naturales. Los intervalos superiores de confianza para la media y el percentil 50 se han escogido como valores indicativos de los niveles de fondo. En el caso de los niveles de referencia, se ha escogido el intervalo superior del percentil 95 como valor indicativo.

### **Referencias**

- Adriano, D.C. (2001): Trace elements in terrestrial environments. *Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. Springer.
- EPA Guidance for Data Quality Assessment (2000): Practical Methods for Data Analysis. Office of Environmental Information. Washington.
- Gilbert, R.O. (1987): Statistical methods for environmental pollution. Van Nostrand Reinhold.
- Sparks, D.L. (2003): Environmental soil chemistry. Academic Press.

## Determination of background and reference levels of trace elements in soils at Catalunya, Spain. The case of arsenic

*J. De Pablo<sup>1</sup>, V. Martí<sup>1</sup>, M. Rovira<sup>1</sup>, X. Martínez<sup>1</sup>, J. L. Cortina<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>CTM, Centro Tecnológico, Área de Tecnología Ambiental, Manresa, Spain*

*<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya, ETSEIB,*

*Barcelona, Spain*

*[jose.luis.cortina@upc.edu](mailto:jose.luis.cortina@upc.edu)*

### Introduction

Trace elements are the elements that are present in natural media at levels below 0.1% or those that occur in natural and/or altered environments in small amounts and, when their bioavailability is above a certain threshold, are toxic for living organisms. The sources of trace elements can be both natural and anthropogenic. Industrialization and the intensive use of the land have caused the introduction of trace elements in soils due to agricultural and metallurgic activities, energy production, traffic emissions, and waste disposal, among others. Also, the dispersion of trace elements in the environment, as well as their mobility in groundwater, has been the focus of a considerable number of studies.

The determination of regional background and reference levels for trace elements in soils is essential for understanding the current state of natural soils as regards risk analysis and management of contaminated locations. However, human influence over soil composition cannot be fully determined due to the existence of diffuse contamination sources. Also, the natural presence of trace elements in geological materials may cause important spatial variations in background levels. This work is restricted to the Autonomous Government of Catalunya (NE Spain) and is focused on the determination of background and reference levels for arsenic in soils. Catalunya spreads over a territory of 32,000 km<sup>2</sup>, with 6 million inhabitants and intensive industrial activity. The area presents a significant morphological diversity, with a wide range of geological and climatologic characteristics.

Arsenic is a contaminant of public concern due to its highly carcinogenic properties for human beings. The major exposure ways for humans are the consumption of food, drinks and contaminated water. In general, arsenic concentrations in most rivers and lakes are below 10 µ l<sup>-1</sup>, and groundwater presents concentrations around 1-2 µ l<sup>-1</sup>. Even though the main source of As in soils is the original rock, anthropogenic sources of As have raised background levels. The manufacture of commercial goods based on As, the ashes from fossil fuels, and agriculture are the main anthropogenic sources of As.

Taking into account a bibliographic review about trace elements in soils, the regulatory needs of the Catalan Agency of Residues, and the specific characteristics of the region surveyed, background and reference levels of As in natural, urban and industrial soils of Catalunya have been determined through sampling and analysis. Natural sampling points were selected following a random systematic design planned with the assistance of geographic information systems.

For the first stage, the location of natural sampling points was determined by dividing the whole area into 203 13-km wide square cells. One sampling point was randomly located inside each cell. Then, exclusion areas around potentially affected areas were defined: urban and industrial areas, roads, landfill sites, and mining regions. The use of GIS and cartography allowed the definition of exclusion areas. Samples initially located within an exclusion area were re-located to the nearest point allowed. For all

sampling points, a sample within the first 20 cm in depth was taken using a manual core-bit. In order to obtain enough sample material, the final sample was composed by three sub-samples.

### **Results and discussion**

Following the recommendations of the US Environmental Protection Agency on data analysis, the Walsh test was applied to analytical data in order to identify possible extreme values. Values below the detection threshold were replaced by the detection threshold divided by 2.

By comparison of the average values obtained with the values mentioned in the literature, it was observed that Ba and Cr values are below those calculated for the mean of soils worldwide. On the other hand, As, Hg, Pb, Sb and Se values are slightly above the global mean. With the exception of As and Co, whose values are higher, the remaining values are in agreement with prior studies carried out in Catalunya. When comparing average concentrations for different soil usage (natural, urban and industrial), only Pb and Zn present significantly different values.

### **Conclusions**

The average concentrations of trace elements found for Catalan soils present values similar to average global concentrations and to values obtained in previous studies of the relevant area. With the exception of Pb and Zn, no differences between the contents of trace elements for different soil usages were found. Pb shows high values in samples from industrial areas, and the highest value of Zn was found in natural soils. Higher confidence intervals for the mean value and 50 percentile have been selected as indicative values for background levels. In the case of reference levels, the highest interval of the 95 percentile was selected as indicator.

### **References**

- Adriano, D.C. (2001): Trace elements in terrestrial environments. *Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. Springer.
- EPA Guidance for Data Quality Assessment (2000): Practical Methods for Data Analysis. Office of Environmental Information. Washington.
- Gilbert, R.O. (1987): Statistical methods for environmental pollution. Van Nostrand Reinhold.
- Sparks, D.L. (2003): Environmental soil chemistry. Academic Press.

## Presencia y orígenes del arsénico en aguas subterráneas de México

*M<sup>a</sup> Aurora Armienta H.*

*Laboratorio de Química Analítica, Instituto de Geofísica, UNAM, México*  
*[victoria@geofisica.unam.mx](mailto:victoria@geofisica.unam.mx)*

El agua subterránea en diversas áreas de México presenta concentraciones de As superiores a la Norma Nacional para agua potable ( $0,025 \text{ mg l}^{-1}$ ). Este hecho es muy importante ya que los acuíferos constituyen la principal fuente de abastecimiento a las poblaciones (más del 60% en el país). La presencia de As se ha atribuido principalmente a fuentes naturales. Sin embargo, en la mayoría de los sitios se carece de estudios que permitan esclarecer los procesos que originan esta contaminación. La “Comarca Lagunera” al norte del país, fue la primera zona donde se detectaron afectaciones a la salud debidas al consumo de agua con altas concentraciones de As, en el año de 1958. El acuífero es de tipo libre constituido por un medio granular de sedimentos aluviales y otro fracturado integrado por rocas calcáreas y volcánicas. En 1990, se midió un rango de  $0,008 \text{ mg l}^{-1}$  a  $0,624 \text{ mg l}^{-1}$  de As en 128 pozos. La mitad de las muestras contuvieron más de  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$  de As. Diversos estudios reportaron enfermedades vasculares periféricas, queratosis, modificaciones en la pigmentación de la piel, cáncer de piel y problemas gastrointestinales (Cebrián et al., 1994). Se consideró una población expuesta de aproximadamente 400.000 personas, principalmente a As(V), en las zonas rurales del área (Del Razo et al., 1990). El origen del As en esa región es todavía un tema controvertido. Se han formulado diversas hipótesis que incluyen la influencia de un sistema hidrotermal, oxidación de minerales de As, y procesos de evaporación. Investigaciones posteriores han revelado presencia de As en otras áreas del norte de México. En el estado de Sonora, se midieron contenidos entre  $0,002 \text{ mg l}^{-1}$  y  $0,305 \text{ mg l}^{-1}$  en 173 pozos que abastecen a las ciudades más pobladas. En el valle de Guadiana, se detectaron concentraciones superiores a la norma en pozos de abastecimiento a la capital del estado de Durango, y zonas rurales aledañas. El agua subterránea se extrae de un acuífero libre, formado principalmente por material granular sedimentario. La concentración máxima ( $0,167 \text{ mg l}^{-1}$  de As) se localizó en la zona volcánica del valle. En ambos estados, con base en la distribución del As y la ausencia de fuentes antropogénicas evidentes, se ha concluido que su presencia se debe a procesos geogénicos (Alarcón-Herrera et al., 2001).

Una fuente potencial importante de As hacia el agua subterránea la constituyen sus minerales. La abundancia de As en el subsuelo mexicano se refleja en el hecho de que es uno de los cinco principales productores mundiales de este elemento. Es común la presencia de minerales de As asociados a sulfuros de Ag, Pb y Zn. En algunas zonas existen cantidades importantes de arsenopirita, escorodita, mimetita, adamita y tenantita. El desarrollo de procesos geoquímicos naturales y la extracción y beneficio de minerales, han incrementado las concentraciones de As en acuíferos dispersos en el territorio nacional. Zimapán, en el centro de México es un ejemplo de la relación entre presencia de As en el agua y explotación minera. Esta población ha basado su economía en la extracción y procesamiento de minerales desde la época colonial. A partir de la detección de As en el agua de consumo (que llegó a ser de  $1,1 \text{ mg l}^{-1}$  antes de 1996), se han efectuado investigaciones para identificar los orígenes y procesos causantes de su presencia en el agua subterránea. La principal fuente es natural. La oxidación y disolución de minerales como arsenopirita, escorodita, y tenantita, han aportado las

mayores concentraciones de As hacia el acuífero calizo profundo. Los depósitos de residuos mineros (jales o relaves), y la infiltración de los humos de fundidoras a través de suelo contaminaron el acuífero somero granular (Armienta et al., 2001). Aunque se desarrollaron obras hidráulicas costosas para extraer y transportar agua de buena calidad hacia Zimapán, el caudal no fue suficiente y continúan mezclándola con agua contaminada. Esto ha provocado que el agua potable sea todavía un riesgo para la salud, ya que análisis efectuados en junio de 2006 mostraron una concentración de  $0,27 \text{ mg l}^{-1}$  de As. En otras zonas mineras como el sur de la península de Baja California y el estado de San Luis Potosí, se ha demostrado también que la distribución y los contenidos de As en los acuíferos se deben a la presencia y explotación de minerales.

En varias áreas geotérmicas, las aguas subterráneas contienen también concentraciones de As elevadas. Los Azufres, es uno de los principales campos en explotación. Estudios desarrollados entre 1994 y 1996 hicieron evidente la contaminación de acuíferos someros y aguas superficiales en esa zona (Birkle y Merkel, 2000). En otras localidades aunque se ha evaluado la distribución de As en el agua no hay claridad sobre su origen. Por ejemplo, en la ciudad de Salamanca, en el centro del país la mayoría de los pozos urbanos presentan contenidos de As superiores a la norma. La concentración más alta ( $0,28 \text{ mg l}^{-1}$ ) se encontró cerca de una zona de fallas. El origen de la contaminación puede asociarse a un derrame de hidrocarburos, infiltración de residuos industriales o a procesos naturales (Rodríguez et al., 2005).

Se considera que existen 653 acuíferos en México. El As no se analiza rutinariamente en las fuentes de abastecimiento. Las características geológicas del territorio mexicano hacen evidente la necesidad de evaluar su distribución, la identificación de su grado de oxidación, As(III) o As(V), así como sus variaciones temporales en todo el país. Se requieren también desarrollar investigaciones interdisciplinarias para identificar sus orígenes y desarrollar alternativas para proporcionar agua libre de As a las poblaciones.

## Referencias

- Alarcón-Herrera, M.T., Flores-Montenegro, I., Romero-Navar, P., Martín-Domínguez, I.R., Trejo-Vázquez, R. (2001): Contenido de arsénico en el agua potable del Valle del Guadiana, México. *Ingeniería hidráulica en México XVI*, 63-70.
- Armienta, M.A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L.K., Mango, H. (2001): The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology* 40, 571-581.
- Birkle, P., Merkel, B. (2000): Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field of Los Azufres, Michoacán, Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 124, 371-410.
- Cebrián, M.E., Albores, A., García-Vergas, G., Del Razo, L.M. (1994): Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico. En: JO Nriagu (ed.). *Arsenic in the Environment Part II*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 93-107.
- Del Razo, L.M., Arellano, M.A., Cebrián, M.E. (1990): The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environmental Pollution* 64, 143-153.
- Rodríguez, R., Armienta, M.A., Mejía Gómez, J.A. (2005): Arsenic contamination of the Salamanca aquifer system in Mexico: a risk analysis. En: Bundschuh, Bhattacharya and Chandrasekharan (eds.). *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management*, Taylor & Francis Group, London, pp 77-83.

## Presence and origins of Arsenic in groundwater in Mexico

*M<sup>a</sup> Aurora Armienta H.*

*Laboratorio de Química Analítica, Instituto de Geofísica, UNAM, México*  
*[victoria@geofisica.unam.mx](mailto:victoria@geofisica.unam.mx)*

The groundwater in different areas of Mexico presents As concentrations that are above the National Standard for drinking water ( $0.025 \text{ mg l}^{-1}$ ). This is a very important fact because aquifers are the main supply source for many populated areas (more than 60% in the country). The presence of As has been mainly attributed to natural sources. However, there is a lack of studies for most of the sites so as to allow understanding the processes that cause this contamination. The *Comarca Lagunera*, an area with lagoons located in the northern region of the country, was the first site where health problems caused by the consumption of water with high concentrations of As were detected in 1958. This is a free aquifer conformed by a granular medium of alluvial sediments and a fractured medium composed by calcareous and volcanic rocks. In 1990, a range from  $0.008 \text{ mg l}^{-1}$  to  $0.624 \text{ mg l}^{-1}$  of As was measured in 128 wells. Half the samples contained more than  $0.05 \text{ mg l}^{-1}$  of As. Several studies reported peripheral vascular diseases, keratosis, changes in skin pigmentation, skin cancer, and gastrointestinal disorders (Cebrián *et al.*, 1994). It was estimated that a population of approximately 400,000 people was exposed mainly to As(V) in rural areas in that region (Del Razo *et al.*, 1990). The origin of As in that region is still a controversial issue. Several hypotheses have been proposed, including the influence of a hydrothermal system, the oxidation of As minerals, and evaporation processes. Subsequent research activities have revealed the presence of As in other areas in the north of Mexico. In the State of Sonora, As contents between  $0.002 \text{ mg l}^{-1}$  and  $0.305 \text{ mg l}^{-1}$  were measured in 173 wells that supply the most populated cities of the region. In the Guadiana valley, concentrations above the standard were detected in supply wells for the capital of the state of Durango and neighboring rural areas. Groundwater is extracted from a free aquifer that is mainly formed by sedimentary granular material. The maximum concentration values ( $0.167 \text{ mg of As l}^{-1}$ ) were located in the volcanic area of the valley. In both states, based on the distribution of As and the absence of evident anthropogenic sources, it has been concluded that its presence is due to geogenic processes (Alarcón-Herrera *et al.*, 2001).

A major potential source of As incorporation in groundwater are its minerals. The abundance of As in the Mexican subsoil is reflected by the fact that Mexico is one of the five largest global producers of this element. The presence of As minerals associated to Ag, Pb and Zn sulfides is common. In some areas there are important amounts of arsenopyrite, scorodite, mimetite, adamite and tennantite. The development of natural geochemical processes and the extraction and exploitation of minerals have increased As concentrations in scattered aquifers in the national territory. Zimapán, in the center of Mexico, is a clear example of the relation between the presence of As in water and mining exploitation. This population has based its economy on minerals extraction and processing since colonial times. Since the detection of As in consumption water (which reached values of  $1.1 \text{ mg l}^{-1}$  before 1996), research activities have been carried out in order to identify the origin and processes causing the presence of this element in groundwater. The main source is natural. The oxidation and dissolution of minerals such as arsenopyrite, scorodite and tennantite have contributed the greatest

concentrations of As towards the deep lime aquifer. Mining wastes deposits (tailings), as well as the infiltration of fumes from metalworking through the soil, contaminated the granular shallow aquifer (Armienta *et al.*, 2001). Even though expensive hydraulic works were carried out in order to extract and transport quality water to Zimapán, this volume is not enough and it continues to be mixed with contaminated water. As a consequence, drinking water is still a risk for human health – the analyses performed in June 2006 indicate that the concentration of As is of 0.27 mg l<sup>-1</sup>. In other mining areas, such as the south of the Baja California peninsula and the state of San Luis Potosí, it has also been demonstrated that the distribution and content of As in aquifers is due to the presence and exploitation of minerals.

In several geothermal areas, groundwater also presents high As concentrations. One of the major exploitation fields is Los Azufres. Studies carried out between 1994 and 1996 proved the contamination of shallow aquifers and surface waters in this area (Birkle and Merkel, 2000). In other locations, the origin of As in water is not yet clear, even though its distribution has been assessed. For example, in the city of Salamanca in the central region of the country, most urban wells present As content above the standard. The highest concentration (0.28 mg l<sup>-1</sup>) was found near a faults area. This contamination may be due to the spill of hydrocarbons, the infiltration of industrial wastes, or to natural processes (Rodríguez *et al.*, 2005).

There are officially 653 aquifers in Mexico. As is not routinely analyzed at supply sources. The geological characteristics of the Mexican territory require an assessment of the distribution of As and the identification of its oxidation state – As(III) or As(V) – and its variation in time throughout the country. Interdisciplinary research projects are also required in order to identify the origin of As and develop alternatives for the provision of As-free water to the population.

## References

- Alarcón-Herrera, M.T., Flores-Montenegro, I., Romero-Navar, P., Martín-Domínguez, I.R., Trejo-Vázquez, R. (2001): Contenido de arsénico en el agua potable del Valle del Guadiana, México. *Ingeniería hidráulica en México XVI*, 63-70.
- Armienta, M.A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L.K., Mango, H. (2001): The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology* 40, 571-581.
- Birkle, P., Merkel, B. (2000): Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field of Los Azufres, Michoacán, Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 124, 371-410.
- Cebrián, M.E., Albores, A., García-Vergas, G., Del Razo, L.M. (1994): Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico. In: JO Nriagu (ed.). *Arsenic in the Environment Part II*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 93-107.
- Del Razo, L.M., Arellano, M.A., Cebrián, M.E. (1990): The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environmental Pollution* 64, 143-153.
- Rodríguez, R., Armienta, M.A., Mejía Gómez, J.A. (2005): Arsenic contamination of the Salamanca aquifer system in Mexico: a risk analysis. In: Bundschuh, Bhattacharya and Chandrasekharan (eds.). *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management*, Taylor & Francis Group, London, pp 77-83.

## Estudios de determinación y remoción de arsénico en aguas de la cuenca del río Sama en Tacna

C. Jorge<sup>1</sup>, M. Quintana<sup>1</sup>, S. Ponce<sup>1</sup>, J. Solís<sup>1,2</sup>, J. Rodríguez<sup>1,2</sup> y W. Estrada<sup>1,2</sup>

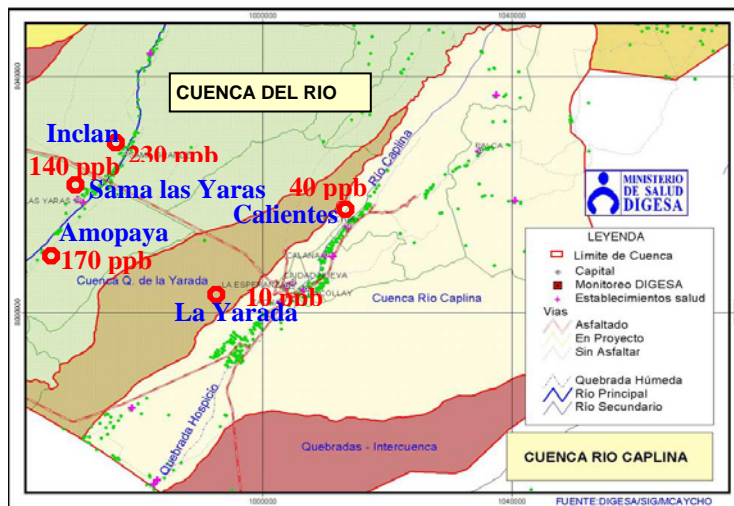
<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru s/n, Lima, Perú

<sup>2</sup>Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú  
[jrodriguez@ipen.gob.pe](mailto:jrodriguez@ipen.gob.pe)

El arsénico es un veneno para el ser humano que en dosis altas (más de 60 mg l<sup>-1</sup> en los alimentos o el agua) puede ser fatal. Niveles más bajos (entre 0,3 y 30 mg l<sup>-1</sup> en los alimentos o el agua) pueden causar irritación del estómago y los intestinos, náuseas, vómitos y diarrea, entre otros problemas. Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, la exposición prolongada a niveles de arsénico de 50 µg l<sup>-1</sup> puede producir cáncer de piel en 31 de cada 1000 habitantes.

En Perú existen diferentes fuentes de contaminación por arsénico en aguas. Las principales tienen origen geológico, como es el caso de la Laguna de Aricota, cuyos efluentes pasan por el volcán Yucamane, que al parecer es la fuente de contaminación de estas aguas (1). Otra fuente de contaminación arsenical es la actividad minera, que vierte efluentes, o por los pasivos ambientales que se convierten en vectores de contaminación, como el caso de los relaves mineros en La Oroya.

En este trabajo se presentan los resultados de los estudios de campo realizados en las cuencas del río Sama y Quebrada de La Yarada, departamento de Tacna, Perú entre diciembre de 2004 y septiembre de 2006. Los diferentes distritos y comunidades estudiadas y los niveles promedio de As medido en el agua se muestran en la Figura.



**Figura.** Sitios estudiados en el departamento de Tacna, junto con la [As] medido. Mapa adaptado de (2).

Es necesario resaltar que Tacna está irrigada por las cuencas de los ríos Caplina, Sama y Locumba. La cuenca del río Caplina tiene una disponibilidad hídrica de 107 m<sup>3</sup>/habitante/año (INRENA 2005), la más baja del país. Al hacer una comparación entre las relaciones de la demanda total de agua respecto de la oferta de agua superficial, el valor en Tacna es 0,8 y en Locumba-Sama es de 0,38. Esto colocaría a Tacna en mejores condiciones, salvo por la presencia de contaminantes como el arsénico.

El principal objetivo de este estudio fue la evaluación del contenido de As en el agua subterránea y superficial utilizada por los pobladores de la comunidad Asociación Agropecuaria de Amopaya. La determinación de arsénico en agua se realizó con el ensayo de campo Merckoquant®, que reporta valores semicuantitativos; en segundo lugar, se realizaron análisis espectrofotométricos, que dieron resultados más precisos. Estos valores se compararon con medidas realizadas por la técnica de activación neutrónica. Los valores obtenidos a lo largo del estudio muestran que en varias de las comunidades estudiadas están por encima del límite máximo permisible (ver Figura), haciendo a estas aguas no aptas para el consumo humano. Además, las diferentes comunidades comprendidas en el muestreo consumen el agua en su alimentación sin tratamiento alguno.

Las aguas muestran alta turbidez (Calientes, Sama Inclán), alto contenido de sales (Sama Las Yaras y Amopaya) o, en algunos casos, presenta contaminación debido al mal almacenamiento. Presenta dureza elevada y contiene iones metálicos. Se observa una correlación entre el incremento del contenido de arsénico, sólidos totales y sólidos disueltos en las muestras provenientes de la zona de Sama Las Yaras. La relación entre el contenido de oxígeno disuelto y el arsénico no es muy marcada, pero lo es con los sólidos disueltos. Las lluvias estacionales serían las causantes de estas variaciones. La alcalinidad y dureza del agua utilizada para el consumo de la población se ven fuertemente influenciadas por el periodo del año: entre noviembre y marzo se registran valores elevados de alcalinidad entre 150-300 mg l<sup>-1</sup> y dureza entre 800-900 mg l<sup>-1</sup>. Adicionalmente, es necesario resaltar que a partir de los datos del Ministerio de Salud del Perú (3), se ha observado una mayor incidencia de dermatitis y eczemas para el caso de Tacna y Puno, que podría deberse a la exposición prolongada al arsénico de los pobladores de estas zonas.

El método de eliminación de As utilizando energía solar (4) consiste en colocar una botella transparente llena de agua conteniendo arsénico y unas 3-5 gotas de limón, bajo irradiación solar por alrededor de 4 horas. Dentro de la botella, además, se coloca alambre de hierro sin acerar (N° 12). Luego de la irradiación, la botella se deja en posición vertical por una noche. La filtración se efectúa mediante un embudo con algodón, de forma que el filtrado sea lento (por goteo), logrando de esta manera que los flóculos no precipitados sean retenidos y con ellos el arsénico. Esto se evidencia por la coloración rojiza parda que se impregna en el algodón; el agua recuperada es transparente, sin turbidez y la remoción de arsénico mediante este método es muy efectiva, llegando al 95%.

## Referencias

M. Castro de Esparza (2004): Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina: su efecto en la salud pública. Actas del III seminario internacional sobre evaluación y manejo de las fuentes de agua de bebida contaminada con arsénico, Universidad de Chile, 8 al 11 de noviembre del 2004.

[http://www.digesa.minsa.gob.pe/pw\\_sig/mapas\\_rios/1000/tacna.htm](http://www.digesa.minsa.gob.pe/pw_sig/mapas_rios/1000/tacna.htm).

[www.minsa.gob.pe](http://www.minsa.gob.pe).

C. Jorge, J. Nieto, S. Ponce, J. Rodríguez, J. Solís y W. Estrada (2003): Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar en Lima, Perú. En: Marta Litter y Héctor Mansilla (eds.): Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina, Capítulo 3. Bs. As. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/Raos-2003.pdf>.

## Studies for the determination and removal of arsenic from waters of the Sama River basin in Tacna

C. Jorge<sup>1</sup>, M. Quintana<sup>1</sup>, S. Ponce<sup>1</sup>, J. Solís<sup>1,2</sup>, J. Rodríguez<sup>1,2</sup> and W. Estrada<sup>1,2</sup>

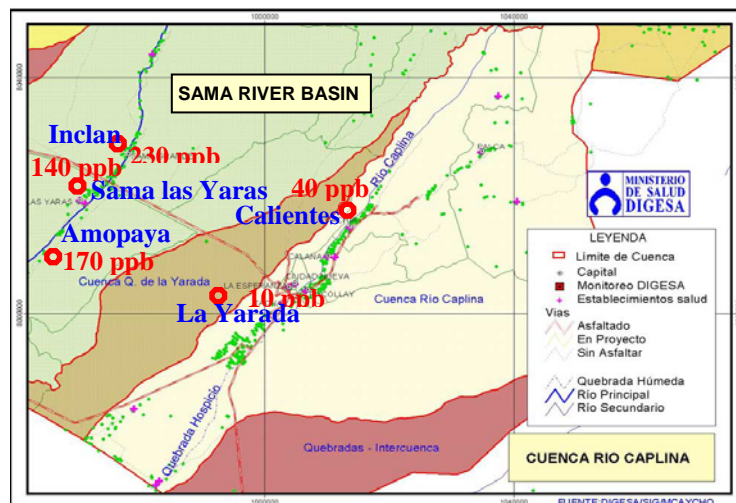
<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru s/n, Lima, Peru

<sup>2</sup>Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Peru  
[jrodriguez@ipen.gob.pe](mailto:jrodriguez@ipen.gob.pe)

Arsenic is a poison for human beings, and in high doses (more than 60 mg I<sup>-1</sup> in food or water) can be fatal. Lower levels (between 0.3 and 30 mg I<sup>-1</sup> in food or water) can cause irritation of the stomach and intestines, nausea, vomits and diarrhea, among other problems. According to the US Environmental Protection Agency, prolonged exposure to arsenic levels of 50 µg I<sup>-1</sup> can cause skin cancer in 31 out of 1000 inhabitants.

There are different contamination point sources by arsenic in water in Peru. The most important ones are of geological origin, as is the case of Aricota Lagoon, whose effluents go through Yucamane Volcano, which seems to be the contamination point source for these waters (1). A second contamination source for arsenic is mining, through discharged effluents or environmental liabilities that become contamination vectors, as in the case of mining tailings in La Oroya.

This paper presents the results obtained with the field studies carried out at the basins of rivers Sama and Quebrada in La Yarada, department of Tacna, Peru, between December 2004 and September 2006. The different districts and communities studied and the average levels of As measured in water are shown in the figure below.



**Figure.** Sites studied in the department of Tacna, together with measured [As].  
Map adapted from (2).

It should be noted that Tacna is irrigated by the basins of rivers Caplina, Sama and Locumba. The basin of the Caplina River has a hydric availability of 107 m<sup>3</sup>/inhabitant/year (INRENA 2005), the lowest in the country. When comparing the total demand of water / availability of surface water ratio, the value for Tacna is 0.8 and for Locumba-Sama is 0.38. This would place Tacna in a better situation, except for the

presence of contaminants such as arsenic.

The main purpose of this study was assessing the content of As in ground and surface waters used by the inhabitants of the Asociación Agropecuaria community in Amopaya. The determination of arsenic in water was carried out with the Merckoquant® field test, which reports semi-quantitative values. Spectrophotometric analyses that yielded more precise results were also performed. These values were compared with measurements carried out by the neutron activation technique. The values obtained with this study show that several of the communities studied are above the maximum permissible limit (see figure), which makes these waters non-suitable for human consumption. Also, the inhabitants of the communities sampled consume water with no prior treatment.

Waters present a high turbidity (Calientes, Sama Inclán), high contents of salts (Sama Las Yaras and Amopaya) or, in some cases, contamination caused by inadequate storage. Their hardness is elevated and they contain metallic ions. There is a correlation between the increase in the content of arsenic, total solids and dissolved solids in the samples from the Sama Las Yaras area. The relation between dissolved oxygen and arsenic content is not too marked, but it is noticeable in the case of dissolved solids. Seasonal rains would be the cause of these variations. The alkalinity and hardness of the water used for human consumption are strongly influenced by the period of the year: between November and March alkalinity values are high, between 150-300 mg l<sup>-1</sup> and the hardness varies between 800-900 mg l<sup>-1</sup>. Additionally, it should be noted that, based on data from the Ministry of Health of Peru (3), a greater incidence of dermatitis and eczemas has been observed for the areas of Tacna and Puno, which could be due to the prolonged exposure to arsenic.

The As removal method that uses solar energy (4) consists in placing a transparent bottle filled with arsenical water and some 3-5 drops of lemon juice under solar irradiation for approximately 4 hours. A piece of non-steeled wire (No. 12) is also put inside the bottle. After irradiation, the bottle is left in vertical position one whole night. Filtration is done using a funnel with cotton inside to slow down the process, so as to allow non-precipitated floccules to be retained, and arsenic with them. This causes the cotton to acquire a dark reddish coloring, while the recovered water is transparent and limpid. Arsenic removal with this method is very effective, reaching rates of up to 95%.

## References

- M. Castro de Esparza (2004): Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina: su efecto en la salud pública. Proceedings of the III Seminario internacional sobre evaluación y manejo de las fuentes de agua de bebida contaminada con arsénico, Universidad de Chile, November 8 to 11, 2004.  
[http://www.digesa.minsa.gob.pe/pw\\_sig/mapas\\_rios/1000/tacna.htm](http://www.digesa.minsa.gob.pe/pw_sig/mapas_rios/1000/tacna.htm).  
[www.minsa.gob.pe](http://www.minsa.gob.pe).
- C. Jorge, J. Nieto, S. Ponce, J. Rodríguez, J. Solís and W. Estrada (2003): Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar en Lima, Perú. In: Marta Litter and Héctor Mansilla (eds.): Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina, Chapter 3. Bs. As.  
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/Raos-2003.pdf>.

## **Arsenic contamination of surface and groundwater in sulfide-rich environments. Case studies from Portugal**

*Maria Rosário Pereira<sup>1</sup> and Paula Freire Ávila<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Dep. Geologia, Univ. Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal*

*<sup>2</sup>INETI, Portugal*

*rpereira@utad.pt*

Portugal has a long tradition in mining. The first mining operations would have taken place in gossan type oxidation zones (for copper, zinc, lead, gold and silver) and in gold-bearing places done by Phoenicians (in the 11th century B.C.). The Romans ruled the Iberian Peninsula for about 600 years and intensely exploited gold and polymetallic sulfide vein deposits.

From the middle of the XIX century – coinciding with the start of the Industrial Revolution – mining became once more an important industry in Portugal and, by the end of the XIX century, approximately 300 concessions had been awarded, the main substances exploited being polymetallic sulfides from the Iberian Pyrite Belt (IPB), tungsten and tin, antimony and gold.

Portugal is at present the main producer of copper, tin and tungsten concentrates in the European Union, originated from world class deposits: Neves-Corvo mine (Cu, Sn) in the IPB and Panasqueira (W) in the north of the country.

Mining has left a millennial legacy of abandoned mines with tailing piles, waste rock, contaminated soils and waters.

Arsenic occurs in bedrock in many areas mainly associated with sulfide minerals and, through weathering, it is released and accumulates in soils, sediments, surface and groundwater, depending on geochemical conditions.

The aqueous chemistry of As differs significantly from most true metals. Arsenic is soluble across a wide pH range, and that means that contamination of waters by As is not a hazard exclusively associated with the generation of acid mine drainage.

Some studies are being developed in order to characterize the As pathway in areas where, from a geological point of view, release of trace metals and As species to the environment could happen naturally from enriched sulfide minerals associated with Au mineralization and with Sn-W mineralization, and where the use of contaminated land and water could represent a threat to human health.

Inorganic arsenic in both of the III and V oxidation states are recognized human carcinogens causing urinary bladder and lung and skin cancers (IARC, 1987); epidemiological data has shown a link between environmental As exposure and an increased risk of cancer in human populations (ATSDR, 1993). Chronic long-term exposure to As through drinking water has been associated with other human health effects, including hyperkeratosis, spotted melanosis, skin pigmentation and lung cancer (Tokonaga *et al.*, 2002).

Preliminary results on hydrogeochemistry studies point to the presence of As concentration in surface and groundwater above the limit for drinking water and for irrigation, in some villages reaching values in the order of hundreds of micrograms per liter.

The influence of abandoned mines and their tailings are the main source of As to sediments, soils and water. In the Freixeda abandoned gold mine, NE Portugal, As values are in the order of 800  $\mu\text{g l}^{-1}$  in groundwater and 60  $\mu\text{g l}^{-1}$  in surface water. The

affected region is not limited to the mining area because in private wells located in the surroundings, groundwater presents an As content  $> 10 \mu\text{g l}^{-1}$ . The presence of dispersed sulfides in mineralized quartz veins in the region could be the natural source of As in groundwater due to their easy oxidation and dissolution and to anoxic conditions in groundwater that keep Fe and As in solution (Pereira *et al.*, 2005). In regions with Sn-W mineralized quartz veins, abandoned mines are frequent. Analytical data from springs and wells show that groundwater has low mineralization ( $13 \mu\text{S cm}^{-1} < \text{EC} < 517 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) and are slightly acid to neutral ( $5.1 < \text{pH} < 7.5$ ), but are not appropriate for human consumption due to concentrations of Mn, Fe and As above the required limits (Pereira and Cordeiro, 2005). Speciation of As in some groundwater samples detected the presence of As(III), associated with high concentrations of dissolved Fe and Mn, and reductive redox potential (Ávila *et al.* 2006).

An overview on the actual state of knowledge about water quality in respect to arsenic in Portugal will be given, and some case studies on As contamination will be presented.

## References

- ATSDR (1993): Toxicological profile for arsenic. US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Agency for toxic substances and diseases registry, Atlanta, Georgia.
- Ávila, P., Pereira, M.R., Novais, H. and Ferreira, A. (2006): Arsénio nos solos, sedimentos e águas na envolvente da mina do Tuela (Vinhais, NE Portugal). Livro de resumos do VII Congresso Nacional de Geologia, Vol II, pp.443-446.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (1987): En: *IARC Monograph on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Overall evaluations of carcinogenicity: an update of IARC monographs 1-42 (Suppl. 7)*, 100-106.
- Pereira, M.R., Almeida, Carlos, Montes, Ricardo (2005): Arsenic and trace metals in groundwater of abandoned Au-Ag Freixeda Mine (Portugal NE). En: J. Loredó and F. Pendás (eds.): *Proceedings of the 9th IMWA Congress, Oviedo, Spain*, pp. 75 to 79.
- Pereira, M.R. and Cordeiro, C. (2005): Influence of Sn-W vein mineralization in groundwater geochemistry of Sá - Santa Valha - Sonim (NE Portugal). En: *Abstracts of 2nd Workshop of the Iberian Regional Working Group on Hardrock Hydrogeology, Évora, Portugal*, pp. 20.
- Tokonaga, H., Roychowdhury, T., Chandraskaran, N., Uchino, T., Ando, M. (2002): Urinary arsenic species in an arsenic-affected area of West Bengal, India. *Appl. Organometal. Chem.*, 16, 406 -414.

## **Contaminación de aguas superficiales y subterráneas con arsénico en entornos ricos en sulfuros. Casos en Portugal**

*Maria Rosário Pereira<sup>1</sup> y Paula Freire Ávila<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Dep. Geología, Univ. Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal*

*<sup>2</sup>INETI, Portugal*

*[rpereira@utad.pt](mailto:rpereira@utad.pt)*

Portugal tiene una larga tradición minera. Las primeras operaciones mineras habrían sido desarrolladas en el siglo XI aC por los fenicios en zonas de oxidación del tipo de monteras de hierro (para cobre, cinc, plomo, oro y plata) y en lugares con presencia de oro. Los romanos dominaron la Península Ibérica durante aproximadamente 600 años y explotaron con intensidad los depósitos de oro y de vetas de sulfuros polimetálicos.

Desde mediados del siglo XIX, en coincidencia con el inicio de la Revolución Industrial, la minería volvió a ser una industria importante en Portugal y, para fines del siglo XIX, se habían adjudicado aproximadamente 300 concesiones. Las principales sustancias explotadas eran sulfuros polimetálicos de la Franja Pirítica Ibérica (FIP), tungsteno y estaño, antimonio y oro.

En la actualidad Portugal es el mayor productor de concentrados de cobre, estaño y tungsteno de la Unión Europea, provenientes de depósitos de primera categoría: la mina Neves-Corvo (Cu, Sn) en la FIP y Panasqueira (W) en el norte del país.

La minería ha dejado un legado milenario de minas abandonadas con pilas de relaves, rocas de deshecho y aguas y suelos contaminados.

El arsénico ocurre en el basamento en muchas áreas asociadas principalmente con minerales de sulfuro y, mediante la meteorización, se libera y acumula en los suelos, los sedimentos y el agua superficial y subterránea, dependiendo de las condiciones geoquímicas.

La química del As en medio acuoso difiere marcadamente de la de la mayoría de los verdaderos metales. El arsénico es soluble en una amplia gama de valores de pH, lo que significa que la contaminación de aguas con As no es un peligro asociado exclusivamente con la generación de drenaje ácido en las minas.

Se están realizando algunos estudios para caracterizar la vía del As en áreas en donde, desde una perspectiva geológica, la liberación de oligoelementos y especies del As al medioambiente podría ocurrir de manera natural a partir de minerales ricos en sulfuros en asociación con la mineralización de Au y Sn-W, y en donde el uso de tierras y aguas contaminadas podría representar una amenaza para la salud humana.

El arsénico inorgánico en sus dos estados de oxidación, III y V, es un reconocido carcinógeno humano que ocasiona cáncer de vejiga, cáncer de pulmón y cáncer de piel (IARC, 1987). Datos epidemiológicos han demostrado una relación entre la exposición a As medioambiental y un mayor riesgo de desarrollar cáncer en poblaciones humanas (ATSDR, 1993). La exposición crónica a largo plazo al As a través de agua de bebida se ha asociado con otros efectos en la salud humana, entre ellos hiperqueratosis, manchas en la piel (melanosis), pigmentación de la piel y cáncer de pulmón (Tokonaga y col., 2002).

Los resultados preliminares de los estudios hidrogeoquímicos señalan la presencia de una concentración de As en aguas superficiales y subterráneas por encima del límite para agua de bebida y riego, que en algunas comunidades alcanza a los

cientos de microgramos por litro.

La influencia de minas abandonadas y sus relaves son la principal fuente de As en los sedimentos, los suelos y el agua. En la mina abandonada de oro en Freixeda, NE de Portugal, los valores de As son del orden de  $800 \mu\text{g l}^{-1}$  en aguas subterráneas y  $60 \mu\text{g l}^{-1}$  en aguas superficiales. La región afectada no se limita al área minera porque en los pozos privados que se encuentran en los alrededores el agua subterránea presenta un contenido de As  $> 10 \mu\text{g l}^{-1}$ . La presencia de sulfuros dispersos en vetas de cuarzo mineralizado en la región podría ser la fuente natural de As en aguas subterráneas a causa de la facilidad de oxidación y disolución y de las condiciones anóxicas del agua subterránea que mantienen al Fe y al As en solución (Pereira et al., 2005). En regiones con vetas de cuarzo mineralizado de Sn-W, es frecuente encontrar minas abandonadas. Los datos analíticos de las vertientes y los pozos indican que el agua subterránea tiene una mineralización baja ( $13 \mu\text{S cm}^{-1} < \text{EC} < 517 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) y es levemente ácida a neutra ( $5,1 < \text{pH} < 7,5$ ), pero no es adecuada para el consumo humano porque las concentraciones de Mn, Fe y As superan los límites requeridos (Pereira y Cordeiro, 2005). La especiación del As en algunas muestras de agua subterránea detectó la presencia de As(III) asociado con concentraciones elevadas de Fe y Mn disueltos y un potencial redox reductor (Ávila y col. 2006).

Se proporcionará una descripción general del estado actual de conocimientos acerca de la calidad del agua en relación con el contenido de arsénico en Portugal y se presentarán algunos casos de contaminación con As.

## Referencias

- ATSDR (1993): Toxicological profile for arsenic. US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Agency for toxic substances and diseases registry, Atlanta, Georgia.
- Ávila, P., Pereira, M.R., Novais, H. y Ferreira, A. (2006): Arsénio nos solos, sedimentos e águas na envolvente da mina do Tuela (Vinhais, NE Portugal). Livro de resumos do VII Congresso Nacional de Geologia, Vol II, pp.443-446.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (1987): In: *IARC Monograph on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Overall evaluations of carcinogenicity: an update of IARC monographs 1-42 (Suppl. 7)*, 100-106.
- Pereira, M.R., Almeida, Carlos, Montes, Ricardo (2005): Arsenic and trace metals in groundwater of abandoned Au-Ag Freixeda Mine (Portugal NE). In: J. Loredó y F. Pendás (eds.): *Proceedings of the 9th IMWA Congress, Oviedo, Spain*, pp. 75 a 79.
- Pereira, M.R. y Cordeiro, C. (2005): Influence of Sn-W vein mineralization in groundwater geochemistry of Sá - Santa Valha - Sonim (NE Portugal). In: *Abstracts of 2nd Workshop of the Iberian Regional Working Group on Hardrock Hydrogeology, Évora, Portugal*, pp. 20.
- Tokonaga, H., Roychowdhury, T., Chandraskaran, N., Uchino, T., Ando, M. (2002): Urinary arsenic species in an arsenic-affected area of West Bengal, India. *Appl. Organometal. Chem.*, 16, 406 -414.

## **Evaluación de riesgo ambiental por presencia de arsénico en el sector oeste del acuífero Raigón, departamento de San José, Uruguay. Presentación del proyecto.**

A. R. Guérèquiz<sup>1,2</sup>, N. Mañay<sup>2</sup>, C. Goso Aguilar<sup>3</sup> y J. Bundschuh<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

<sup>2</sup>Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

<sup>3</sup>Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

<sup>4</sup>International Technical Cooperation Program, CIM (GTZ/BA), Frankfurt, Alemania;  
Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), UEN, PySA, San José, Costa Rica  
[rosario@fcien.edu.uy](mailto:rosario@fcien.edu.uy)

En algunos países latinoamericanos, la problemática del contenido de arsénico en agua de bebida adquiere dimensiones titánicas. En Uruguay, la falta de datos y estudios sistemáticos sobre el tema deja a la población expuesta a un riesgo potencial. Por esta razón, surgió la inquietud de evaluar el riesgo ambiental por presencia de As en agua subterránea, siendo el acuífero Raigón el punto de comienzo. Se presentan algunos datos preliminares.

Debido al deterioro cualitativo y cuantitativo de las fuentes de agua superficiales, se buscan alternativas para el abastecimiento de agua en las fuentes subterráneas. Al sur del Departamento de San José, Uruguay, está ubicado el Sistema Acuífero Raigón (SAR), que abarca una superficie de 1.800 km<sup>2</sup> y cuenta con una población de 47.000 habitantes en la zona de incumbencia del acuífero. Su principal actividad económica es la agropecuaria. El “Programa de Manejo de Recursos Naturales y Desarrollo del Riego” (PRENADER), financiado por el Banco Mundial, fue concebido en 1997 para resolver de forma inmediata los problemas de abastecimiento de agua en diferentes regiones del país, siendo una de ellas la región comprendida por el Acuífero Raigón. En este marco, entre 1998 y 2002 se realizaron en el SAR 3500 perforaciones profundas destinadas a riego y abastecimiento de establecimientos ganaderos, sin estudios previos de impacto/riesgo ambiental. Por otra parte, de los varios estudios que se han realizado en el SAR (OIEA RLA/8/31), ninguno ha abordado la geoquímica de los metales tóxicos. El aumento del número de pozos provocó la sobreexplotación del sistema, produciendo descensos importantes en los niveles freáticos y favoreciendo la exposición de las rocas a condiciones oxidantes, lo cual trajo como consecuencia la movilización de los metales y su llegada al agua subterránea.

En base a la geología del área y apoyados en bibliografía (Smedley y Kinniburgh, 2002), se realizó una primera selección de áreas potenciales de riesgo de exposición al arsénico a los efectos de realizar un relevamiento de campo preliminar (*screening*) en el marco del proyecto de tesis de doctorado del primer autor. Los objetivos principales del proyecto incluyen una revisión bibliográfica de las características del área a estudiar, el muestreo sistemático del agua y sedimentos para la determinación de As y otros metales tóxicos, así como establecer el riesgo ambiental de la población expuesta, como un trabajo integrado de geología y toxicología (geología médica).

Como antecedentes geológicos, el Sistema Acuífero Raigón forma parte de algunas de las litologías sedimentarias cenozoicas de la Cuenca Santa Lucía. Esta cuenca se trata de un *pull-apart* cretácico (Veroslavsky, 1999). Está formado casi en su totalidad por la Formación Raigón, definida por Goso (1969). Está integrada por

depósitos continentales con predominio de un sistema fluvio deltaico con preeminencia de facies arenosas, conglomerádicas y pelíticas. Expone sus potencias máximas en áreas costeras, del orden de 40 a 45 metros. En algunas localidades, se encuentran niveles decimétricos de depósitos piroclásticos (cenizas) intercalados en esta unidad. La Fm. Raigón está cubierta en gran parte por los depósitos de la Formación Libertad (Goso, 1969), que está principalmente formada por sedimentos arcillosos, limos-arcillosos y loess, con concreciones de carbonatos de calcio y pequeños cristales de yeso. En esta unidad, también se encuentran en algunas localidades niveles decimétricos de depósitos piroclásticos (cenizas) intercalados (Goso, C, com. pers. 10/2005).

Las determinaciones preliminares de arsénico para el acuífero Raigón en 22 muestras de agua subterránea revelaron un promedio entre 25 – 50  $\mu\text{g l}^{-1}$ , con algunos datos superiores a 50  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Como referencia, en Argentina, las aguas subterráneas de la provincia de Santa Fe contienen arsénico natural en diferentes concentraciones. Por su parte, en la provincia de Buenos Aires ocurren situaciones similares en el acuífero Puelche, que presenta la misma edad y litología que el SAR (Vázquez y col. 2000).

En base a lo expuesto, se evidencia la existencia de un riesgo ambiental potencial por presencia de arsénico en la salud de las poblaciones que consumen estas aguas, lo cual justifica el estudio propuesto. Esta investigación expondrá por primera vez en Uruguay las interacciones entre la geología y la toxicología (geología médica), así como pautas geológicas para evaluar el riesgo ambiental por presencia de arsénico y otros metales tóxicos en las aguas subterráneas de consumo humano y animal en la zona Oeste del SAR. Se espera lograr correlacionar los datos toxicológicos de grupos poblacionales expuestos en el área estudiada.

## Referencias

- Bossi, J., Ferrando, L., Montaña, J., Campal, N., Morales, H., Gancio, F., Schipilov, A., Piñeyro, D., Sprechmann, P. (1998): Carta geológica del Uruguay a escala 1:500.000. CD-ROM *Geoeditores SRM*. Montevideo.
- Goso H. (1969): Carta geológica de la región San José Sur. Inédito.
- IMGA: International Medical Geology Association: [www.medicalgeology.org](http://www.medicalgeology.org).
- Proyecto Regional de Cooperación Técnica OIEA RLA/8/031 (2004): Manejo integrado y sostenible de aguas subterráneas en América Latina: gestión sostenible del acuífero Raigón, Uruguay. Informe técnico.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17, pp 517-568.
- Vazquez, H., Ortolani, V., Rizzo, G., Bachur, J., y V. Pidustwa (2000): Arsénico en aguas subterráneas: criterios para la adopción de límites tolerables. Ente Regulador de Servicios Sanitarios (ENRESS) de la Provincia de Santa Fe, Argentina. Informe interno.
- Veroslavsky, G. (1999): Geología da bacia de Santa Lucia, Uruguai. São Paulo, pp. 152. Tesis de doctorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.

## **Assessment of the environmental risk caused by the presence of arsenic in the western area of the Raigón aquifer, department of San José, Uruguay. Project presentation**

*A. R. Guérèquiz<sup>1,2</sup>, N. Mañay<sup>2</sup>, C. Goso Aguilar<sup>3</sup> and J. Bundschuh<sup>4</sup>*

*<sup>1</sup>Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*

*<sup>2</sup>Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*

*<sup>3</sup>Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*

*<sup>4</sup>International Technical Cooperation Program, CIM (GTZ/BA), Frankfurt, Germany;  
Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), UEN, PySA, San José, Costa Rica  
[rosario@fcien.edu.uy](mailto:rosario@fcien.edu.uy)*

In some Latin American countries, the problem of arsenic content in drinking water acquires titanic dimensions. In Uruguay, the lack of data and systematic studies on this issue leaves the population exposed to a potential risk. For this reason, it was decided to assess the environmental risk caused by the presence of As in groundwater taking the Raigón aquifer as a starting point. Some preliminary data are presented.

Due to the qualitative and quantitative deterioration of surface water sources, groundwater sources are sought for as alternative water supply sources. The Raigón Aquifer System (SAR) is located in the south of the department of San José, Uruguay. It covers a surface of 1,800 km<sup>2</sup> and has a population of 47,000 inhabitants within the reach range of the aquifer. Agriculture and cattle breeding are the main economic activities of the area. The “Program for the Management of Natural Resources and Irrigation development” (PRENADER), financed by the World Bank, was conceived in 1997 to provide an immediate solution to water supply problems in different regions of the country, one of these being the region covered by the Raigón aquifer. In this framework, between 1998 and 2002, 3500 deep drillings to be used for irrigation and supply for cattle farms were done in the SAR, with no prior environmental risk/impact studies. On the other hand, none of the studies carried out at the SAR (OIEA RLA/8/31) have considered the geochemistry of toxic metals. The increase in the number of wells caused an overexploitation of the system, which resulted in a significant decrease of phreatic levels thus favoring the exposure of rocks to oxidizing conditions. This in turn resulted in the mobilization of metals and their passage to groundwater.

Based on the geology of the area and on the bibliography (Smedley and Kinniburgh, 2002), a first selection of potential risk areas of exposure to arsenic was performed in order to carry out a preliminary field survey (screening) in the framework of the doctorate thesis of the first author. The main objectives of the project include a bibliographic review of the characteristics of the area to study, the systematic sampling of water and sediments to determine the presence of As and other toxic metals, and the assessment of the environmental risk for the exposed population, thus combining Geology and Toxicology (Medical Geology).

Geologically, the Raigón Aquifer System is part of some of the Cenozoic sedimentary lithologies of Santa Lucía Basin. This basin is a Cretaceous pull-apart (Veroslavsky, 1999). It is formed almost in its integrity by the Raigón Formation, defined by Goso (1969). It is composed by continental deposits with a prevalence of a pluvial-deltaic system mostly with sandy, conglomerate and pelitic facies. Its maximum thicknesses, of about 40 to 45 meters, are found in coastal areas. Some sites have

decimetric levels of pyroclastic deposits (ashes) interleaved with this unit. The Raigón Formation is greatly covered by the deposits of the Libertad Formation (Goso, 1969), which is mainly composed by clayey, silty-clayey and loessic sediments, with aggregates of calcium carbonate and small gypsum crystals. In this unit there are also some sites with decimetric levels of interleaved pyroclastic deposits (ashes) (Goso, C, personal communication 10/2005).

Preliminary determination of arsenic in 22 samples of groundwater from the Raigón aquifer revealed an average content between 25 and 50  $\mu\text{g l}^{-1}$ , with some data above 50  $\mu\text{g l}^{-1}$ . As a point of reference, groundwater in the province of Santa Fe, Argentina, contains natural arsenic at different concentrations. The same occurs in the province of Buenos Aires with the Puelche aquifer, whose age and lithology are similar to those of the SAR (Vázquez *et al.* 2000).

Based on these data, there is an apparent potential environmental risk due to the presence of arsenic that could affect the health of populations consuming these waters. This is a good reason to carry out the study proposed. This research project will resort for the first time in Uruguay to the interactions between Geology and Toxicology (Medical Geology), as well as to geological guidelines for the assessment of the environmental risk associated to the presence of arsenic and other toxic metals in groundwater for human and animal consumption in the western region of the SAR. A correlation of toxicology data from exposed communities in the study area is expected.

## References

- Bossi, J., Ferrando, L., Montaña, J., Campal, N., Morales, H., Gancio, F., Schipilov, A., Piñeyro, D., Sprechmann, P. (1998): Carta geológica del Uruguay a escala 1:500.000. CD-ROM *Geoeditores SRM*. Montevideo.
- Goso H. (1969): Carta geológica de la región San José Sur. Unpublished.
- IMGA: International Medical Geology Association: [www.medicalgeology.org](http://www.medicalgeology.org).
- Proyecto Regional de Cooperación Técnica OIEA RLA/8/031 (2004): Manejo integrado y sostenible de aguas subterráneas en América Latina: gestión sostenible del acuífero Raigón, Uruguay. Technical report.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17, pp 517-568.
- Vázquez, H., Ortolani, V., Rizzo, G., Bachur, J., and V. Pidustwa (2000): Arsénico en aguas subterráneas: criterios para la adopción de límites tolerables. Ente Regulador de Servicios Sanitarios (ENRESS) de la Provincia de Santa Fe, Argentina. Internal report.
- Veroslavsky, G. (1999): Geología da bacia de Santa Lucia, Uruguai. São Paulo, pp. 152. Doctorate thesis. Instituto de Geociências e Ciências Exactas, Universidade Estadual Paulista.

# Contaminación de las aguas subterráneas por arsénico en Nicaragua

*Tania Larios Castro*

*Centro de Investigación y Docencia en Medio Ambiente (CIEMA), Managua,*

*Nicaragua*

*[tmlariosc@yahoo.com](mailto:tmlariosc@yahoo.com)*

## **Resumen**

En Nicaragua, durante un período de dos años (2004-2005), se realizó un monitoreo de las fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano de zonas rurales (pozos perforados, pozos excavados y miniacueductos por gravedad). Los parámetros analizados fueron: conductividad eléctrica, pH, temperatura, turbiedad y arsénico total. Los resultados indican que, de 569 puntos muestreados, en 40 de ellos (8%) se determinaron concentraciones de As total que superan el valor límite permisible recomendado por la norma regional de calidad de agua CAPRE (Comité Coordinador Regional de Instituciones de Agua Potable y Saneamiento de Centro América, Panamá y República Dominicana), que es de  $10 \mu\text{g As l}^{-1}$ . Los pozos con mayor contenido de arsénico se han encontrado en los municipios de Kinuma-Chontales, San Juan de Limay-Estelí y El Llano La Tejera – Jinotega, donde los niveles de As varían en el rango de  $88 - 1.000 \mu\text{g l}^{-1}$ .

## **Introducción**

La primera alerta de afectados por arsénico en Nicaragua se dio en el año 1996, cuando 71 habitantes de la comunidad El Zapote, municipio de San Isidro, departamento de Matagalpa, en el norte de Nicaragua, presentaron manifestaciones clínicas de intoxicación crónica por arsénico, encontrándose que el pozo comunal perforado tenía  $1.320 \mu\text{g As l}^{-1}$  y en los pozos privados excavados la concentración de arsénico variaba entre 45 y  $66 \mu\text{g As l}^{-1}$ . (Gómez A., 2002).

Entre julio y octubre de 2002, un equipo de médicos especialistas, en coordinación con autoridades locales del Ministerio de Salud, realizó una evaluación clínica y de laboratorio del estado de salud de los habitantes de El Zapote, a fin de realizar un diagnóstico precoz de enfermedades asociadas con el arsenicismo. Como resultado de la evaluación, se observaron cifras significativamente altas de la presencia de parestesia, edema en miembros inferiores, ardor ocular, lesiones cutáneas y manifestaciones respiratorias entre los pobladores que ingirieron mayores niveles de arsénico. Entre otras afectaciones propias del arsenicismo, sobresalieron la queratosis y la hiperpigmentación.

Luego del huracán Mitch (octubre 1998), el EHP (Environmental Health Program), uno de los varios programas de cooperación que surgieron para restablecer y mejorar las condiciones de agua y saneamiento en las áreas afectadas por el Mitch, decidió realizar determinaciones de arsénico en el agua de cada uno de los pozos que perforó, resultando que de los 124 pozos que perforaron, el 4,8% tenía concentraciones de arsénico mayor a  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Este estudio se realizó en julio de 2001.

En julio de 2002, UNICEF (Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia) y el PIDMA-UNI (Programa de Investigación y Docencia en Medio Ambiente, Universidad Nacional de Ingeniería) realizaron un estudio a nivel nacional para conocer la prevalencia de la contaminación natural por arsénico, plomo y flúor de las aguas subterráneas. El 6% de las muestras analizadas tenían niveles de As  $>10 \mu\text{g l}^{-1}$ ; el rango de arsénico encontrado fue de  $10-88 \mu\text{g l}^{-1}$ . Este estudio se efectuó en las comunidades

de Cerro Mina de Agua (Villanueva), El Charco (Santa Rosa del Peñón), Santa Rosa del Peñón, La Cruz de la India (Santa Rosa del Peñón), Kimuna (La Libertad). En noviembre de 2003, para confirmar los resultados del estudio anterior, PIDMA-UNICEF realizaron muestreos en 10 puntos alrededor de cada uno de los puntos contaminados e identificados en 2002. Se confirmaron las altas concentraciones de As en las 6 localidades y se verificó la existencia de un total de 1.270 personas afectadas.

Antes de estos hallazgos, cuando se realizaban obras de abastecimiento de agua, la determinación de arsénico se obviaba o no se exigía. Debido a los estudios realizados, ahora es exigida la determinación de arsénico en toda fuente de agua a desarrollar para consumo humano. Para resolver esta situación, UNICEF fortaleció en 2003 la capacidad analítica de los laboratorios regionales de ENACAL (Empresa Nicaragüense de Acueductos y Alcantarillados) en los departamentos de Chontales, Estelí y Matagalpa, entregando a cada laboratorio equipos portátiles de medición de conductividad eléctrica, pH, temperatura, turbiedad y arsénico total (Arsenator).

### **Resultados**

Las fuentes de agua de los municipios de Boaco y Chontales fueron analizadas en un 85%, y las de Matagalpa y El Llano La Tejera en Jinotega en un 45% y 85% respectivamente. Los municipios que presentaron el mayor porcentaje de contaminación fueron Camoapa y Teustepe en Boaco con 21%, Cuapa y Comalapa con 15% y La Libertad en Chontales con 26%. Un caso excepcional fue la comunidad El Llano la Tejera en Jinotega, donde el 87% de los 86 pozos resultaron contaminados con concentraciones de arsénico en el rango de 0-1.000  $\mu\text{g As l}^{-1}$ . A nivel de todo el país puede decirse que un 8% de las fuentes de agua de las zonas rurales están contaminadas.

Actualmente no se cuenta con ningún sistema de remoción de arsénico; esto representa un alto riesgo para los consumidores por los efectos a la salud y, además, existen muchos lugares donde la única fuente de abastecimiento de agua está contaminada y, sin embargo, se continúa consumiendo agua.

### **Conclusiones**

Las localidades con mayores problemas de contaminación por arsénico en Nicaragua en la actualidad son Kinuma en Chontales y El Llano La Tejera en Jinotega.

Según el estudio de UNICEF, hasta el año 2002, unas 55.700 personas estaban ingiriendo agua contaminada con arsénico, y esta cifra puede ser mayor si se consideran las nuevas zonas afectadas.

No se ha desarrollado hasta ahora sistema alguno de remoción de As, lo que representa un enorme problema para la salud de las generaciones actuales y venideras.

### **Referencias**

- Barragne, P. (2004): Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por arsénico en Nicaragua. UNICEF.
- Estrada, F. (2003): Estudio preliminar de la incidencia del arsénico en aguas subterráneas con relación al medio físico natural en la región noroeste y sureste de Nicaragua. Período 2001-2002. Universidad Nacional de Ingeniería UNI. Programa de Investigación y Docencia en Medio Ambiente.
- González, M. (1988): Exposición al arsénico en comunidades rurales de San Isidro, Matagalpa. OPS/OMS. Nicaragua 1988.
- Gómez, A. (2002): Monitoreo y atención de intoxicados con arsénico en El Zapote-San Isidro, Departamento de Matagalpa. Nicaragua. (Estudio realizado con apoyo financiero de UNICEF por MINSAs).

# Arsenic contamination of groundwater in Nicaragua

*Tania Larios Castro*

*Centro de Investigación y Docencia en Medio Ambiente (CIEMA), Managua,*

*Nicaragua*

*[tmlariosc@yahoo.com](mailto:tmlariosc@yahoo.com)*

## **Summary**

In Nicaragua, water supply sources for human consumption in rural areas (drilled wells, dug wells and gravity-flow mini-aqueducts) were monitored during a two-year period (2004-2005). The parameters analyzed were: electric conductivity, pH, temperature, turbidity and total arsenic. Results indicate that, from 569 sampled sites, 40 (8%) had concentrations of total As above the permissible maximum limit regional standard of  $10 \mu\text{g As l}^{-1}$  for water quality recommended by the CAPRE (Regional Coordinating Committee of Drinking Water Organizations and Sanitation of Central America, Panama and Dominican Republic). The wells that had the highest content of arsenic were located at the municipalities of Kinuma-Chontales, San Juan de Limay-Estelí and El Llano La Tejera – Jinotega, where As levels vary between  $88\text{-}1,000 \mu\text{g l}^{-1}$ .

## **Introduction**

The first alert of people affected by arsenic in Nicaragua was in 1996, when 71 inhabitants of the community El Zapote, municipality of San Isidro, department of Matagalpa, in the north of Nicaragua, presented clinical manifestations of chronic intoxication with arsenic. After analyzing water sources, it was found that As concentration in the community drilled well was  $1,320 \mu\text{g As l}^{-1}$ , and in dug private wells ranged between  $45$  and  $66 \mu\text{g As l}^{-1}$ . (Gómez A., 2002).

Between July and October 2002, a team of specialist physicians, in coordination with local authorities from the Ministry of Health, carried out a clinical and laboratory assessment of the health of the inhabitants of El Zapote in order to obtain a preliminary diagnosis of diseases associated to arsenicism. As a result of this assessment, significantly high figures of cases of paresthesia, lower-limb edema, ocular burning, cutaneous lesions and respiratory manifestations were observed among the inhabitants who ingested higher levels of arsenic. Among other health problems typical of arsenicism, keratosis and hyperpigmentation stood out.

After Hurricane Mitch (October 1998), the EHP (Environmental Health Program) – one of the various cooperation programs set up to restore and improve water and sanitation conditions in the areas affected by Mitch – took on the task to carry out determinations of arsenic content in water at each of the wells it drilled. The results showed that from the 124 wells drilled, 4.8% had arsenic concentrations above  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ . This study was performed in July 2001.

In July 2002, UNICEF (United Nations Children's Fund) and the PIDMA-UNI (Environment Research and Education Program, National University of Engineering) carried out a study at a national level to determine the prevalence of natural contamination by arsenic, lead and fluorine in groundwater. 6% of the samples analyzed had As levels  $>10 \mu\text{g l}^{-1}$ , and the range of arsenic found was  $10\text{-}88 \mu\text{g l}^{-1}$ . This study was carried out at the communities of Cerro Mina de Agua (Villanueva), El Charco (Santa Rosa del Peñón), Santa Rosa del Peñón, La Cruz de la India (Santa Rosa del Peñón), and Kimuna (La Libertad). In November 2003, in order to confirm the results obtained with the previous study, PIDMA-UNICEF sampled 10 sites around each of the

contaminated sites identified in 2002. The high concentrations of As were confirmed for the 6 locations and the existence of a total of 1,270 people affected was verified.

Before these findings, when water supply works were developed, the determination of arsenic contents was skipped or not required. In the light of the results yielded by these studies, nowadays arsenic determination is mandatory for all water sources that will be used for human consumption. For this purpose, in 2003 UNICEF strengthened the analytical capacity of the regional laboratories of ENACAL (Nicaraguan Company of Aqueducts and Sewerage) in the departments of Chontales, Estelí and Matagalpa, providing each laboratory with portable equipment to measure electric conductivity, pH, temperature, turbidity and total arsenic (Arsenator).

### **Results**

85% of the water sources from the municipalities of Boaco and Chontales, 45% of those from Matagalpa, and 85% of those from El Llano La Tejera in Jinotega were analyzed. The municipalities that presented the greatest percentage of contamination were Camoapa and Teustepe in Boaco with 21%, Cuapa and Comalapa with 15%, and La Libertad in Chontales with 26%. The case of El Llano la Tejera in Jinotega was atypical, because 87% of the 86 wells were contaminated with As concentrations ranging between 0-1,000  $\mu\text{g As l}^{-1}$ . Considering the country as a whole, 8% of water sources in rural areas are contaminated.

There is currently no arsenic removal system, which implies a high risk for consumers due to the effect of this element on health. There are also many places where the only water supply source is contaminated but its water continues to be consumed.

### **Conclusions**

The locations with the greatest arsenic contamination problems in Nicaragua are currently Kinuma in Chontales and El Llano La Tejera in Jinotega.

According to a study of the UNICEF, there were in 2002 about 55,700 people who consumed water contaminated with arsenic, and this figure could be higher if the new affected areas are considered.

So far no arsenic removal system has been developed, which poses a huge problem for the health of current and future generations.

### **References**

- Barragne, P. (2004): Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por arsénico en Nicaragua. UNICEF.
- Estrada, F. (2003): Estudio preliminar de la incidencia del arsénico en aguas subterráneas con relación al medio físico natural en la región noroeste y sureste de Nicaragua. Período 2001-2002. Universidad Nacional de Ingeniería UNI. Programa de Investigación y Docencia en Medio Ambiente.
- González, M. (1988): Exposición al arsénico en comunidades rurales de San Isidro, Matagalpa. OPS/OMS. Nicaragua 1988.
- Gómez, A. (2002): Monitoreo y atención de intoxicados con arsénico en El Zapote-San Isidro, Departamento de Matagalpa. Nicaragua. (Study carried out by MINSA with financial support of UNICEF).

## **Mejoramiento de la calidad del agua de pozos en zonas rurales del Altiplano Peruano**

*María Luisa Castro de Esparza*  
*CEPIS-SB/SDE/OPS*  
*[mesparza@cepis.ops-oms.org](mailto:mesparza@cepis.ops-oms.org)*

El Gobierno Peruano construyó en el año 2001, dentro del Proyecto de Desarrollo Social en la Amazonia y en la Sierra, 2200 pozos y 2200 letrinas para dotar de agua potable y de disposición de excretas a varias comunidades remotas y aisladas del Perú. Un estudio para ver la viabilidad o consistencia de la aplicación de los pozos estableció que el agua de algunos de ellos se encontraba contaminada con trazas de arsénico, plomo y cadmio, exponiendo a la población al riesgo de envenenamiento.

Por ello, se realizó una evaluación en el campo de la calidad del agua de 50 pozos ubicados en la comunidad campesina de Pelipeline (provincia de Azángaro, departamento de Puno), con el objetivo adicional de estudiar la aplicación de algunas medidas de fácil uso y bajo costo para mejorar la calidad del agua en esa zona rural de bajos ingresos. La comunidad cuenta con 91 familias, con una población aproximada de 420 personas, la mayoría dedicada a la agricultura y a la ganadería; algunos comuneros cuentan con tierras en otras comunidades cercanas donde se mudan estacionalmente.

El objetivo principal del estudio consistió en determinar el nivel de contaminación de cada pozo en la comunidad de Pelipeline y recomendar soluciones sólidas y probadas para la remoción de los contaminantes identificados. Para ello se monitorearon los pozos, se encuestó a los pobladores sobre la situación general de la comunidad y su disposición de pago para mejorar la calidad del agua que ahora consumen; asimismo, se desarrolló un taller para explicar la importancia de la calidad del agua, compartir los hallazgos preliminares de los resultados del monitoreo, y demostrarles una alternativa de acondicionamiento del agua.

Los resultados obtenidos indicaron que, desde el punto de vista microbiológico, los pozos evaluados son de buena calidad. En los casos de arsénico y plomo, el 44% y 40% de las muestras respectivamente, exceden los valores guía de la OMS. Se probó que el “Alufloc”, un método que oxida previamente el As con hipoclorito de calcio y emplea arcillas activadas y coagulantes (Esparza, 1999), es eficiente para remover turbiedad, bacterias, arsénico, hierro, manganeso y plomo presente en esta agua. Los resultados de remoción de arsénico con este método son del orden de 93,94%. Los porcentajes de remoción de otros metales: 99,46% para Fe, 54,40% para Mn y 76,80% para Pb. Luego del tratamiento con “Alufloc”, los valores de turbiedad bajaron considerablemente a niveles inferiores a los valores guía de la OMS.

El estudio determinó que el anhelo de la población es tener agua en forma continua, aunque considera un gran beneficio contar con agua de los pozos. Con el “Alufloc” se puede afrontar el tratamiento de las aguas con características similares a las de Pelipeline en Puno. La población está dispuesta a pagar las siguientes sumas para el mejoramiento de la calidad del agua: 67% entre 5 y 10 nuevos soles<sup>1</sup>; 24% entre 11 y 15 nuevos soles y 9% entre 0 y 4 nuevos soles.

El cambio significativo de la calidad sanitaria del agua que consume la población (antes tomada de los charcos y ahora de pozos) ha conllevado a una mejor

---

<sup>1</sup> 1 nuevo sol  $\cong$  0,30 dólares estadounidenses

situación de salud, disminuyendo notablemente las diarreas infantiles. También se puede notar claramente el desarrollo de mejores condiciones de vida. Pero es necesaria la intervención del estado y de la comunidad organizada y capacitada para minimizar el riesgo de consumo de elementos que pueden afectar la salud, tal como la ingesta de arsénico a través del agua en niveles superiores al recomendado por el valor guía de la OMS.

El estudio también ha aportado información relativa a la necesidad de elaborar las normas nacionales para el agua potable basadas en el valor guía de la OMS; sin embargo, se debe tener en consideración una serie de condiciones geográficas, socioeconómicas, nutricionales y de otro tipo, que influyen en la exposición real y potencial de las poblaciones. Esta norma debe ser regulada e implementada considerando el riesgo de exposición y el tiempo establecido para acondicionar a los abastecedores de agua para que se ajusten a la ley. En otras palabras, su entrada en vigencia debe darse de forma gradual y ser cumplida en un plazo establecido por las autoridades de salud, vivienda (reguladores), abastecedores de agua de bebida y de normas técnicas.

### **Referencias**

- Esparza, María Luisa C. de, Noriega P., Rudi, Wong N., María, Inamine A., Amparo (2005): Estudio para el mejoramiento de la calidad del agua de pozos en zonas rurales de Puno. Organización Panamericana de la Salud, Japan Bank for International Cooperation.
- OMS (2005): Guías de calidad del agua de bebida. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html).
- Esparza, María Luisa C. de, (2002): Composition for arsenic removal from ground water. Patente de los EE.UU. N° 6461535 B1, del 8 de octubre de 2002. OPS.
- Esparza, María Luisa C. de, Canyelles Caterina (2005): Manual para el uso del ALUFLOC en el tratamiento de agua con arsénico. Organización Panamericana de la Salud y Universidad Politécnica de Cataluña, U.P.C.
- M.L. Castro de Esparza (1999): Remoción de arsénico a nivel domiciliario. *Hojas de Divulgación Técnica N° 74*, CEPIS-OPS-OMS, 1-12.

## **Improvement of water quality in wells from rural areas of the Peruvian Altiplano**

*María Luisa Castro de Esparza*  
*CEPIS-SB/SDE/OPS*  
*[mesparza@cepis.ops-oms.org](mailto:mesparza@cepis.ops-oms.org)*

In the year 2001, the Peruvian Government built, as part of the Social Development Project for the eastern (Amazon basin) and central (Andes) regions, 2200 wells and 2200 latrines to provide drinking water and an excretion disposal system to several remote and isolated communities in Peru. A study to assess the viability or consistency for the emplacement of wells established that some of them had water contaminated with traces of arsenic, lead, and cadmium, thus exposing the population to the risk of poisoning.

Therefore, a field survey was carried out to determine water quality at 50 wells located in the rural community of Pelipeline (province of Azángaro, department of Puno), with the added objective of studying the application of some easily usable and low-cost measures to improve water quality in that low-income rural area. The community is composed by 91 families, with an approximate population of 420 people, mostly involved in agricultural and cattle-breeding activities. Some inhabitants have lands in other neighboring communities and they move seasonally.

The main purpose of the survey was to determine the contamination level of each well in the Pelipeline community and to recommend solid and proven solutions for the removal of the contaminants identified. To this end, wells were monitored and inhabitants were surveyed about the general situation of the community and their economic means to improve the quality of consumption water. Also, a workshop was organized to explain the importance of water quality, share preliminary findings from monitoring activities, and demonstrate a water-conditioning method.

The results obtained indicate that, from the microbiological viewpoint, all wells tested were of good quality. In the case of arsenic and lead, 44% and 40% of the samples, respectively, exceed WHO guidance levels. It was demonstrated that “Alufloc”, a method that oxidizes As with calcium hypochlorite and uses activated clays and coagulants (Esparza, 1999), is efficient to remove turbidity, bacteria, arsenic, iron, manganese and lead present in water. Arsenic removal results with this method are of the order of 93.94%. Removal percentages for other metals: 99.46% for Fe, 54.40% for Mn, and 76.80% for Pb. After the treatment with “Alufloc”, turbidity values significantly decreased to levels below WHO guidance values.

The study determined that the population wishes to have a continuous supply of water, but the possibility of having water wells is considered a major benefit. “Alufloc” makes possible the treatment of waters with characteristics similar to those of the community of Pelipeline in Puno. The population is willing to pay the following sums to improve water quality: 67%, between 5 and 10 Nuevos Soles<sup>1</sup>; 24%, between 11 and 15 Nuevos Soles; and 9%, between 0 and 4 Nuevos Soles.

The significant change in the sanitary condition of consumption waters for this community (they used to take it from ponds, now from the wells) has led to better general health, with a remarkable decrease of child diarrheas. There is also a clear

---

<sup>1</sup> 1 Nuevo Sol  $\cong$  0.30 American Dollars

improvement of life conditions. But both the State and the organized and trained community should actively participate to minimize the risk of consuming elements that may affect health, such as the intake of arsenic through waters with As levels above those recommended by WHO guidelines.

The study has also demonstrated the need to produce national standards for drinking water that are based on the guidance value set forth by the WHO. However, a series of geographic, socio-economic, nutritional, and other conditions should be taken into account because these factors affect the real and potential exposure of populations. Such standard should be enforced and implemented considering the risk of exposure and the time water suppliers would need to comply with this new law. In other words, its implementation should be gradual and within a period determined by health and housing (regulatory) authorities, drinking water suppliers, and technical standards.

### **References**

- Esparza, María Luisa C. de, Noriega P., Rudi, Wong N., María, Inamine A., Amparo (2005): Estudio para el mejoramiento de la calidad del agua de pozos en zonas rurales de Puno. Panamerican Health Organization, Japan Bank for International Cooperation.
- WHO (2005): Guías de calidad del agua de bebida. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html).
- Esparza, María Luisa C. de, (2002): Composition for arsenic removal from ground water. USA Patent No. 6461535 B1, October 8, 2002. OPS.
- Esparza, María Luisa C. de, Canyelles Caterina (2005): Manual para el uso del ALUFLOC en el tratamiento de agua con arsénico. Panamerican Health Organization and Universidad Politécnica de Cataluña, U.P.C.
- M.L. Castro de Esparza (1999): Remoción de arsénico a nivel domiciliario. *Hojas de Divulgación Técnica N° 74*, CEPIS-OPS-OMS, 1-12.

## Presencia de As en agua de riego y sus efectos sobre suelos y cultivos (provincias de Valladolid y Segovia, España)

Moyano<sup>1</sup>, A., García-Sánchez<sup>2</sup> A., Mayorga<sup>1</sup> P., Anawar<sup>2</sup> H., Charro<sup>3</sup> E.

<sup>1</sup>E.U. Ingenierías Agrarias, Dpto. Producción Vegetal, Universidad de Valladolid,  
Soria, España

<sup>2</sup>Departamento de Geoquímica Ambiental, IRNA-CSIC, Salamanca, España

<sup>3</sup>Dpto. Edafología y Química Agrícola, ETSIIAA, Universidad de Valladolid,  
Palencia, España  
[gardini@pvs.uva.es](mailto:gardini@pvs.uva.es)

Cuando recientemente en España, en los análisis de rutina de agua, se incluyó la determinación de arsénico, han aparecido nuevos casos de aguas subterráneas con contenidos anómalos (“contaminadas”) de As, mayoritariamente de origen natural o geogénico. Este es el caso de algunas áreas del centro oeste de España (García-Sánchez, y col., 2005), donde se detectaron aguas ricas en As ( $> 50 \mu\text{g l}^{-1}$ ), que actualmente son empleadas únicamente para uso agrícola. El uso indiscriminado de aguas con elevadas concentraciones de As tiende a elevar la fracción de As soluble en el suelo (Alam y col., 2003; Muñoz y col., 2002), reduciendo la productividad del mismo; incluso puede llegarse a niveles tóxicos para las plantas (Helgensen y Larsen, 1998). Los datos reportados en la bibliografía indican que los suelos agrícolas no contaminados contienen entre  $1\text{-}20 \text{ mg As kg}^{-1}$  (Wauchope, 1983); sin embargo, suelos contaminados pueden llegar a alcanzar valores tan altos como  $2600 \text{ mg kg}^{-1}$ , mientras que la concentración de As soluble varía entre  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$  en suelos no contaminados hasta  $13 \text{ mg kg}^{-1}$  en suelos contaminados (Brandsetter y col., 2002).

El agua empleada en el riego posee un contenido de As que varía, entre  $<5 \mu\text{g l}^{-1}$  en áreas no contaminadas hasta  $136 \mu\text{g l}^{-1}$ , determinando que en el horizonte superficial cultivado la concentración de As soluble en agua alcance valores que oscilan entre  $0,01$  y  $0,96 \text{ mg kg}^{-1}$ , excediendo los valores límites para suelos de uso agrícolas  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  (Bohn y col., 1985).

El presente estudio analiza la distribución de As en suelos y en algunos cultivos regados en forma habitual con aguas subterráneas ricas en As. El área de estudio se sitúa en la región central de España (provincias de Valladolid, Segovia y Ávila), donde se realizan cultivos intensivos de patata, remolacha azucarera, zanahoria y trigo.

Los análisis de las muestras de suelos y plantas fueron realizadas por espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros. Las muestras de suelo fueron disgregadas con agua regia y las muestras de plantas lo fueron con agua oxigenada y ácido nítrico concentrado en horno de microondas.

Según se observa en la Tabla, se encontraron altos contenidos de As ( $2,84$  y  $4,42 \text{ mg kg}^{-1}$ ) en muestras de pulpa y piel de remolacha. Estos valores exceden los límites propuestos por Organización Mundial de la Salud para alimentos y, por lo tanto, se corre el riesgo de la entrada en la cadena alimentaria. Las concentraciones de As presentes en zanahoria y patata son más de 14 veces mayores que los valores encontrados en las muestras control regadas con aguas cuyos contenidos bajos de As no superaban ( $<4 \mu\text{g l}^{-1}$ ). La paja y el grano de trigo presentan concentraciones medias de As entre  $0,3\text{-}1,27 \text{ mg kg}^{-1}$ ; sin embargo, la paja que permanece como rastrojo alcanza valores de  $2,91 \text{ mg kg}^{-1}$  de As, posiblemente por adsorción del suelo después del ciclo

vegetativo.

Las concentraciones de As total en los suelos cultivados con patatas y trigo son significativamente más altas que los cultivados con remolacha y zanahoria y es 3,5 veces más alta que la de suelos regados con aguas pobres en As.

**Tabla.** Concentración media de As en plantas ( $\text{mg kg}^{-1}$  materia seca), agua de riego ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) y en suelo ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Materia vegetal	Planta ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Agua ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Suelos	
			As total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	As soluble en agua ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Pulpa de remolacha azucarera	2,84	79	15-18	0,172- 0,098
Hoja de remolacha azucarera	1,15			
Piel de remolacha azucarera	4,42			
Cuello de remolacha azucarera	2,97			
Hoja de zanahoria	0,43	38-79	9-18	0,078-0,098
Piel de zanahoria	0,54			
Raíz zanahoria	0,38			
Hoja patatas	1,92	79-136	32-36	0,444-0,964
Piel de patatas	0,60			
Tubérculo de patatas	0,48			
Raíz patatas	2,75			
Grano de trigo	1,27	79	35-36	0,444-0,964
Paja de trigo	0,30			
Rastrojo de trigo	2,91			
Raíz de trigo	2,66			
Remolacha azucarera (control)	<0,03	4,01	<10	0,01
Zanahoria (control)	<0,03			
Patatas (control)	<0,03			

## Referencias

- Alam, M.G.M., Snow, E.T., Tanaka, A. (2003): Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh. *Science of the Total Environm.* 308: 883-96.
- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A. (1985): *Soil Chemistry*. John Wiley and Sons. New York.
- Brandsetter, A., Lombi, E., Wenzel, W.W., Adriano, D.C., (2002): Arsenic-contaminated soils: I. Risk assessment. En: Wise, D.L., Trantolo, D.J., Chichon, E.J., Inyang, H.I., Stottmeister, U. (eds.): *Remediation Engineering of Contaminated Soil*. Marcel Dekker, New York, pp 715-737.
- García-Sánchez, A., Moyano, A., Mayorga, P. (2005): High arsenic contents in groundwater of central Spain. *Environ. Geol.* 47: 847-854.
- Helgensen, H., Larsen, E.H. (1998): Bioavailability and speciation of arsenic in carrots grown in contaminated soil. *Analyst*, 123, 791-796.
- Muñoz, O., Díaz, P.B., Leyton, I., Nuñez, N., Devesa, V., Súañer, M.A., Vélez, D. y Montoro, R. (2002): Vegetables collected in the cultivated Andean area of northern Chile: total and inorganic arsenic contents in raw vegetables. *J.Agric. food Chem.* 50:642-647.
- Wauchope, R.D. (1983): Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. En: Lederer, W.H., Fensterhein, R.J. (eds.): *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives*. Van Nostrand Reinhold. New York, pp 348-374.

## Presence of As in irrigation waters and its effect on soils and crops (provinces of Valladolid and Segovia, Spain)

Moyano<sup>1</sup>, A., García-Sánchez<sup>2</sup> A., Mayorga<sup>1</sup> P., Anawar<sup>2</sup> H., Charro<sup>3</sup> E.

<sup>1</sup>E.U. Ingenierías Agrarias, Dpto. Producción Vegetal, Universidad de Valladolid,  
Soria, Spain

<sup>2</sup>Departamento de Geoquímica Ambiental, IRNA-CSIC, Salamanca, Spain

<sup>3</sup>Dpto. Edafología y Química Agrícola, ETSIIAA, Universidad de Valladolid,  
Palencia, Spain

[gardini@pvs.uva.es](mailto:gardini@pvs.uva.es)

When recently routine water analysis tests in Spain included arsenic determination, new cases of groundwater with atypical contents (“contaminated”) of As – mainly of natural origin or geogenic – were found. This is the case of some areas in the central western region of Spain (García-Sánchez *et al.*, 2005), where waters rich in As ( $> 50 \text{ mg l}^{-1}$ ) were detected. These waters are currently being used only for agricultural purposes. The indiscriminate use of waters with high concentrations of As leads to an increase of the amount of soluble As in soils (Alam *et al.*, 2003; Muñoz *et al.*, 2002), reducing soil productivity with the possibility of even reaching toxic levels for plants (Helgensen and Larsen, 1998). The data reported in the bibliography indicate that non-contaminated agricultural soils contain between  $1\text{-}20 \text{ mg As kg}^{-1}$  (Wauchope, 1983); however, contaminated soils may reach values as high as  $2600 \text{ mg kg}^{-1}$ , whereas the concentration of soluble As varies between  $0.07 \text{ mg kg}^{-1}$  in non-contaminated soils up to  $13 \text{ mg kg}^{-1}$  in contaminated soils (Brandsetter *et al.*, 2002).

The water used for irrigation has a content of As varying between  $<5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  in non-contaminated areas and up to  $136 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , determining that in the cultivated surface horizon the concentration of soluble As in water reaches values varying between  $0.01$  and  $0.96 \text{ mg kg}^{-1}$ , exceeding the maximum limits of  $0.04 \text{ mg kg}^{-1}$  for agricultural soils (Bohn *et al.*, 1985).

This study analyzes the distribution of As in soils and some crops usually irrigated with groundwater rich in As. The study area is located in central Spain (provinces of Valladolid, Segovia and Ávila), where intensive crops of potatoes, sugar beet, carrots and wheat are developed.

The analyses of soil and plant samples were done by atomic absorption spectrophotometry with vapor generation. Soil samples were disintegrated with aqua regia and plant samples were disintegrated with hydrogen peroxide and concentrated nitric acid in a microwave oven.

As shown in the table below, high contents of As ( $2.84$  and  $4.42 \text{ mg kg}^{-1}$ ) were found in beetroot pulp and skin samples. These values are above the maximum limits proposed by the World Health Organization for food and, therefore, there is a risk of incorporating As to the food-chain. Arsenic concentrations present in carrots and potatoes are more than 14 times higher than the values found in control samples irrigated with water with low contents of As ( $<4 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ). Wheat straw and grains present mean concentrations of As between  $0.3\text{-}1.27 \text{ mg kg}^{-1}$ ; however, the straw that remains as stubble reaches values of  $2.91 \text{ mg kg}^{-1}$  of As, possibly through adsorption from the soil after the growth cycle.

The concentration of total As in soils cultivated with potatoes and wheat is

significantly higher than that in soils cultivated with beetroot and carrots, and is 3.5 times higher than that of soils irrigated with water poor in As.

**Table.** Mean concentration of As in plants ( $\text{mg kg}^{-1}$  of dry matter), irrigation water ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) and soil ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Vegetal media	Plant ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Water ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Soils	
			Total As ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	As soluble in water ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Sugar beet pulp	2.84	79	15-18	0.172- 0.098
Sugar beet leaves	1.15			
Sugar beet skin	4.42			
Sugar beet neck	2.97			
Carrot leaves	0.43	38-79	9-18	0.078-0.098
Carrot skin	0.54			
Carrot roots	0.38			
Potato leaves	1.92	79-136	32-36	0.444-0.964
Potato skin	0.60			
Potato tuber	0.48			
Potato roots	2.75			
Wheat grain	1.27	79	35-36	0.444-0.964
Wheat straw	0.30			
Wheat stubble	2.91			
Wheat roots	2.66			
Sweet beet (control)	<0.03	4.01	<10	0.01
Carrots (control)	<0.03			
Potatoes (control)	<0.03			

## References

- Alam, M.G.M., Snow, E.T., Tanaka, A. (2003): Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh. *Science of the Total Environm.* 308: 883-96.
- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A. (1985): *Soil Chemistry*. John Wiley and Sons. New York.
- Brandsetter, A., Lombi, E., Wenzel, W.W., Adriano, D.C., (2002): Arsenic-contaminated soils: I. Risk assessment. In: Wise, D.L., Trantolo, D.J., Chichon, E.J., Inyang, H.I., Stottmeister, U. (eds.): *Remediation Engineering of Contaminated Soil*. Marcel Dekker, New York, pp 715-737.
- García-Sánchez, A., Moyano, A., Mayorga, P. (2005): High arsenic contents in groundwater of central Spain. *Environ. Geol.* 47: 847-854.
- Helgensen, H., Larsen, E.H. (1998): Bioavailability and speciation of arsenic in carrots grown in contaminated soil. *Analyst*, 123, 791-796.
- Muñoz, O., Díaz, P.B., Leyton, I., Nuñez, N., Devesa, V., Súñer, M.A., Vélez, D. and Montoro, R. (2002): Vegetables collected in the cultivated Andean area of northern Chile: total and inorganic arsenic contents in raw vegetables. *J.Agric. food Chem.* 50:642-647.
- Wauchope, R.D. (1983): Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. In: Lederer, W.H., Fensterhein, R.J. (eds.): *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives*. Van Nostrand Reinhold. New York, pp 348-374.

# Resúmenes de mesas redondas 1 / Abstracts of round tables 1

*Auspiciado por/Sponsored by:*

CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, España)

Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina

Universidad de Gral. San Martín, Argentina

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina

---

## HACRE: Manifestaciones clínicas y epidemiología

*Carlos E. Padial*

*AITE (Asociación de Ingenieros, Técnicos y Especialistas de Santiago del Estero),  
Santiago del Estero, Argentina  
[cpadial@arnet.com.ar](mailto:cpadial@arnet.com.ar)*

Se indican datos de incidencia y prevalencia de HACRE en el Dpto. Banda, provincia de Santiago del Estero, Argentina, uno de los departamentos más afectados de la provincia, con valores de arsénico que superan ampliamente los valores guías exigidos para que el agua sea apta para el consumo humano. Se hace referencia a la zonificación del arsénico en la provincia de Santiago del Estero, cuyas mayores concentraciones se ubican en el noroeste (borde medio y distal del abanico aluvial del río Salado) y al sudeste (facies calcáreo limosas, Bajo La Delia).

El hidroarsenicismo crónico regional endémico es un síndrome tóxico organodérmico adquirido que se caracteriza por manifestaciones cutáneas benignas y malignas en piel y otros órganos y que se produce en algunos individuos, 1 a 10 años después de la ingesta continuada de aguas provenientes de pozos contaminadas con altos tenores de arsénico. Se reconocen en el mundo varias regiones en las cuales el agua contiene mayor cantidad de arsénico que las máximas aceptables para que sea apta para el consumo humano. Se trata de La Laguna en México, la región de Antofagasta en Chile, la costa sudoeste de Taiwán, y una extensa región de nuestro país constituida por las provincias de Salta, Tucumán, Santiago del Estero, Córdoba, Chaco, Santa Fe, San Juan, Mendoza y el norte de la provincia de Buenos Aires.

La piel es el órgano más frecuentemente afectado, presentando leucomelanodermia e hiperqueratosis palmo plantar. Se asocia además a un amplio espectro de tumores, tanto benignos como malignos. En un 20% de los casos se han descrito tumores malignos en hígado, pulmón vejiga, esófago, traquea, faringe, etc.

Se propone desarrollar un programa provincial de lucha contra el HACRE y de minimización de riesgos por exposición a arsénico en aguas de consumo humano, dentro del marco estratégico de atención primaria de la salud y de atención primaria de la salud ambiental, y promover la búsqueda de tecnologías económicas apropiadas de abatimiento de arsénico en aguas de poblaciones rurales dispersas que carecen de agua potable para su consumo.

Se indica la necesidad de promover el trabajo multidisciplinario e intersectorial, con especial énfasis en la prevención y participación comunitaria en la realización de acciones de mejoras.

Se insiste en que este acuciante problema sanitario provincial debe tomarse como una verdadera política de estado, y que la gestión racional del agua dulce amerita un estatus de vital importancia para mejorar la calidad de vida de nuestros comprovincianos.

### Referencias

- Biaggini, R. (1978): Hidroarsenicismo crónico y cáncer de pulmón. *Arch. Argen. Dermat.* 1978 28: 151.
- De Los Ríos, E., Alperovich, B.A. (1993): HACRE en la provincia de Tucumán. *Revista Argentina de Dermatología.*
- Padial, C. (1991-2003): Estado actual del hidroarsenicismo crónico regional endémico

- en el Dpto. Banda, Pcia. de Santiago del Estero. Página web, CNEA.
- Tello, E. (1981): Las manifestaciones del hidroarsenicismo crónico regional endémico argentino. *Arch. Argen. Dermat.* Tomo XXI, N° 1 27-40.
- Tello, E. (1958): Hidroarsenicismo crónico regional endémico. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Martín, A. (2000): Hidrogeología de la Provincia de Santiago del Estero. Ediciones del Rectorado de la Universidad nacional de Tucumán.

## **RCEHA: Clinical manifestations and epidemiology**

*Carlos E. Padial*

*AITE (Asociación de Ingenieros, Técnicos y Especialistas de Santiago del Estero),  
Santiago del Estero, Argentina  
[cpadial@arnet.com.ar](mailto:cpadial@arnet.com.ar)*

Incidence and prevalence data of RCEHA are indicated for the department of Banda, province of Santiago del Estero, Argentina, one of the most affected departments in the province, with arsenic values that greatly surpass required guidance values for human consumption water. Arsenic zoning in the province of Santiago del Estero is also considered – the highest concentrations are located in the northwest (medium and distal edge of the alluvial fan of the Salado River) and the southeast (calcareous silty facies, Bajo La Delia lowland).

Regional Chronic Endemic Hydroarsenicism is an acquired organodermal toxic syndrome that is characterized for benign and malign cutaneous manifestations on the skin and other organs and that appears on some individuals 1 to 10 years after a continued intake of waters from wells contaminated with high contents of arsenic. There are in the world several regions where water contains more arsenic than the maximum amount acceptable for human consumption. These are La Laguna in Mexico, the region of Antofagasta in Chile, the southwestern coast of Taiwan, and a vast region in our country composed by the provinces of Salta, Tucumán, Santiago del Estero, Córdoba, Chaco, Santa Fe, San Juan, Mendoza, and the north of the province of Buenos Aires.

The skin is the organ that is most commonly affected by this disease, with leucomelanoderma and palmoplantar hyperkeratosis. It is also associated with a wide range of tumors, both benign and malign. In 20% of the cases, malign tumors have been described in liver, lungs, bladder, esophagus, trachea, pharynx, etc.

A provincial program to fight RCEHA and to minimize the risk of exposure to arsenic in waters used for human consumption is proposed within the strategic framework of primary healthcare services and primary environmental health services. This program would also promote the search for economic technologies suitable for arsenic abatement in waters from scattered rural populations that lack drinking water for consumption.

The need to promote multidisciplinary and cross-sector work is indicated, with special emphasis on prevention and community participation in the development of improvement activities.

Stress is put on the need to consider this pressing provincial sanitation problem as a real state policy and on the fact that the rational management of freshwater should be considered critical for the improvement of the quality of life of our fellow provincials.

### **References**

- Biaggini, R. (1978): Hidroarsenicismo crónico y cáncer de pulmón. *Arch. Argen. Dermat.* 1978 28: 151.
- De Los Ríos, E., Alperovich, B.A. (1993): HACRE en la provincia de Tucumán. *Revista Argentina de Dermatología.*
- Padial, C. (1991-2003): Estado actual del hidroarsenicismo crónico regional endémico en el Dpto. Banda, Pcia. de Santiago del Estero. Website, CNEA.
- Tello, E. (1981): Las manifestaciones del hidroarsenicismo crónico regional endémico

- argentino. *Arch. Argen. Dermat.* Tomo XXI, N° 1 27-40.
- Tello, E. (1958): Hidroarsenicismo crónico regional endémico. Doctoral Thesis. Universidad Nacional de Córdoba.
- Martín, A. (2000): Hidrogeología de la Provincia de Santiago del Estero. Ediciones del Rectorado de la Universidad nacional de Tucumán.

## La consulta analítica motivada por el arsénico en el CENATOXA

*Piñeiro, A.E., Sassone, A.H., Roses, O.E., López, C.M.*  
*Cátedra de Toxicología y Química Legal-Facultad de Farmacia y Bioquímica-*  
*Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina*  
*[apineiro@ffyb.uba.ar](mailto:apineiro@ffyb.uba.ar)*

Se calcula que 2.000.000 de argentinos se encuentran crónicamente expuestos al As a través del agua (Lenzken, 2004). En vastas zonas del país el agua de consumo contiene niveles elevados del metaloide que superan ampliamente los 50  $\mu\text{g l}^{-1}$  establecidos por el Código Alimentario Argentino (CAA) como valor máximo (CAA, 2003-2004).

El Centro de Asesoramiento Toxicológico Analítico (CENATOXA) que funciona en la Cátedra de Toxicología y Química Legal de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad de Buenos Aires efectúa anualmente, en promedio, 10.000 análisis toxicológicos sobre muestras biológicas y no biológicas. Los analitos mayormente solicitados son los metales, las sustancias de abuso y los plaguicidas.

En este trabajo se analizaron las consultas analíticas sobre As recibidas en el CENATOXA en el período 2000-2005. Para el análisis de los datos se estableció la fuente, la motivación, el tipo de muestra y la procedencia.

La cuantificación del As total se llevó a cabo en diferentes matrices (agua, orina, pelos y uñas) utilizando el método de Vasac-Sedivec previa mineralización (excepto con las muestras de agua de consumo) por vía húmeda utilizando la mezcla sulfonítrico-perclórica. A partir de enero de 2003 la destrucción de la materia orgánica se efectuó por vía seca con una mezcla de MgO y Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O y la cuantificación del metaloide se realizó por absorción atómica-atomización en la llama (Varian AA-475) acoplado a un generador de hidruros (Varian VGA-77). La longitud de onda fue 193,7 nm.

En el período considerado (2000-2005) se recibieron en total 480 solicitudes para la cuantificación del As y se efectuaron 529 análisis. En el 59,4% de los casos la cuantificación se llevó a cabo en orina, 24,8% en pelos, 23,9% en agua de consumo y 2,1% en uñas.

El 63,1% de las consultas tuvieron una motivación ambiental. El agua de consumo fue la principal fuente de sospecha del tóxico. El “descarte de intoxicación arsenical” se ubicó en el segundo lugar (15,6%) y la motivación ocupacional en el tercero (5,2%). Otras motivaciones fueron el 16,1%.

Del total de consultas ambientales, el 44,9% correspondieron a los últimos 24 meses del período considerado. De éstas, el 81,5% provinieron de la provincia de Buenos Aires. En esta provincia los niveles de As en el agua más elevados se obtuvieron en los departamentos de Carlos Casares, Bolívar, Junín, 9 de Julio y Pehuajó con valores comprendidos entre 27,1 y 123,0  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Los niveles de As encontrados en la orina de sus habitantes superaron los valores de referencia en el 47,5% de los casos.

Aguas de consumo (n=2) provenientes de zonas declaradas de Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) como Santiago del Estero (Monte Quemado) y Salta (zona cordillerana) arrojaron valores de 641,2 y 650  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente.

En el bienio 2004-2005 en el CENATOXA aumentaron las consultas analíticas por As motivadas por la contaminación ambiental. Este incremento fue acompañado por el hallazgo de niveles de As en el agua de consumo por encima de los 50,0  $\mu\text{g l}^{-1}$

establecidos por el CAA. A su vez, los niveles de As en la orina de los pobladores de las zonas contaminadas, especialmente en la provincia de Buenos Aires, superaron los valores de referencia de una población sana, no expuesta laboralmente al mismo (Navoni y col., 2004).

Los datos indican que el problema de la contaminación arsenical de las aguas, de larga data en la Argentina, no ha encontrado solución hasta la fecha. En la provincia de Buenos Aires, las autoridades fijaron límites por encima de lo establecido por el CAA. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado un valor de  $10,0 \mu\text{g l}^{-1}$  de As en el agua de consumo. Es deseable que en la Argentina se tomen medidas urgentes para disminuir paulatinamente los niveles de este tóxico en el agua que reciben los habitantes de zonas de HACRE, para alcanzar en el mediano plazo, los límites fijados por la OMS.

### Referencias

Lenzken, S.C. (2004): Arsénico: un fantasma entre las aguas. *Profesión Salud* 4 (27): 10-16.

Código Alimentario Argentino. Artículo 982:  
[http://www.anmat.gov.ar/codigoa/CAPITULO\\_XII\(actualiz2003-04\).pdf](http://www.anmat.gov.ar/codigoa/CAPITULO_XII(actualiz2003-04).pdf)

Navoni, J.A., El Kassisse, Y., Piñeiro, A.E., Sosa, G., Pandolfo, M., Kuprewicz, A., López, C.M., Villaamil Lepori, E.C., Roses, O.E. (2004): Valores de referencia de arsénico total urinario en poblaciones no expuestas profesionalmente en el área metropolitana de Buenos Aires. *Acta Toxicol. Argent.* 12 (sup), pp. 19.

## **The analytical consultation due to arsenic at the CENATOXA**

*Piñeiro, A.E., Sassone, A.H., Roses, O.E., López, C.M.  
Cátedra de Toxicología y Química Legal-Facultad de Farmacia y Bioquímica-  
Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina  
[apineiro@ffyba.uba.ar](mailto:apineiro@ffyba.uba.ar)*

There is an estimate of 2,000,000 Argentines that are chronically exposed to As through water (Lenzken, 2004). In large areas of the country, consumption water presents high levels of this metalloid well above the maximum threshold of  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  set by the Argentine Food Standard Code (CAA) (CAA, 2003-2004).

The Analytical Toxicology Counseling Center (CENATOXA) that operates within the Department of Toxicology and Legal Chemistry of the School of Pharmacy and Biochemistry at the University of Buenos Aires carries out an annual average of 10,000 toxicological analyses of biological and non-biological samples. The most commonly requested analytes are metals, abused substances, and pesticides.

For this paper, analysis consultations for As received at the CENATOXA between 2000 and 2005 were analyzed. For data analysis, the source, origin, reason, and type of sample were established.

The total content of As was quantified in different matrixes (water, urine, hair and nails) using the Vasac-Sedivec method after wet mineralization (except in samples of water for human consumption) with sulfonitric-perchloric mix. Since January 2003, the destruction of organic matter was carried out in dry with a mix of MgO and Mg ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O; the metalloid was quantified by flame atomic absorption spectrometry (Varian AA-475) coupled with a vapor generation accessory (Varian VGA-77). The wavelength was 193.7 nm.

During the period under study (2000-2005), a total of 480 As quantification requests were received, and 529 analyses were carried out. In 59.4% of the cases, the quantification was performed in urine samples, 24.8% in hair, 23.9% in consumption water, and 2.1% in nails.

63.1% of the requests were for environmental issues. Consumption water was the main source of toxicity suspicions. "Ruling out possible intoxication with arsenic" was the second reason behind the requests (15.6%), and occupational reasons were the third (5.2%). Other reasons accounted for 16.1% of the requests.

From the total of environmental requests, 44.9% were made during the last 24 months of the period under consideration. From these, 81.5% were from the province of Buenos Aires. In this province, the highest levels of As in water were found for the departments of Carlos Casares, Bolívar, Junín, 9 de Julio and Pehuajó, with values ranging from 27.1 to  $123.0 \mu\text{g l}^{-1}$ . As levels found in urine samples were above the reference values in 47.5% of the cases.

Consumption waters ( $n = 2$ ) from areas suffering from Regional Chronic Endemic Hydroarsenicism (RCEHA), such as Santiago del Estero (Monte Quemado) and Salta (mountainous area) yielded values of 641.2 and  $650 \mu\text{g l}^{-1}$ , respectively.

During the two-year period of 2004-2005, there was an increase in the requests received by the CENATOXA for As analysis to check environmental contamination. This increase was accompanied by the determination of As levels in consumption water above the  $50.0 \mu\text{g l}^{-1}$  set forth by the CAA. Also, As levels in urine samples from the inhabitants of contaminated areas, particularly in the province of Buenos Aires, were

higher than the reference values from a healthy population that was not exposed to As (Navoni *et al.*, 2004).

The data obtained indicate that the long-standing issue of arsenical contamination of water in Argentina has not been solved to this date. In the province of Buenos Aires, authorities have set thresholds above those established by the CAA. The World Health Organization (WHO) has set a value of  $10.0 \mu\text{g l}^{-1}$  of As in consumption water. It is desirable that urgent measures are taken in Argentina in order to gradually reduce the levels of this toxic substance in the water consumed by RCEHA-affected populations, so as to reach, in the medium term, the thresholds established by the WHO.

### References

Lenzken, S.C. (2004): Arsénico: un fantasma entre las aguas. *Profesión Salud* 4 (27): 10-16.

Código Alimentario Argentino. Article 982:  
[http://www.anmat.gov.ar/codigoa/CAPITULO\\_XII\(actualiz2003-04\).pdf](http://www.anmat.gov.ar/codigoa/CAPITULO_XII(actualiz2003-04).pdf).

Navoni, J.A., El Kassis, Y., Piñeiro, A.E., Sosa, G., Pandolfo, M., Kuprewicz, A., López, C.M., Villaamil Lepori, E.C., Roses, O.E. (2004): Valores de referencia de arsénico total urinario en poblaciones no expuestas profesionalmente en el área metropolitana de Buenos Aires. *Acta Toxicol. Argent.* 12 (sup), pp. 19.

## **Biomarcadores de exposición y efecto del arsénico, utilidad y aplicación**

*J.A. Navoni<sup>1</sup>, S. Farías<sup>2</sup>, M. González Cid<sup>3</sup>, M. Olivera<sup>1</sup>, J. Tschambler<sup>4</sup>, G. Bovi Mitre<sup>4</sup>, I. Larripa<sup>3</sup>, E. Villaamil Lepori<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Cátedra de Toxicología y Química Legal Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Argentina*

<sup>2</sup>*Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina*

<sup>3</sup>*Departamento de Genética, IIHEMA, Academia Nacional de Medicina de Buenos Aires, Argentina*

<sup>4</sup>*Grupo de Investigaciones en Química Aplicada, InQA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy, Argentina*  
*[evillaam@ffyb.uba.ar](mailto:evillaam@ffyb.uba.ar)*

El arsénico (As) es un metaloide ampliamente distribuido en la naturaleza como un elemento puro o en combinación con otros metales en depósitos geológicos. Se calcula que en Argentina, por lo menos un millón y medio de personas distribuidas en once provincias beben en forma permanente agua con tenores de As que superan los valores guías de 0,05 mg l<sup>-1</sup>, fijado por el Código Alimentario Argentino, mientras que organismos internacionales recomiendan no superar 0,01 mg l<sup>-1</sup> en el agua. Las concentraciones de As en el agua, presentan niveles que llegan en algunos casos hasta 4,5 mg l<sup>-1</sup> lo cual pone en riesgo la salud de la población expuesta. Dentro de los marcadores de exposición al arsénico, el arsénico total urinario (Asu) es una herramienta útil para evaluar la exposición reciente a este metaloide (IPCS-WHO, 2001). Por otro lado, en los últimos años se han adoptado nuevas estrategias que tienen como fin establecer el daño que la exposición provoca mediante el uso de marcadores de efecto debido a la comprobada diferencia en susceptibilidad que presentan las poblaciones a desarrollar patologías relacionadas al consumo de aguas con arsénico. Uno de los métodos más difundidos es el test electroforético de células únicas (test del cometa) el cual ha sido usado ampliamente para evaluar el daño genotóxico de muchas sustancias debido a su sensibilidad, reproducibilidad y bajo costo (Vellón y col. 2002, 2005). En el presente trabajo se expondrá en una forma práctica la utilidad de los marcadores mencionados.

La población estudiada pertenece a cinco zonas del departamento Copo de la provincia de Santiago del Estero donde se realizó la recolección de muestras de agua de consumo, sangre y orina. El protocolo de trabajo fue aprobado por el Comité de Ética del Hospital Nacional A. Posadas y las muestras fueron obtenidas y analizadas con el consentimiento previo de los participantes. La cuantificación de (Asu) fue realizada por espectrometría de absorción atómica, atomización por llama, generación de hidruros, de acuerdo a la metodología descrita por Muñoz y colaboradores (2005). La determinación de arsénico en agua fue realizada mediante espectrometría de emisión atómica-plasma inductiva. La evaluación de daño a nivel de ADN se estableció mediante test del cometa en condiciones alcalinas como lo describen Vellón y colaboradores (2002, 2005).

De acuerdo al origen de las 66 muestras de orina obtenidas, la distribución de las mismas fue la siguiente: 38% de Urutau, 25% de Venado Solo, 16% de Santos Lugares, 13% de La Firmeza y 8% de Monte Quemado. Estas muestras correspondieron a un 58,46% de adultos (mayores de 15 años) y un 41,54% de jóvenes (desde 2 meses a 15

años) siendo un 53% del sexo femenino y 47% masculino.

El 80% de la población estudiada presentó valores de Asu superiores al valor referencial ( $30\mu\text{g As g}^{-1}$  creatinina) (Navoni y col. 2004) en un rango comprendido entre 52 - 3918 y 111 - 2912 para niños y adultos respectivamente.

La población infantil presentó una mayor excreción de arsénico debido a la mayor ingesta de éste a través de la dieta en relación a su peso corporal. Los resultados de Asu obtenidos fueron estadísticamente correlacionables con el nivel de As encontrado en el agua de bebida, el cual cubrió el rango desde no detectable hasta  $1\text{ mg l}^{-1}$ . La evaluación genotóxica sobre 17 muestras de sangre reveló que existe una buena correlación entre el contenido de arsénico urinario en la población general y el daño al ADN observado ( $r=0,6509$ ;  $p=0,0117$ ). Los niños expuestos a elevados niveles de arsénico presentaron un porcentaje de células con alto daño al ADN significativamente mayor al compararlo con aquellos con Asu menor al valor de referencia ( $32,79\% \pm 3,32$  vs  $9,77\% \pm 6,59$ ;  $p<0,001$ ). El Hidroarsenicismo ha sido históricamente definido como una enfermedad de evolución lenta, pero recientes hallazgos clínicos revelan que ya a temprana edad se hacen presentes los clásicos signos y síntomas de evolución de la enfermedad. La IARC ha ubicado al As dentro del grupo I clasificándolo como probado carcinógeno humano. Debido a las evidencias demostradas sobre el riesgo de contraer cáncer por la ingesta de aguas contaminadas con este metaloide, organismos internacionales recomiendan menores tenores de arsénico en el agua ( $0,01\text{ mg l}^{-1}$ ) (Navoni et al. 2004). Con los resultados obtenidos en esta experiencia se pudo observar una asociación entre el contenido de As urinario y el daño al ADN, demostrándose la utilidad del uso de estos biomarcadores para una mejor evaluación del riesgo y evidencia el peligro al que están expuestos estos pobladores siendo la población infantil la probablemente más afectada.

## Referencias

- WHO (2001): Environmental Health Criteria 224, 2001 Arsenic and Arsenic Compound. Second Ed. IPCS- WHO, Ginebra.
- Muñoz, O., Bastías, J.M., Araya, M., Morales, A., Orellana, C., Rebolledo, R., Velez Dinoraz (2005): Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a Total Diet Study. *Food and Chemical Toxicology* 43, 1647–1655.
- Navoni, J.A., El Kassisse, Y., Piñeiro, A.E., Sosa, G., Pandolfo, M., Kuprewicz, A., López, C.M., Villaamil Lepori, E.C., Roses, O.E. (2004): Valores de referencia de arsénico total urinario en poblaciones no expuestas profesionalmente en el área metropolitana de Buenos Aires. *Acta Toxicol. Argent.* 12 (Supl.): 19. ISSN 0327-9286.
- Vellón, L., González Cid, M., Karara, A., de Campos Nebel, M., Cuello, M.T., Larripa, I. (2002): Enhanced uptake of antisense oligonucleotides using cationic liposomes and the apoptotic effect of idarubicin in K-562 cell line. *Leukemia Res*, 26, 669-676.
- Vellón, L., González Cid, M., de Campos Nebel, M., Larripa, I. (2005): Additive apoptosis effect of STI571 with the cytoprotective agent amifostine in K-562 cell line. *Cancer Chemother Pharmacol* 55, 602-608.
- WHO (2001): Arsenic in drinking water Fact sheet N° 221.

## **Arsenic exposure and effect biomarkers, use and application**

*J.A. Navoni<sup>1</sup>, S. Farías<sup>2</sup>, M. González Cid<sup>3</sup>, M. Olivera<sup>1</sup>, J. Tschambler<sup>4</sup>, G. Bovi Mitre<sup>4</sup>, I. Larripa<sup>3</sup>, E. Villaamil Lepori<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Cátedra de Toxicología y Química Legal Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Argentina*

<sup>2</sup>*Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina*

<sup>3</sup>*Departamento de Genética, IIHEMA, Academia Nacional de Medicina de Buenos Aires, Argentina*

<sup>4</sup>*Grupo de Investigaciones en Química Aplicada, InQA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy, Argentina*

*[evillaam@ffyb.uba.ar](mailto:evillaam@ffyb.uba.ar)*

Arsenic (As) is a metalloid that is widely distributed in nature as a pure element or in combination with other metals in geologic deposits. In Argentina, it is estimated that at least one and a half million people distributed in eleven provinces drink on a permanent basis water with As contents that are above the guidance value of 0.05 mg l<sup>-1</sup>, set forth by the Argentine Food Standard Code, whereas international organizations recommend a maximum level of 0.01 mg l<sup>-1</sup> in water. Arsenic concentrations in water present levels that in some cases reach 4.5 mg l<sup>-1</sup>, putting at risk the health of the population exposed. Among arsenic exposure markers, urinary total arsenic (Asu) is a useful tool for the assessment of recent exposure to this metalloid (IPCS-WHO, 2001). On the other hand, in the last few years several new strategies have been adopted aimed at determining the damage caused by the exposure by means of effect markers due to the proven difference in susceptibility that populations have for the development of pathologies related to the consumption of waters with arsenic. One of the most widely spread methods is the single cell electrophoresis test (Comet Test), which has been extensively used to assess the genotoxic damage caused by many substances due to its sensibility, reproducibility and low-cost (Vellón *et al.* 2002, 2005). In this paper, the usefulness of the markers mentioned will be presented in a practical way.

The population under study belongs to five areas of the department Copo in the province of Santiago del Estero, where the collection of drinking water, blood and urine was carried out. The protocol followed was approved by the Ethics Committee of the National Hospital A. Posadas, and samples were obtained and analyzed with the previous consent of the participants. Asu quantification was done by atomic absorption spectrophotometry, flame atomization, vapor generation, in accordance with the methodology described by Muñoz and collaborators (2005). The determination of arsenic in water was carried out by atomic emission spectrophotometry with induced plasma. The assessment of damage at a DNA level was determined by means of the Comet Test in alkaline conditions as described by Vellón and collaborators (2002, 2005).

According to the origin of the 66 urine samples obtained, their distribution was as follows: 38% from Urutau, 25% from Venado Solo, 16% from Santos Lugares, 13% from La Firmeza, and 8% from Monte Quemado. These samples corresponded to 58.46% adults (older than 15) and 41.54% children (between 2 months old and 15 years old), 53% women and 47% men.

80% of the studied population presented Asu values above the reference value (30µg As g<sup>-1</sup> creatinine) (Navoni *et al.* 2004) in a range varying between 52 – 3918 and

111 – 2912 for children and adults, respectively.

The population of children presented a greater excretion of arsenic due to a greater proportional intake in their diet as regards their body weight. There was a statistical correlation between the results obtained for Asu and the level of As found in drinking water, which spanned the range from non-detectable to 1 mg l<sup>-1</sup>. The genotoxic assessment over 17 blood samples revealed a good correlation between the contents of urinary arsenic in the general population and the damage observed in DNA ( $r=0.6509$ ,  $p=0.0117$ ). The children exposed to high levels of arsenic presented a percentage of cells with highly damaged DNA significantly higher than those children whose Asu was below the reference value ( $32.79\% \pm 3.32$  vs.  $9.77\% \pm 6.59$ ;  $p<0.001$ ). Hydroarsenicism has been historically defined as a slow-evolving disease, but recent clinical findings reveal that the typical signs and symptoms of the disease can be observed already at a young age. The IARC has classified As within Group I, that is, as proven human carcinogen. Due to the evidence presented regarding the risk of developing cancer due to the consumption of water contaminated with this metalloid, international organizations recommend a lower arsenic content in water (0.01 mg l<sup>-1</sup>) (Navoni *et al.* 2004). The results obtained in this experience allowed observing an association between the content of urinary As and DNA damage, which demonstrates the usefulness of these biomarkers for a better risk assessment and to show the danger to which these people are exposed, children being probably the most affected demographic group.

## References

- WHO (2001): Environmental Health Criteria 224, 2001 Arsenic and Arsenic Compound. Second Ed. IPCS- WHO, Geneva.
- Muñoz, O., Bastías, J.M., Araya, M., Morales, A., Orellana, C., Rebolledo, R., Velez Dinoraz (2005): Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a Total Diet Study. *Food and Chemical Toxicology* 43, 1647–1655.
- Navoni, J.A., El Kassis, Y., Piñeiro, A.E., Sosa, G., Pandolfo, M., Kuprewicz, A., López, C.M., Villaamil Lepori, E.C., Roses, O.E. (2004): Valores de referencia de arsénico total urinario en poblaciones no expuestas profesionalmente en el área metropolitana de Buenos Aires. *Acta Toxicol. Argent.* 12 (Supl.): 19. ISSN 0327-9286.
- Vellón, L., González Cid, M., Karara, A., de Campos Nebel, M., Cuello, M.T., Larripa, I. (2002): Enhanced uptake of antisense oligonucleotides using cationic liposomes and the apoptotic effect of idarubicin in K-562 cell line. *Leukemia Res*, 26, 669-676.
- Vellón, L., González Cid, M., de Campos Nebel, M., Larripa, I. (2005): Additive apoptosis effect of STI571 with the cytoprotective agent amifostine in K-562 cell line. *Cancer Chemother Pharmacol* 55, 602-608.
- WHO (2001): Arsenic in drinking water Fact sheet N° 221.

## Valores guía para arsénico en el agua de consumo

*Ing. Rubén Goransky*  
*[rgoransky@arnet.com.ar](mailto:rgoransky@arnet.com.ar)*

Previamente a considerar la significación de la presencia del arsénico en el agua de consumo humano, es importante distinguir conceptualmente tres expresiones genéricas que se utilizan en relación con los parámetros de calidad del agua: nivel guía o criterio de calidad, objetivo de calidad y estándar de calidad. Para el arsénico, las expresiones de calidad antedichas están asociadas a concentraciones admisibles para cada uso del agua considerado, pudiendo la especificación de las mismas revestir formas diversas.

Uno de los insumos para especificar una concentración admisible de arsénico en el agua es la información científica concerniente a la exposición de los seres vivos a aquél. En el caso del agua de bebida humana, tal información concierne a la relación entre la exposición oral al arsénico y sus efectos sobre la salud. En tal sentido, la información disponible permite, por una parte, establecer umbrales de concentración para la manifestación de determinados efectos del arsénico sobre la salud (efectos tóxicos con umbral) y, por otra, señala que las manifestaciones carcinogénicas del arsénico no están asociadas a un umbral de concentración, sino que el riesgo de tales manifestaciones existe a cualquier concentración de exposición. De tal manera, la especificación de la concentración admisible de arsénico basada en su carcinogenicidad se hace a partir de asumir un determinado riesgo individual como aceptable. La Organización Mundial de la Salud asume en general como tal el siguiente riesgo: 1 caso adicional de cáncer por cada 100.000 personas expuestas al arsénico en el agua de bebida durante toda la vida (WHO, 2004).

Diversos países y organizaciones internacionales han establecido progresivamente pautas de calidad para el arsénico en el agua de bebida humana cada vez más restrictivas, ya sea como niveles guía o estándares de calidad, basándose en la evidencia científica sobre su carcinogenicidad. Varias de las pautas de calidad antedichas han convergido en una concentración límite para el arsénico en el agua de bebida humana igual a  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  (U.S. EPA, 2006; Health Canada, 2006; The Council of the European Union, 1998; WHO, 2004).

En la República Argentina existe un estándar nacional para arsénico en el agua de bebida humana que establece como concentración límite el valor  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (Código Alimentario Argentino, en línea). Tal especificación, asociada a las manifestaciones tóxicas con umbral del arsénico, resulta menos restrictiva que la concentración límite mencionada con anterioridad, asentada en la naturaleza carcinogénica de aquél. Además de los estándares nacionales de calidad de agua de bebida humana, existen estándares establecidos a tal efecto por las autoridades sanitarias provinciales. En algunos casos, los estándares provinciales para arsénico incluyen especificaciones que admiten concentraciones límite superiores a  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , situación que se inscribe en lo establecido por la legislación nacional en el sentido de que la autoridad sanitaria competente podrá admitir valores distintos a los estándares nacionales si la composición normal del agua de la zona y la imposibilidad de aplicar tecnologías de corrección lo hicieran necesario (Código Alimentario Argentino, en línea).

A partir de 1998, la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la República Argentina ha asumido la elaboración de niveles guía nacionales de calidad de agua

ambiente asociados a determinados usos sustantivos de la misma. En este contexto se han establecido niveles guía de calidad para las fuentes de provisión de agua para consumo humano. La metodología de derivación de los mismos incluye en una primera fase el cálculo del nivel guía de calidad para el agua de bebida humana, que puede proceder por dos vías, según el parámetro de calidad considerado sea caracterizado como tóxico con umbral o carcinogénico. El nivel guía de calidad de agua de bebida humana calculado para arsénico ( $\leq 10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) resulta de utilizar como insumo de cálculo información básica referida a la cuantificación del potencial carcinogénico del arsénico por vía oral asociado a manifestaciones en piel, de considerar la asunción de un riesgo individual aceptable y de tener en cuenta aspectos relacionados con el límite práctico de cuantificación del arsénico (Subsecretaría de Recursos Hídricos, 2005).

Sobre la base del nivel guía de calidad de agua de bebida humana calculado para arsénico y de las eficiencias de remoción de este último esperables para diversas tecnologías de tratamiento de agua se han derivado niveles guía de calidad para fuentes de provisión de agua para consumo humano correspondientes a diversos escenarios (Subsecretaría de Recursos Hídricos, 2005).

## Referencias

- Código Alimentario Argentino: Capítulo XII. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. En línea: <http://www.anmat.gov.ar/codigoa/caa1.htm>.
- Health Canada (2006): Guidelines for Canadian drinking water quality. Arsenic in drinking water. En línea: [http://www.hc-sc.gc.ca/iyh-vsv/environ/arsenic\\_e.html](http://www.hc-sc.gc.ca/iyh-vsv/environ/arsenic_e.html) (última actualización: 2 de agosto de 2006).
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (2005): Niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente. República Argentina. Diciembre 2005. En línea: [http://www.obraspublicas.gov.ar/hidricos/calidad\\_del\\_agua\\_actividades.htm](http://www.obraspublicas.gov.ar/hidricos/calidad_del_agua_actividades.htm).
- The Council of the European Union (1998): Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities 5.12.98. En línea: [http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/1998/l\\_330/l\\_33019981205en00320054.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/1998/l_330/l_33019981205en00320054.pdf).
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2006): Ground water & drinking water. List of drinking water contaminants & MCLs. National Primary Drinking Water Regulations. En línea: <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html#mcls> (última actualización: 28 de febrero de 2006).
- World Health Organization (2004): WHO guidelines for drinking-water quality, third edition. Volume 1 – Recommendations. En línea: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en/).

## Guidance values for arsenic in consumption water

*Eng. Rubén Goransky*  
*[rgoransky@arnet.com.ar](mailto:rgoransky@arnet.com.ar)*

Before considering the implications of the presence of arsenic in water for human consumption, it is important to differentiate between three generic expressions that are commonly used in relation to water quality parameters: guidance level or quality criteria, quality objective, and quality standard. In the case of arsenic, these quality expressions are associated to admissible concentrations according to the use given to water, and their specifications may consider different aspects.

One of the pillars used to specify an admissible concentration of arsenic in water is scientific information regarding the exposure of living beings to the element. In the case of drinking water for humans, this information includes the relation between oral exposure to arsenic and its effects on health. In this sense, on the one hand, the information available allows establishing concentration thresholds for the manifestation of certain effects of arsenic on health (toxic effects with a threshold) and, on the other, it indicates that carcinogenic manifestations of arsenic are not linked to a threshold concentration but they are present no matter what the concentration of this element is. Thus, the specification of an admissible concentration of arsenic based on its carcinogenicity is based on assuming a given individual risk as acceptable. The World Health Organization in general assumes the following risk: 1 additional case of cancer for every 100,000 people exposed to arsenic in drinking water during their lifetimes (WHO, 2004).

Several countries and international organizations have progressively established gradually stricter quality guidelines for arsenic in drinking water for humans, be it as guidance levels or quality standards, based on scientific evidence about its carcinogenicity. Several of these quality guidelines have converged in a maximum concentration of  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  for arsenic in drinking water for human consumption (U.S. EPA, 2006; Health Canada, 2006; The Council of the European Union, 1998; WHO, 2004).

In the Argentine Republic, there is a national standard for arsenic in drinking water for human consumption that establishes a maximum concentration of  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (Argentine Food Standard Code, online). This specification, associated to toxic manifestations with a threshold for arsenic, is less restrictive than the maximum concentration mentioned before, which is based on the carcinogenic nature of this element. In addition to national quality standards for drinking water for human consumption, there are standards set forth to that same effect by provincial health authorities. In some cases, provincial standards for arsenic include specifications that admit maximum concentrations above  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , which is within the considerations of the national law since it enables competent health authorities to admit different values than the one set forth as a national standard when the regular composition of water in the area and the impossibility of applying relevant correction technologies make such modification necessary (Argentine Food Standard Code, online).

Since 1998, the Sub-secretary of Hydric Resources of the Argentine republic has undertaken the elaboration of national guidance levels for water quality associated to certain substantive uses of water. In this context, quality guidance levels have been established for water supply sources for human consumption. The methodology used to

obtain these values includes, in a first phase, the calculation of the quality guidance level for drinking water for human consumption by one of two possible ways, depending on the classification of the quality parameter being considered as toxic with a threshold or carcinogenic. The quality guidance level for drinking water for human consumption calculated for arsenic ( $\leq 10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) is obtained by considering basic information regarding the quantification of the potential carcinogenic effect of the oral intake arsenic associated to manifestations on the skin, by assuming an acceptable individual risk, and by taking into account aspects related to the practical quantification limit of arsenic (Sub-secretary of Hydric Resources, 2005).

Based on the quality guidance level for drinking water for human consumption calculated for arsenic and on the efficacy of arsenic removal that can be expected for different water treatment technologies, quality guidance levels have been obtained for water supply sources used for human consumption corresponding to different scenarios (Sub-secretary of Hydric Resources, 2005).

## References

- Código Alimentario Argentino: Chapter XII. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Online: <http://www.anmat.gov.ar/codigoa/caa1.htm>.
- Health Canada (2006): Guidelines for Canadian drinking water quality. Arsenic in drinking water. Online: [http://www.hc-sc.gc.ca/iyh-vsv/environ/arsenic\\_e.html](http://www.hc-sc.gc.ca/iyh-vsv/environ/arsenic_e.html) (last updated: August 2<sup>nd</sup>, 2006).
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (2005): Niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente. República Argentina. December 2005. Online: [http://www.obraspublicas.gov.ar/hidricos/calidad\\_del\\_agua\\_actividades.htm](http://www.obraspublicas.gov.ar/hidricos/calidad_del_agua_actividades.htm).
- The Council of the European Union (1998): Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities 5.12.98. Online: [http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/1998/l\\_330/l\\_33019981205en00320054.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/1998/l_330/l_33019981205en00320054.pdf).
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2006): Ground water & drinking water. List of drinking water contaminants & MCLs. National Primary Drinking Water Regulations. Online: <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html#mcls> (last updated: February 28<sup>th</sup>, 2006).
- World Health Organization (2004): WHO guidelines for drinking-water quality, third edition. Volume 1 – Recommendations. Online: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en/).

# Resúmenes de mesas redondas 2 / Abstracts of round tables 2

*Auspiciado por/Sponsored by:*

CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, España)

Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina

Universidad de Gral. San Martín, Argentina

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina

---

## La interacción de arseniato y arsenito con óxidos de hierro. Implicancias en la movilización del arsénico en aguas subterráneas

*Miguel A. Blesa<sup>1,2</sup>, Margarita del V. Hidalgo<sup>3</sup>, Gabriela García<sup>4</sup>, Graciela E. Magaz<sup>5</sup>,  
Luis García Rodenas<sup>1</sup> y Pedro J. Morando<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Unidad de Actividad Química, Gerencia de Tecnología y Medioambiente, Comisión  
Nacional de Energía Atómica*

<sup>2</sup>*Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín*

<sup>3</sup>*Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo, Universidad Nacional de  
Tucumán*

<sup>4</sup>*Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba*

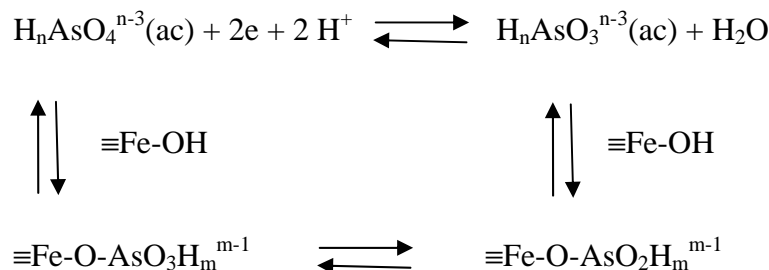
<sup>5</sup>*Ente Tripartito de Obras y Servicios Sanitarios*

*[miblesa@cnea.gov.ar](mailto:miblesa@cnea.gov.ar)*

En aguas naturales, el arsénico se encuentra como arseniato o como arsenito. En principio, es el valor de  $E_H$  el que determina cuál de las dos especies es la estable; sin embargo, las aguas naturales tienen muchas veces composiciones que, desde el punto de vista redox, no son de equilibrio (por ejemplo, muestras oxigenadas en presencia de materia orgánica). Por esa razón, la especiación del arsénico es difícil de predecir y requiere de mediciones experimentales.

El estado de oxidación del arsénico es fundamental para definir su movilización desde sedimentos o su inmovilización en los mismos. El enfoque de complejación superficial de la interacción del arsénico con sedimentos indica que los óxidos de hierro son el sustrato sobre el cual se puede quimisorber preferentemente. En esta ponencia se discutirá la información sobre quimisorción de arseniato y de arsenito sobre óxidos de hierro (mediciones de isotermas de adsorción, efecto sobre las movilidades electroforéticas de las partículas de óxidos de hierro). Se analizará el efecto del pH por un lado, y por otro la posibilidad de existencias de ciclos movilización / inmovilización gobernados por ciclos de variación de  $E_H$ . Se hará mención para ello a otros oxoaniones relacionados, y a la posibilidad de competencia entre arsénico y otros metales por los sitios superficiales.

Estas ideas se contrastarán con la información experimental recogida en la Provincia de Tucumán, y se buscará construir un modelo que explique la alta variabilidad espacial encontrada en los niveles de arsénico en las aguas subterráneas. El esquema es el siguiente:



En este esquema, ya las condiciones de equilibrio (las cuatro constantes de equilibrio involucradas) definen la movilización del arsénico. Sin embargo, en el caso usual, la dinámica de los procesos (cinética química y fenómenos de transporte) limitará

la magnitud del intercambio de arsénico entre los sedimentos y el agua.

Una posibilidad importante y poco explorada es la catálisis heterogénea de la reacción redox de los oxoaniones de arsénico con oxidantes o reductores disueltos. Estas reacciones pueden ser importantes en presencia de materia orgánica, o cuando ocurre un cambio en las condiciones redox del medio acuoso (cambios en  $E_H$ ).

### Referencias

- García, M.G., Fernández, D.S., Hidalgo M. del V., Blesa M.A. (2000): Arsenic in groundwaters of the southeast of Tucumán Province, Argentina. En: O. Sililo (ed.): *Groundwater. Past Achievements and Future Challenges, Proc. Int. Assoc. Hydrogeol.* Ciudad del Cabo (Sudáfrica), pp. 503-508.
- García M.G., Hidalgo M. del V., Blesa M.A. (2001): Geochemistry of groundwaters in the alluvial plain of Tucumán, Argentina. *Hydrogeology J.* 9, 597-610.
- García M.G., d'Hiriart, J., Giullitti J., Lin H., Custo G., Hidalgo M. del V., Litter M.I., Blesa M.A. (2004): Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables, *Solar Energy.* 77, 601-613.
- García Rodenas L.A., Weisz A., Magaz G.E., Blesa M.A. (2000): Effect of light on the electrokinetic behavior of  $TiO_2$  particles in contact with Cr(VI) aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 230, 181-185.
- Magaz G.E., García Rodenas L., Morando P.J., Blesa M.A. (2004): Chromium oxides in sediments: comparison of surface characterization by electrophoretic mobilities and ATR-FTIR measurements, *Prog. Colloid & Polym. Sci.* 128, 30-35.

## Interaction of arsenate and arsenite with iron oxides. Implications for arsenic mobility in groundwater

*Miguel A. Blesa<sup>1,2</sup>, Margarita del V. Hidalgo<sup>3</sup>, Gabriela García<sup>4</sup>, Graciela E. Magaz<sup>5</sup>,  
Luis García Rodenas<sup>1</sup> and Pedro J. Morando<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Unidad de Actividad Química, Gerencia de Tecnología y Medioambiente, Comisión Nacional de Energía Atómica*

<sup>2</sup>*Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín*

<sup>3</sup>*Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo, Universidad Nacional de Tucumán*

<sup>4</sup>*Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba*

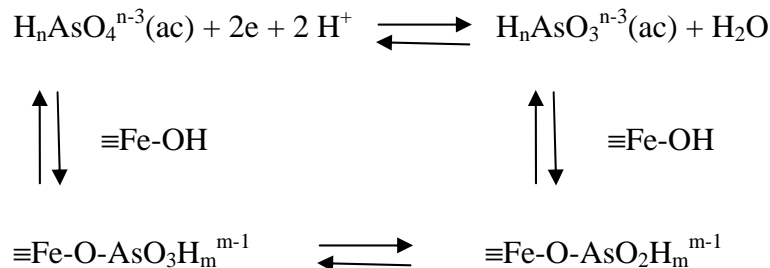
<sup>5</sup>*Ente Tripartito de Obras y Servicios Sanitarios*

*[miblesa@cnea.gov.ar](mailto:miblesa@cnea.gov.ar)*

In natural waters, arsenic is present either as arsenate or as arsenite. In principle, it is the  $E_H$  value that determines which of the two species is stable. However, the composition of natural waters is oftentimes – from a redox standpoint – not at equilibrium (for example, oxygenated samples in the presence of organic matter). For this reason, arsenic speciation is hard to predict and requires experimental measurements.

The oxidation state of the arsenic is critical for determining whether it is transferred from sediments or it is fixated on them. The surface complexation approach for the interaction of arsenic with sediments indicates that iron oxides are the substrate on which it is preferably chemically adsorbed. In this lecture we will discuss information about the chemical adsorption of arsenate and arsenite on iron oxides (adsorption isothermal measurements, effect on electrophoretic mobility of iron oxide particles). Both the effect of pH and the possible existence of mobilization/immobilization cycles governed by  $E_H$  variations will be analyzed. During this analysis, reference will be made to related oxoanions and to the possibility of competition between arsenic and other metals for surface sites.

These ideas will be contrasted with the experimental information gathered in the province of Tucumán, Argentina, in order to try and build a model that explains the high spatial variability found in arsenic levels in groundwater. The diagram is as follows:



In this diagram, the equilibrium conditions (the four equilibrium constants involved) already define the mobilization of arsenic. However, process dynamics (chemical kinetics and transport phenomena) will usually limit the magnitude of arsenic exchange between sediments and water.

An important and little explored possibility is the heterogeneous catalysis of the

redox reaction of arsenic oxoanions with dissolved oxidizing or reducing agents. These reactions can be important in presence of organic matter or when there is a change in redox conditions in aqueous media ( $E_H$  changes).

### References

- García, M.G., Fernández, D.S., Hidalgo M. del V., Blesa M.A. (2000): Arsenic in groundwaters of the southeast of Tucumán Province, Argentina. In: O. Sililo (ed.): *Groundwater. Past Achievements and Future Challenges, Proc. Int. Assoc. Hydrogeol.* Cape Town (South Africa), pp. 503-508.
- García M.G., Hidalgo M. del V., Blesa M.A. (2001): Geochemistry of groundwaters in the alluvial plain of Tucumán, Argentina. *Hydrogeology J.* 9, 597-610.
- García M.G., d'Hiriart, J., Giullitti J., Lin H., Custo G., Hidalgo M. del V., Litter M.I., Blesa M.A. (2004): Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables, *Solar Energy.* 77, 601-613.
- García Rodenas L.A., Weisz A., Magaz G.E., Blesa M.A. (2000): Effect of light on the electrokinetic behavior of  $TiO_2$  particles in contact with Cr(VI) aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 230, 181-185.
- Magaz G.E., García Rodenas L., Morando P.J., Blesa M.A. (2004): Chromium oxides in sediments: comparison of surface characterization by electrophoretic mobilities and ATR-FTIR measurements, *Prog. Colloid & Polym. Sci.* 128, 30-35.

## Fuentes naturales y transporte del arsénico en aguas superficiales y subterráneas

*Dina L. López*

*Department of Geological Sciences, Ohio University, USA*

*[lopezd@ohio.edu](mailto:lopezd@ohio.edu)*

La alta incidencia de arsénico en aguas detectada en muchas partes del mundo tiene, a menudo, un origen natural que depende de la ubicación geológica del área afectada. En regiones volcánicas, el As puede provenir de los gases volcánicos (Signorelli, 1997) o de la meteorización de productos volcánicos sólidos. Un caso es el de minerales como la arsenopirita, que puede haberse formado a partir del enfriamiento del magma. Otro, es el caso de volcanismo explosivo, en el cual el vidrio o ceniza volcánica puede haber incorporado arsénico al enfriarse (López y col., en prensa).

En sedimentos o suelos, el As puede haber coprecipitado o haber sido adsorbido en los minerales de hierro, tales como el hidróxido de hierro en ambientes oxidantes. Además, la adsorción de arsénico también puede ocurrir en óxidos e hidróxidos de aluminio y manganeso, y en arcillas. En condiciones reductoras, los minerales de hierro sufren un cambio en su estado de oxidación de Fe(III) a Fe(II), que afectan también al As, que además de disolverse, también puede cambiar de estado de oxidación de As(V) a As(III). La adsorción de arsénico en Fe(OH)<sub>3</sub> depende del pH y del estado de oxidación del As (Sracek y col., 2004). En ambientes oxidantes, a pH alcalinos la forma de As(V) que predomina es el HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y a pH ácidos es el H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>. En ambientes reductores, a pH < 9,2, la forma de As(III) que predomina es el H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> y a pH > 9,2, predomina el H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La adsorción de As(V) en Fe(OH)<sub>3</sub> es mayor a pH bajos y la de As(III) es mayor a pH altos. La máxima adsorción para el arsenito ocurre a un pH de 7, y para el arseniato a un pH de 4.

Una vez en solución, el arsénico puede ser transportado por el agua hacia otras regiones del cuerpo de agua afectado, ya sea un acuífero subterráneo o agua superficial (ríos, lagos). El transporte del arsénico acuoso puede llevarse a cabo por medio de los procesos de difusión, advección y dispersión. Al mismo tiempo, pueden llevarse a cabo reacciones dentro de la fase acuosa, así como también reacciones de interacción con los materiales sólidos que encuentra a su paso (sedimentos y sólidos suspendidos en el caso de ríos y lagos, medio poroso en el caso de aguas subterráneas). En la mayoría de los casos de interés ambiental, los procesos más importantes serán los de advección y dispersión, además de las reacciones químicas. Los procesos de difusión sólo son importantes si la velocidad del agua es muy pequeña. Para estudiar el transporte advectivo (transporte del soluto producido por el flujo del agua) del arsénico, es necesario conocer el movimiento del agua en el sistema bajo consideración, y las posibles relaciones de mezclado con otras aguas de diferente origen. Esto implica conocer el régimen de flujo de fluido en aguas subterráneas (por medio de pozos, manantiales, etc.), o bien el movimiento y flujo de agua en diferentes secciones del cauce de ríos. El transporte dispersivo es producido por la tortuosidad del medio poroso y por las variaciones de velocidad del agua dentro del canal, e implica el conocimiento del coeficiente de dispersión longitudinal y transversal, que es una función de la velocidad del fluido y la estructura de los poros en el caso de aguas subterráneas.

Con respecto a las reacciones que se llevan a cabo a lo largo del camino del fluido, éstas pueden ser principalmente reacciones de oxidación-reducción (si las

condiciones de oxidación cambian a lo largo del camino), y de adsorción-desorción (especialmente en el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Es interesante notar que ambos tipos de reacciones pueden estar llevándose a cabo simultáneamente, tal como ocurre cuando el hidróxido de hierro reacciona al cambiar el sistema de condiciones oxidantes a reductoras, y el As adsorbido se solubiliza y puede también cambiar de estado de oxidación V a III. El coeficiente de adsorción presenta características importantes (Gao y col., 2006): 1) depende del pH de la solución, con pequeñas variaciones a pH menores que 10 y disminución significativa a pH más altos; 2) presenta fenómenos de histéresis para ciclos de adsorción-desorción, lo que complica el estudio de las reacciones de adsorción porque los sedimentos pueden presentar variaciones en las condiciones redox y de pH que originen períodos de adsorción y de desorción. Por ejemplo, fluidos de fuentes hidrotermales y fumarolas ricas en arsénico, descargados en riachuelos y posteriormente en ríos, cambian sus condiciones redox a medida que fluyen, pasando de condiciones reductoras a oxidantes al contacto con la atmósfera. Las condiciones reductoras de los fluidos descargados cambian a condiciones oxidantes a lo largo de los ríos. Sin embargo, variaciones estacionales en el flujo de agua de los ríos pueden originar tiempos de viaje variables y condiciones redox variables en los sedimentos subyacentes.

Las características de fuentes naturales y transporte de As mencionadas antes implican que el estudio de las fuentes naturales de As y su movimiento y destino debe considerar al menos los siguientes puntos: 1) estudio del régimen de flujo de agua que nos indique el posible paso del As; 2) conocimiento del contenido de minerales de Fe en la fase sólida del sistema bajo consideración, y otros minerales que potencialmente pueden sorber el As; 3) conocimiento de los coeficientes de adsorción de los materiales que pueden adsorber el As; 4) si es posible, monitoreo de las variaciones estacionales en el flujo de agua y composición química a lo largo del camino del agua.

### Referencias

- Gao, S., Goldberg, S., Herbel, M.J., Chalmers, A.T., Fujii, R., Tanji, K.K. (2006): Sorption processes affecting arsenic solubility in oxidized surface sediments from Tulare Lake Bed, California. *Chem. Geol.*, v. 228, p. 33-43.
- López, D.L., Ransom, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, F., Olmos, R., Bundschuh, J. (2006): Volcanic pollution of arsenic and boron at Ilopango Lake, El Salvador. En: J. Bundschuh (ed.): *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*, Taylor & Francis (en prensa).
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J.P., Von Brömssen, M. (2004): Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Appl. Geochem.*, v. 19, p. 169-180.
- Signorelli, S. (1997): Arsenic in volcanic gases. *Environ. Geol.*, v. 32, p. 239-244.

## Natural sources and transportation of arsenic in surface and ground waters

Dina L. López

Department of Geological Sciences, Ohio University, USA

[lopezd@ohio.edu](mailto:lopezd@ohio.edu)

The high incidence of arsenic in waters detected in many parts of the world is often of a natural origin that depends on the geologic location in the affected area. In volcanic regions, As may come from volcanic gases (Signorelli, 1997) or from the weathering of solid volcanic products. One of such cases is that of minerals like arsenopyrite, which may have been formed from cooled magma. Another case is that of explosive volcanism, by means of which volcanic ash or glass may have incorporated arsenic when cooling down (López *et al.*, in press).

In sediments or soils, As may have co-precipitated or may have been absorbed by iron minerals such as iron oxide in oxidizing environments. In addition to this, arsenic adsorption may occur in aluminum and manganese oxides and hydroxides, as well as in clays. In reducing conditions, iron minerals change their oxidation state from Fe(III) to Fe(II), and As is similarly affected – it can be dissolved or change its oxidation state from As(V) to As(III). Arsenic adsorption in Fe(OH)<sub>3</sub> depends on the pH and the oxidation state of the As (Sracek *et al.*, 2004). In oxidizing environments with alkaline pH, As(V) is predominantly found as HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, whereas with acid pH it is usually found as H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>. In reducing environments at pH < 9.2, As(III) is predominant as H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, and at pH > 9.2, it predominates as H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The adsorption of As(V) in Fe(OH)<sub>3</sub> is greater at low pH, and that of As(III) is greater at high pH. The maximum adsorption for arsenite occurs at a pH of 7, and for arsenate at a pH of 4.

Once in solution, arsenic may be transported by water to other regions of the affected water body, be it an underground aquifer or surface water (rivers, lakes). Aqueous transportation of arsenic can occur through diffusion, advection and dispersion. Simultaneously, reactions can take place inside the aqueous phase, as well as interaction reactions with the solid media it finds on its way (suspended solids and sediments in the case of rivers and lakes, porous media in the case of groundwater). In most cases of environmental interest, the most important processes will be advection and dispersion, in addition to chemical reactions. Diffusion processes are only significant if the water runs at a very low speed. In order to analyze the advective transportation (transportation of solutes by the water flow) of arsenic, the movement of water in the system under consideration should be known, as well as possible mixing relations with waters from different sources. This means knowing the fluid flow regime in groundwater (by means of wells, springs, etc.) or the movement and flow of water at different sections of river basins. Dispersive transportation is caused by the tortuosity of the porous media and speed variations of the water inside the channel, and it implies knowing the longitudinal and transversal dispersion coefficient, which is a function of the speed of the fluid and the structure of the pores in the case of groundwater.

As regards reactions taking place along the way of the fluid, these can be mainly oxidation-reduction (if oxidation conditions change along the way), and adsorption-desorption (especially in Fe(OH)<sub>3</sub>) reactions. Interestingly, both types of reactions can occur simultaneously, as is the case when iron hydroxide reacts due to a switch of the system from oxidizing to reducing conditions – the As adsorbed solubilizes and it may

also go from an oxidation state of V to III. The adsorption coefficient presents important characteristics (Gao *et al.*, 2006): 1) it is dependant on the pH of the solution, with small variations at pH below 10 and a significant decrease at higher pH; 2) it presents hysteresis phenomena for adsorption-desorption cycles, which complicates the study of adsorption reactions because sediments may present variations under the redox and pH conditions originating adsorption and desorption periods. For example, fluids from hydrothermal sources and fumaroles rich in arsenic, discharged to creeks and later to rivers, change their redox conditions as they flow, going from reducing to oxidizing environments in contact with the atmosphere. The reducing conditions of the discharged fluids switch to oxidizing conditions along the rivers. However, seasonal variations in the flow of rivers may cause variable travel times and variable redox conditions in the underlying sediments.

The characteristics of the natural sources and the transportation of As mentioned above imply that the study of As natural sources and its movement and destination should at least consider the following issues: 1) study of the water flow regime to indicate the plausible way of As; 2) knowledge of the content of iron minerals in the solid phase of the system under consideration, as well as other minerals that may potentially sorb As; 3) knowledge of adsorption coefficients for materials that might adsorb As; 4) if possible, monitoring of seasonal variations in water flow and chemical composition along the water path.

## References

- Gao, S., Goldberg, S., Herbel, M.J., Chalmers, A.T., Fujii, R., Tanji, K.K. (2006): Sorption processes affecting arsenic solubility in oxidized surface sediments from Tulare Lake Bed, California. *Chem. Geol.*, v. 228, p. 33-43.
- López, D.L., Ransom, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, F., Olmos, R., Bundschuh, J. (2006): Volcanic pollution of arsenic and boron at Ilopango Lake, El Salvador. In: J. Bundschuh (ed.): *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*, Taylor & Francis (in press).
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J.P., Von Brömssen, M. (2004): Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Appl. Geochem.*, v. 19, p. 169-180.
- Signorelli, S. (1997): Arsenic in volcanic gases. *Environ. Geol.*, v. 32, p. 239-244.

## **Localización de acuíferos seguros en áreas rurales y de acuíferos con altos contenidos de arsénico**

*J. Bundschuh<sup>1</sup>, P. Bhattacharya<sup>2</sup>, M. von Brömssen<sup>2</sup>, M. Jakariya<sup>2</sup>, M.E. García<sup>3</sup>*  
*<sup>1</sup>International Technical Cooperation Program, CIM (GTZ/BA), Frankfurt, Alemania;*  
*Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), UEN, PySA, San José, Costa Rica*  
*<sup>2</sup>KTH-International Groundwater Arsenic Research Group, Department of Land and*  
*Water Resources Engineering, Kungliga Tekniska Högskolan, Estocolmo, Suecia*  
*<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz,*  
*Bolivia*  
*[jochenbundschuh@yahoo.com](mailto:jochenbundschuh@yahoo.com)*

En muchas partes del planeta se encuentra arsénico de origen geogénico como contaminante de agua de bebida proveniente de aguas subterráneas, problema que se descubre año a año en nuevos países. Esto demanda un acercamiento global para intercambiar información y experiencias relacionadas a los problemas de contaminación de aguas subterráneas y sus medidas de mitigación. La presencia de As en aguas ha sido relevante en Bangladesh, donde se han realizado numerosos estudios y se han desarrollado varios métodos de tratamiento para la remoción, que se han ensayado en áreas rurales. Sin embargo, no se han considerado los factores sociales que tienen influencia directa en las metodologías de eliminación. Por ejemplo, los filtros de arena, filtros Alcan, filtros Bishuddya, o reservorios de agua de lluvia no han sido socialmente aceptados y, a menudo, quedan en desuso poco tiempo después de su puesta en operación (Jakariya y col. 2006). En contraste, los pozos perforados profundos que explotan acuíferos preholocénicos (> 150 m) son socialmente aceptados, pero no son económicamente sustentables (Hoque y col., 2004, Jakariya y col., 2006).

Se pueden observar problemas similares en áreas rurales de América Latina, donde la población muchas veces no acepta los tratamientos mitigadores propuestos por las autoridades. De igual manera a lo observado en el caso de Bangladesh, la población prefiere usar el agua obtenida directamente de la extracción de pozos, sin ningún tipo de tratamiento.

Como consecuencia de esto, se han buscado y encontrado métodos de remediación innovadores que fueran socialmente aceptados, pero estos tratamientos sólo deben ser vistos como una posibilidad de mitigación del problema. Otra posibilidad superadora es la búsqueda de acuíferos libres de As donde se puedan instalar pozos que aporten aguas seguras a profundidades razonables. Esta opción es socialmente aceptada tanto en América Latina como en Bangladesh. La instalación de estos pozos es realizada por perforadores locales y administrada por el dueño del predio. La opción es económica y técnicamente aceptable, y será la ideal siempre que estos pozos sean poco profundos, localizados en lugares particulares a profundidades establecidas. Este método se está estudiando actualmente en un proyecto piloto en Bangladesh (Matlab Upazila) y en una etapa inicial en Argentina (planicies del Chaco, en el cono aluvial del Río Dulce).

Se compararon dos áreas con predominancia de acuíferos superficiales, en Bangladesh (acuíferos reductores) y en Argentina (acuíferos oxidantes) para identificar los mecanismos de movilización de As y la sustentabilidad de las opciones de mitigación. En ambas áreas, los procesos hidrogeológicos son los que controlan la movilización del As, la cual puede ser identificada en base a condiciones geoquímicas

específicas de la zona. El color de los sedimentos identificado por los perforadores en Matlab Upazila puede usarse para identificar en los acuíferos zonas con agua libre de As (von Brömssen y col., 2006). El agua derivada de sedimentos negros indica un ambiente con condiciones reductoras y se caracteriza por las concentraciones relativamente altas de As (hasta  $355 \mu\text{g l}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4^+$ , DOC, Fe, P, y por concentraciones bajas de Mn y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Los sedimentos rojos y blancuzcos presentan altas concentraciones de Mn y bajas concentraciones de  $\text{NH}_4^+$ , DOC, Fe, P y As (la mayoría menor a  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

En los acuíferos superficiales del cono aluvial del Río Dulce, el acuífero se caracteriza por poseer una matriz moderadamente homogénea de sedimentos finos (loess) que contienen vidrio volcánico como principal fuente de As (Bundschuh y col., 2004, Smedley y col., 2005). La movilización de As se debe a la desorción de oxihidróxidos de Al y Mn y en menor proporción de Fe y a los cambios en el pH con relación al  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  del adsorbente y a la competencia iónica de los oxianiones de V, Mo,  $\text{PO}_4^{3-}$  tot y  $\text{HCO}_3^-$  por los sitios de adsorción (Bundschuh *et al.* 2004, Bhattacharya *et al.*, 2006). En el acuífero superficial se distinguen dos ambientes hidrogeoquímicos: (1) zonas con acuíferos superficiales ricos en As, los cuales están correlacionados con alta alcalinidad, alto pH, con aguas de tipo bicarbonatadas sódicas como resultado del intercambio catiónico (Ca por Na), un proceso que es favorecido por un alto tiempo de residencia de las aguas subterráneas en el acuífero, y (2) zonas con aguas libres de As, las cuales se correlacionan con aguas del tipo bicarbonatado cálcico, con un pH cerca del neutro. Asimismo, la heterogeneidad de la distribución de las concentraciones de As en los acuíferos superficiales es causada por variaciones geoquímicas locales de los acuíferos.

Por lo tanto, apuntar a acuíferos libres de As puede permitir el uso de “pozos”, los cuales pueden ser identificados como una opción socialmente aceptada, tanto en Bangladesh como en América Latina, convirtiéndola en una opción ideal.

## Referencias

- Jakariya, M., von Brömssen, M., Jacks, G., Chowdhury, A.M.R., Ahmed, K.M., Bhattacharya, P. (2006): Searching for sustainable arsenic mitigation strategy in Bangladesh: experiences from two upazilas. *Int. J. Env. Pollution* (en prensa).
- Hoque, B.A., Hoque, M.M., Ahmed, T., Islam, S., Azad, A.K., Ali, N. Hossain, M., Hossain, M.S. (2004): Demand-based water options for arsenic mitigation: an experience from rural Bangladesh. *Public Health* 118(1) pp. 70–77.
- von Brömssen, M., Jakariya, M., Bhattacharya, P., Ahmed K.M., Hasan, M.A., Sracek, O., Jonsson, L., Lundell, L., Jacks, G. (2006): Targeting low-arsenic aquifers in groundwater of Matlab Upazila, Southeastern Bangladesh. *Sci. Tot. Environ.* (en prensa).
- Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P. Cortes, J., Bonorino, G., Albouy, R. (2004): Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.* 19(2) pp. 231–243.
- Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G. Martin, R.A. Storniolo, A., Thir, J.M. (2006): Distribution and mobility of arsenic in the Rio Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sci. Tot. Environ.* 358, pp. 97–120.

## Localization of safe aquifers in rural areas and of aquifers with high contents of arsenic

J. Bundschuh<sup>1</sup>, P. Bhattacharya<sup>2</sup>, M. von Brömssen<sup>2</sup>, M. Jakariya<sup>2</sup>, M.E. García<sup>3</sup>

<sup>1</sup>International Technical Cooperation Program, CIM (GTZ/BA), Frankfurt, Germany;

Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), UEN, PySA, San José, Costa Rica

<sup>2</sup>KTH-International Groundwater Arsenic Research Group, Department of Land and Water Resources Engineering, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia

[jochenbundschuh@yahoo.com](mailto:jochenbundschuh@yahoo.com)

In many regions of the globe there is arsenic of geogenic origin that contaminates groundwater used as drinking water, and every year new countries detect this problem in their hydric resources. This situation requires a global dialogue to exchange information and experiences related to groundwater contamination issues and possible mitigation measures. The presence of As in waters has been relevant in Bangladesh, where many studies have been carried out and several removal treatment methods have been developed and tested in rural areas. However, social factors that have a direct influence on removal methodologies have not been considered. For example, sand filters, Alcan filters, Bishuddya filters, and rain water reservoirs have not been socially accepted and, oftentimes, cease to be used shortly after they become fully functional (Jakariya *et al.* 2006). On the other hand, deep drilled wells that exploit Pre-Holocene aquifers (> 150 m) are socially accepted but not economically sustainable (Hoque *et al.*, 2004, Jakariya *et al.*, 2006).

There are similar problems in rural areas in Latin America, where the population frequently does not accept the mitigation treatments proposed by authorities. The same as in Bangladesh, the population prefers to use water directly extracted from wells, with no further treatment.

As a consequence, there has been an active search for innovative remediation methods that are socially acceptable. These methods, however, should only be considered as a possibility for mitigating the problem. A better possibility would be the search for As-free aquifers where wells of reasonable depths can be drilled to supply safe water. This option is socially accepted both in Latin America and Bangladesh. The installation of these wells is carried out by local drillers and managed by the owner of the site. The option is economic and technically acceptable, and it will be ideal if the wells are shallow, located in specific places at established depths. The method is being currently studied in the framework of a pilot project in Bangladesh (Matlab Upazila) and is at an initial stage in Argentina (Chaco plains, in the alluvial fan of the Dulce River).

Two areas with prevalence of surface aquifers in Bangladesh (reducing aquifers) and Argentina (oxidizing aquifers) were compared in order to identify As mobilization mechanisms and the sustainability of mitigation options. In both areas, As mobilization is controlled by hydrogeological processes, and it can be identified based on the specific geochemical conditions of the area. The color of the sediments identified by drillers in Matlab Upazila can be used to identify As-free areas in aquifers (von Brömssen *et al.*, 2006). Water derived from black sediments indicates a reducing environment and is characterized by relatively high concentrations of As (up to 355  $\mu\text{g l}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4^+$ , DOC, Fe,

and P, and low concentrations of Mn and  $\text{SO}_4^{2-}$ . Red and whitish sediments present high concentrations of Mn and low concentrations of  $\text{NH}_4^+$ , DOC, Fe, P, and As (most below  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

In surface aquifers of the alluvial fan of the Dulce River, the aquifer is characterized by a moderately homogeneous matrix of fine sediments (loess) containing volcanic glass as the main source of As (Bundschuh *et al.*, 2004, Smedley *et al.*, 2005). The mobilization of As is caused by the desorption of Al, Mn, and to a lesser extent Fe, oxyhydroxides, by pH changes as regards the  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  of the adsorbant, and by the ionic competition of V, Mo,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{HCO}_3^-$  oxyanions for adsorption sites (Bundschuh *et al.* 2004, Bhattacharya *et al.*, 2006). Two hydrogeochemical environments can be distinguished in surface aquifers: (1) areas with surface aquifers rich in As, which present high alkalinity, high pH values, and waters with sodium bicarbonate as a result of the cationic exchange (Ca by Na) favored by a high residence time of groundwater in the aquifer, and (2) areas with As-free waters, which contain calcium bicarbonate and have near-neutral pH values. Also, the heterogeneity of the distribution of As concentrations in surface aquifers is caused by local geochemical variations of aquifers.

Therefore, the exploitation of As-free aquifers allows the use of “wells”, which is a socially accepted option both in Bangladesh and Latin America, thus being the ideal option to solve this problem.

## References

- Jakariya, M., von Brömssen, M., Jacks, G., Chowdhury, A.M.R., Ahmed, K.M., Bhattacharya, P. (2006): Searching for sustainable arsenic mitigation strategy in Bangladesh: experiences from two upazilas. *Int. J. Env. Pollution* (in press).
- Hoque, B.A., Hoque, M.M., Ahmed, T., Islam, S., Azad, A.K., Ali, N. Hossain, M., Hossain, M.S. (2004): Demand-based water options for arsenic mitigation: an experience from rural Bangladesh. *Public Health* 118(1) pp. 70–77.
- von Brömssen, M., Jakariya, M., Bhattacharya, P., Ahmed K.M., Hasan, M.A., Sracek, O., Jonsson, L., Lundell, L., Jacks, G. (2006): Targeting low-arsenic aquifers in groundwater of Matlab Upazila, Southeastern Bangladesh. *Sci. Tot. Environ.* (in press).
- Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P. Cortes, J., Bonorino, G., Albouy, R. (2004): Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.* 19(2) pp. 231–243.
- Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G. Martin, R.A. Storniolo, A., Thir, J.M. (2006): Distribution and mobility of arsenic in the Rio Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sci. Tot. Environ.* 358, pp. 97–120.

# Resúmenes de posters / Abstracts of posters

*Auspiciado por/Sponsored by:*

CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, España)

Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina

Universidad de Gral. San Martín, Argentina

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina

---

## Caracterización del agua subterránea y su relación con la calidad de vida de la población rural de Malena. Córdoba. Argentina

M. Blarasin<sup>1</sup>, E. Matteodal, M. F. Hildmann<sup>2</sup>, O. Campanella, A. Cabrera, J. Felizzial y M. A. Bettera<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico Químicas y Naturales

<sup>2</sup>Dpto. Geografía, Facultad de Ciencias Humanas, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Córdoba, Argentina  
[mblarasin@exa.unrc.edu.ar](mailto:mblarasin@exa.unrc.edu.ar)

El medio rural es un sistema constituido por elementos del ambiente natural y por factores humanos, en interacción dinámica, organizados en función de un objetivo, cuyo desarrollo depende de múltiples aspectos. De acuerdo con Gómez Orea (1992), la gestión del medio rural es un proceso de planificación que incluye, entre otras, una etapa descriptiva que permite definir las relaciones que el área problema posee con el entorno e implica un *estudio y diagnóstico* exhaustivo de los diferentes subsistemas, que aunque interactuantes, admiten un análisis relativamente independiente. De ellos, los cuatro más importantes, desagregables a su vez en otros, son: el *físico natural*, el *socio-económico*, el de *asentamientos* y el *institucional y legal*. Este diagnóstico debe tener como fundamento principal la interpretación de la situación actual, a través de las causas que la propiciaron y las tendencias de cambio observables.

Entre los problemas que afectan el ambiente rural del Sur de Córdoba se destaca el vinculado a la escasa disponibilidad de aguas aptas para consumo. En este marco, se presenta la problemática vinculada al área que involucra a la población rural aglomerada y dispersa de Malena (de una superficie aproximada de 260 km<sup>2</sup>), haciendo énfasis en el diagnóstico del *medio físico*, especialmente en los *recursos hídricos*, relacionándolos con otros aspectos de los restantes **subsistemas** (saneamiento, salud, accesibilidad), atendiendo a que el agua subterránea es la única utilizada en la región para todo tipo de actividades (consumo humano, ganadería y riego). Por lo tanto, el objetivo principal es presentar la caracterización de la calidad del agua subterránea de la zona elegida, su relación con la calidad de vida de la población, y la estructuración de los datos del medio físico y social a través de un sistema de información geográfica. Desde el punto de vista metodológico se recurrió al trabajo de gabinete, campo y laboratorio. Se utilizó material cartográfico de base a diferentes escalas: planos de la localidad de Malena, de Catastro de la provincia, de las principales redes de servicios, de comunicación y caminos de acceso, hojas topográficas (1:50.000 del Instituto Geográfico Militar), mapas regionales (1:250.000) de las principales cuencas involucradas (Blarasin y Cabrera, 2005), fotografías aéreas (1:60.000) e imágenes satelitales (1:50.000 y 1:100.000). En el campo se identificaron las características hidrogeológicas, tomándose muestras en 40 perforaciones, la mayoría pertenecientes al acuífero freático. Se realizaron encuestas, con la colaboración de alumnos del nivel medio de la escuela local, para cubrir aspectos vinculados a características socioeconómicas (uso del suelo, infraestructura, propiedad de las tierras, etc.). En el laboratorio se identificaron componentes principales (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>) y minoritarios y trazas (As, F, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) para definir la calidad del agua.

Malena, con una población aproximada de 220 habitantes aglomerados y 260 dispersos, constituye una comuna que todavía no posee límites precisos de jurisdicción, reconociéndose solamente la delimitación del área rural dispersa realizada por la Junta

Nacional Electoral, lo que ha generado conflictos con las localidades colindantes.

Las características hidrogeológicas fueron definidas en función de datos obtenidos en perforaciones de hasta 350 m de profundidad (Cabrera et al., 2005) y sondeos eléctricos verticales (SEV) en los que se pudo detectar la presencia de paquetes de sedimentos arenosos, los que podrían dar lugar a acuíferos confinados de gran interés por contener aguas de buena calidad. En cuanto al acuífero freático, utilizado principalmente por los pobladores rurales para consumo, presenta aguas de escasa aptitud debido principalmente a la presencia de arsénico y flúor. Se determinaron tenores de As comprendidos entre 30 y 450  $\mu\text{g l}^{-1}$  y de  $\text{F}^{-}$  entre 1,53 y 8,75  $\text{mg l}^{-1}$  observándose una fuerte correlación positiva entre ambos elementos ( $r^2 = 0,88$ ). Éstos forman parte de la línea de base o fondo natural del agua y su presencia está ligada a los componentes principales de los sedimentos loésicos del acuífero (vidrio, minerales y clastos volcánicos), estando en general los más elevados tenores vinculados a condiciones hidráulicas de bajas velocidades de circulación y geoquímicas de pH altos, ambientes oxidantes (que favorece la presencia en solución de la especie As(V), como lo indican Smedley et al., 2000) y aguas bicarbonatadas sódicas. Entre los resultados más importantes puede destacarse que aunque se han detectado tenores elevados de As, no existen en las instituciones de salud encuestadas antecedentes oficiales de enfermedades vinculadas al consumo de agua con este elemento. Sí pudieron detectarse problemas de fluorosis dental en niños y adultos relacionadas a la calidad de agua subterránea con la que se abastecen, aspecto comprensible si se atiende a su fácil percepción por parte de no especialistas. La información referida al medio social y natural fue procesada y estructurada en función de un SIG, en ambiente ArcView (3.2), con base georreferenciada, que en esta etapa sólo funciona como ambiente de compilación y normalización de datos. No se han creado aún las funciones de consulta ni modelado, que se prevén para el futuro.

Los resultados evidencian la necesidad de respuestas a través de políticas públicas que puedan dar solución a las problemáticas detectadas en el área de estudio. El accionar de la comuna en los últimos meses, atendiendo a los resultados de los estudios y la preocupación de los habitantes, se ha dirigido a la realización de los correspondientes estudios geológicos que permitan la exploración directa de niveles acuíferos confinados (con valores de As menores a 50  $\mu\text{g l}^{-1}$  y F menores a 1,5  $\text{mg l}^{-1}$ , Blarasin y Cabrera, 2005) para la explotación de agua con buena aptitud para consumo humano.

## Referencias

- Blarasin M. y A. Cabrera (2005): Aguas subterráneas: hidrolitología, hidrodinámica e hidrogeoquímica regional. En: UNRC (ed.): *Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Córdoba: una perspectiva geoambiental*. ISBN: 950-665-350-X. pp. 41-52.
- Cabrera, A., M. Blarasin y S. Degiovanni (2005): Aptitud y restricciones de uso del agua subterránea, base para la planificación de los recursos hídricos. Área rural San Basilio, A. María y M. Gauchos, Cba. En: UNRC (ed.): *Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Cba.: una perspectiva geoambiental*. ISBN: 950-665-350-X. pp. 235-241.
- Gómez Orea, D. (1992): Planificación rural. Ed. Agrícola Española, S.A. Madrid.
- Smedley P.D. Macdonald, H. Nicolli, A. Barros, J. Tullio y J. Pearce: Arsenic and other quality problems from northern La Pampa Province. Argentina. Technical Report WC/99/36. Project: R6491. Overseas Geology Series.

## Characterization of groundwater and its relation to quality of life for the rural population of Malena, Córdoba, Argentina

M. Blarasin<sup>1</sup>, E. Matteoda<sup>1</sup>, M. F. Hildmann<sup>2</sup>, O. Campanella<sup>1</sup>, A. Cabrera<sup>1</sup>, J. Felizzia<sup>1</sup> and M. A. Bettera<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico Químicas y Naturales

<sup>2</sup>Dpto. Geografía, Facultad de Ciencias Humanas, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Córdoba, Argentina  
[mblarasin@exa.unrc.edu.ar](mailto:mblarasin@exa.unrc.edu.ar)

The rural medium is a system formed by elements from the natural environment and human factors in dynamic interaction and organized so as to achieve an objective whose development depends on multiple aspects. According to Gómez Orea (1992), the management of the rural medium is a planning process that includes, among others, a descriptive stage that allows defining the relations between the problem area and its environment, and implies a thorough *analysis and diagnosis* of the different subsystems that, even if interacting, can be analyzed as relatively independent entities. The main four among these, which can be further differentiated, are: *physical natural, socio-economic, settlements, and institutional and legal*. This diagnosis should be mainly based on the interpretation of the current situation, by means of the causes that led to this current state and observable change trends.

Among the problems that affect the rural medium of southern Córdoba, the scarce availability of water suitable for consumption stands out. In this context, the related issues that affect the rural settlement and the scattered inhabitants of Malena (approximate surface of 260 km<sup>2</sup>) are presented, emphasizing the diagnosis of the *physical medium* in general and *hydric resources* in particular, and relating these to other aspects of the remaining **subsystems** (sanitation, health, accessibility), considering that groundwater is the only source of water used in this region for all types of activities (human consumption, cattle breeding and irrigation). Therefore, our main purpose is presenting a characterization of groundwater quality in the selected area and its relation to the quality of life of the population, structuring the data of the physical and social medium by means of a geographic information system. From a methodological viewpoint, deskwork, fieldwork and laboratory activities were carried out. Cartographic resources at different scales were used: plan of the community of Malena, land register map of the province, plans of the major service and communications networks and access ways, topographic sheets (1:50,000 from the Military Geographic Institute), regional maps (1:250,000) of the main basins involved (Blarasin and Cabrera, 2005), aerial photos (1:60,000) and satellite images (1:50,000 and 1:100,000). Hydrogeological characteristics were identified during fieldwork, taking samples in 40 drillings mostly from the phreatic aquifer. Surveys were carried out with the collaboration of local high-school students to cover aspects relating to socioeconomic characteristics (use of land, infrastructure, land ownership, etc.). Major components (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>), as well as minor and trace components (As, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) were identified at the laboratory in order to define water quality.

Malena, with an approximate population of one group of 220 inhabitants and 260 scattered individuals, is a community with no precise jurisdictional limits yet; the only acknowledged boundary is that determined by the National Electoral Commission

for the scattered rural population, which has been a source of conflicts with neighboring communities.

Hydrogeological characteristics were defined based on the data obtained from drillings of up to 350 m deep (Cabrera *et al.*, 2005) and vertical electric soundings (VES) where the presence of sandy sediment packages was observed, which could give place to confined aquifers containing good quality water. As regards the phreatic aquifer, used mainly for consumption by rural inhabitants, it has scarcely suitable water mainly due to the presence of arsenic and fluorine. Contents of As between 30 and 450  $\mu\text{g l}^{-1}$  and of F<sup>-</sup> between 1.53 and 8.75  $\text{mg l}^{-1}$  were determined, and a strong positive correlation was observed between both elements ( $r^2 = 0.88$ ). These are part of the chemical baseline or natural background of the water and their presence is linked to the major components of the loessic sediments of the aquifer (glass, minerals and volcanic clasts). The highest contents are generally associated with hydraulic conditions of low circulation speeds, geochemical conditions of high pH, oxidizing environments (favoring the presence of As(V) in solution, as noted by Smedley *et al.*, 2000), and waters with sodium bicarbonate. Among the most important results, it should be noted that, even though high contents of As have been detected, the health institutions surveyed have no official records of diseases associated to the consumption of water with this element. Problems of dental fluorosis (mottled enamel), associated with groundwater quality, were however detected in children and adults, which is expected considering that it can be easily observed by non-specialists. Social and natural environment information was processed and structured based on a GIS, in a geo-referenced ArcView (3.2) environment, that at this stage is working only as a data compilation and standardization environment. Consultation functions and modeling have not been created yet, but they are projected.

Results show a need for action through public policies that can solve the problems detected in the study area. The activities of the community during the last months, considering the results of these studies and the concern of the inhabitants, have been directed towards the development of relevant geological studies that allow the direct exploration of confined aquifer levels (with As values below 50  $\mu\text{g l}^{-1}$  and F below 1.5  $\text{mg l}^{-1}$ , Blarasin and Cabrera, 2005) for the exploitation of water suitable for human consumption.

## References

- Blarasin M. and A. Cabrera (2005): Aguas subterráneas: hidrolitología, hidrodinámica e hidrogeoquímica regional. In: UNRC (ed.): *Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Córdoba: una perspectiva geoambiental*. ISBN: 950-665-350-X. pp. 41-52.
- Cabrera, A., M. Blarasin and S. Degiovanni (2005): Aptitud y restricciones de uso del agua subterránea, base para la planificación de los recursos hídricos. Área rural San Basilio, A. María y M. Gauchos, Cba. In: UNRC (ed.): *Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Cba.: una perspectiva geoambiental*. ISBN: 950-665-350-X. pp. 235-241.
- Gómez Orea, D. (1992): Planificación rural. Ed. Agrícola Española, S.A. Madrid.
- Smedley P.D. Macdonald, H. Nicolli, A. Barros, J. Tullio and J. Pearce: Arsenic and other quality problems from northern La Pampa Province. Argentina. Technical Report WC/99/36. Project: R6491. Overseas Geology Series.

## Uso de macrófitas flotantes para el abatimiento de arsénico del agua

Cintia Fontecoba, Alejo Pérez Carrera y Alicia Fernández Cirelli  
Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias,  
Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina  
[cfontecoba@fvet.uba.ar](mailto:cfontecoba@fvet.uba.ar), [alpc@fvet.uba.ar](mailto:alpc@fvet.uba.ar), [afcirelli@fvet.uba.ar](mailto:afcirelli@fvet.uba.ar)

La presencia de arsénico como contaminante natural en agua subterránea utilizada para bebida humana y animal es un problema que afecta a grandes regiones de Argentina. Los métodos de abatimiento de arsénico del agua en general son costosos y cubren a centros urbanos; en cambio, la población rural dispersa no tiene acceso a la red de agua potable. En dichas zonas, deben implementarse tecnologías económicas para la remoción de arsénico del agua.

El objetivo de este trabajo es presentar los resultados obtenidos en ensayos de abatimiento de arsénico en el agua utilizando macrófitas flotantes, en particular de la familia Lemnaceae. El uso de macrófitas flotantes para la remoción de contaminantes del agua ha cobrado importancia en las últimas décadas. Esta metodología se ha utilizado en nuestro laboratorio para la remoción simultánea de metales pesados ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{2+}$ ) con muy buenos resultados (Miretzky y col., 2004; Miretzky y col., 2006). Sin embargo, su empleo no está desarrollado para el abatimiento de arsénico.

Los primeros ensayos se llevaron a cabo con *Lemna minor* y con *Spirodela intermedia*, especies muy abundantes en la llanura pampeana. Las especies de macrófitas utilizadas se recolectaron de lagunas pampásicas de la provincia de Buenos Aires. Una vez en el laboratorio, las plantas se lavaron con agua destilada para eliminar restos de residuos sólidos de la laguna y se colocaron en reactores de 2,5 L con el agua de la laguna correspondiente, previamente escurridas y pesadas (25 g aprox. en cada reactor), recibiendo por día 8 horas de luz fluorescente. Se realizaron estudios de las propiedades fisicoquímicas y de la composición química de las aguas a remediar. Se trabajó en condiciones de laboratorio, a pH 7-7,5. Se ensayaron las siguientes concentraciones de As en el agua para ambas especies: 0,5, 1 y 2 mg As  $\text{l}^{-1}$ . Las experiencias se realizaron por duplicado para todas las concentraciones. Para cada especie, se utilizaron como blanco reactores con macrófitas en donde no se adicionó arsénico al agua. Además, se utilizaron controles para cada una de las concentraciones donde no se agregaron macrófitas al agua, con concentración conocida de arsénico. Antes de la colocación de las plantas en los reactores, se agregó en cada reactor el volumen de arsénico correspondiente para cada concentración, utilizando una solución patrón de As. Para preparar esta solución, se diluyeron 1,320 g de  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Merck) en 10 mL de agua milli Q que contenía 4 g de NaOH, y se diluyó con agua milli Q hasta 1000 mL, obteniendo una solución con una concentración final de As de 1 mg  $\text{ml}^{-1}$  (APHA). Las muestras de agua (10 mL de cada una) de cada uno de los reactores se tomaron a distintos tiempos: 0, 2, 4, 6, 24 hs. y 3, 6 y 13 días. Al cabo de este tiempo, se suspendió el experimento, ya que no se observaron variaciones en la concentración de arsénico en el agua.

Las concentraciones de arsénico se determinaron mediante espectrofotometría de emisión atómica utilizando un Espectrofotómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP), modelo Optima 2000 (Perkin Elmer), conforme a normas APHA, 1993 (límite de detección 10  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Los porcentajes de remoción de

arsénico para la especie *L. minor* estuvieron en el rango 38-52%; en cambio, para la especie *S. intermedia*, los porcentajes obtenidos fueron prácticamente nulos en todas las concentraciones ensayadas.

### **Referencias**

- APHA (1993): Standard methods for the examination of water and wastes. American Public Health Association. Washington DC. pp. 874.
- Castro de Esparza, M.L. (2000): El problema del arsénico en el ambiente y agua de bebida en América Latina. CEPIS/OPS-OMS.
- Mirezky, P., Saralegui, A., Fernández Cirelli, A. (2004): Aquatic macrophytes potencial for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires). *Chemosphere* 57, 997-1005.
- Mirezky, P., Saralegui, A., Fernández Cirelli, A. (2006): Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere* 62, 247-254.
- Sandoval, L. (2000): Estabilización y disposición de residuos que contienen arsénico. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

## Use of floating macrophytes for arsenic abatement in water

Cintia Fontecoba, Alejo Pérez Carrera and Alicia Fernández Cirelli  
Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias,  
Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina  
[cfontecoba@fvet.uba.ar](mailto:cfontecoba@fvet.uba.ar), [alpc@fvet.uba.ar](mailto:alpc@fvet.uba.ar), [afcirelli@fvet.uba.ar](mailto:afcirelli@fvet.uba.ar)

The presence of arsenic as natural contaminant in groundwater used for human and animal consumption is a problem that affects vast regions of Argentina. Arsenic abatement methods in water are generally expensive and cover urban centers. Scattered rural communities, on the other hand, do not have access to the drinking water supply network. These areas require the implementation of economic technologies that allow removing arsenic from water.

The purpose of this paper is to present the results obtained in abatement tests of arsenic in water using floating macrophytes from the Lemnaceae family in particular. The use of floating macrophytes for the removal of contaminants in water has gained relevance during the last decades. This methodology has been used in our laboratory for the simultaneous removal of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{2+}$ ) with very good results (Miretzky *et al.*, 2004; Miretzky *et al.*, 2006). However, its application to arsenic abatement has not been developed.

The first tests were carried out with the species *Lemna minor* and *Spirodela intermedia*, very abundant in the Pampean Plain. The species of macrophytes used were collected from Pampean lagoons from the province of Buenos Aires. Once at the laboratory, plants were washed with distilled water to eliminate solid residues remnants from the lagoon and were placed in 2.5-liter reactors with water from the corresponding lagoon after being drip-dried and weighted (25 g approximately in each reactor), receiving 8 hours of fluorescent light per day. Studies of the physicochemical properties and the chemical composition of the waters to remediate were carried out. Activities were performed under laboratory conditions, at pH 7-7.5. The following concentrations of As in water were tested for both species: 0.5, 1 and 2 mg As  $\text{l}^{-1}$ . Experiments were performed twice for all concentrations. For each species, blank reactors with macrophytes where no arsenic was added to water were used. Also, controls were used for each concentration where no macrophytes were added to the water, with a known concentration of arsenic. Before plants were placed in the reactors, the volume of arsenic corresponding to each concentration was added using a master solution of As. To prepare this solution, 1.320 g of  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Merck) were diluted in 10 ml of Milli Q water containing 4 g of NaOH; the resulting solution was then diluted with Milli Q water to obtain 1000 ml, which resulted in a solution with a final concentration of 1 mg  $\text{ml}^{-1}$  of As (APHA). Water samples (10 ml each) from each reactor were taken at different times: 0, 2, 4, 6, 24 hours and 3, 6 and 13 days. After this time, the experiment was suspended because no changes in the concentration of arsenic in water were observed.

Arsenic concentrations were measured by atomic emission spectrophotometry using an atomic emission spectrophotometer with induced coupled plasma (ICP), Optima 2000 model (Perkin Elmer), in accordance with APHA standards, 1993 (detection limit: 10  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Arsenic removal percentages for the species *L. minor* were in the range between 38-52%; however, the percentages obtained for the species *S. intermedia* were practically null for all tested concentrations.

## References

- APHA (1993): Standard methods for the examination of water and wastes. American Public Health Association. Washington DC. pp. 874.
- Castro de Esparza, M.L. (2000): El problema del arsénico en el ambiente y agua de bebida en América Latina. CEPIS/OPS-OMS.
- Miretzky, P., Saralegui, A., Fernández Cirelli, A. (2004): Aquatic macrophytes potencial for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires). *Chemosphere* 57, 997-1005.
- Miretzky, P., Saralegui, A., Fernández Cirelli, A. (2006): Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere* 62, 247-254.
- Sandoval, L. (2000): Estabilización y disposición de residuos que contienen arsénico. Mexican Institute of Water Technology.

## **Incidencia del arsénico en aguas subterráneas de la llanura chaco-pampeana. Uso de tecnologías económicas para la obtención de agua segura en comunidades rurales dispersas de Argentina**

*Karina Levy<sup>1</sup>, Miguel Mateu<sup>2</sup>, Marta I. Litter<sup>1,3,4</sup>, María E. Morgada de Boggio<sup>1,4</sup>*

*<sup>1</sup>UAQ, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina*

*<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires, Argentina*

*<sup>3</sup>Universidad de General San Martín*

*<sup>4</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas*

*[morgada@cnea.gov.ar](mailto:morgada@cnea.gov.ar)*

La llanura chaco-pampeana del centro de la Argentina constituye una de las regiones de agua subterránea con más alto contenido de arsénico. La calidad del agua es pobre, especialmente en la freática, debido al alto contenido bacteriológico y a los elevados niveles de nitratos, boro, fluoruro y elementos trazas como manganeso y arsénico. En particular, el As está presente en concentraciones superiores a  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , límite establecido por el Código Alimentario Argentino y sobrepasa ampliamente los valores establecidos por la Organización Mundial de la Salud ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ), alcanzando en algunos casos valores de  $6000 \mu\text{g As l}^{-1}$  en aguas subterráneas. Esta situación adquiere gran relevancia en áreas rurales donde la mayor parte de la población sólo dispone de pozos de balde o molinos que toman agua de niveles someros. La baja calidad de agua, asociada a las condiciones de pobreza y desnutrición que afectan esta región, es causante de la alta incidencia de enfermedades hídricas, incluyendo al HACRE (hidroarsenicismo crónico regional endémico).

Este estudio tiene por objetivo desarrollar métodos eficaces y baratos, capaces de ser implementados en las comunidades rurales de la zona en estudio, que no tienen acceso al agua de red pública, ni tampoco a otras alternativas de tratamiento más modestas, por lo caras o sofisticadas. La fotocatalisis heterogénea (FH) puede ser una opción conveniente para este fin; se basa en el uso de un semiconductor, el  $\text{TiO}_2$ , que bajo la acción de la radiación UV presente en el espectro de la luz solar, puede originar reacciones químicas tendientes a la mineralización de la materia orgánica, a la inactivación de microorganismos y a la transformación de especies inorgánicas tóxicas como los metales pesados y el arsénico. El  $\text{TiO}_2$  puede introducirse en las botellas de plástico convenientemente soportado (García y col., 2004; Litter y Jiménez, 2004; Ferguson y col., 2005). En un paso posterior, se puede agregar hierro que, en el estado de hidróxido precipitado, retiene por adsorción y precipitación superficial el As (V), pudiendo el precipitado ser removido mediante un elemento filtrante apropiado.

Otra técnica que ha sido exitosamente utilizada para remover diversos contaminantes en aguas es el hierro cerovalente. Recientemente, comenzó a estudiarse su capacidad de remoción de compuestos arsenicales (Su y Puls, 2001). Puede eliminar simultáneamente As (V) y As (III) sin necesidad de una preoxidación, si bien los mecanismos de remoción están aún en discusión. Las ventajas del método son: 1) la amplia disponibilidad de hierro metálico en zonas rurales, como alambre de enfardar y lana de acero, pudiendo ser producido localmente a bajo costo y 2) que no se requieren reactivos químicos adicionales.

En este trabajo, se describen resultados exploratorios de aplicación de FH o hierro cerovalente para la remoción de arsénico de aguas provenientes de las provincias de Santiago del Estero y Tucumán. Los métodos aquí propuestos, cuyos antecedentes

son los métodos SODIS y SORAS (Litter y Mansilla, 2003), utilizan botellas de plástico en las cuales se introduce el agua a tratar y que se exponen a la irradiación solar por algunas horas. La validación de las tecnologías se comenzó utilizando aguas sintéticas, de composición similar a las reales.

Para los experimentos FH se utilizaron botellas de polietilentereftalato (PET) de agua mineral o gaseosa previamente recubiertas en su superficie interna con una capa de  $\text{TiO}_2$ , mediante una técnica sencilla (Meichtry y col., en prensa). Las botellas conteniendo la solución arsenical se expusieron a lámpara UV o directamente al sol en forma horizontal sobre una superficie reflectante de papel de aluminio. El hierro fue agregado de dos formas: a) en forma de sal férrica luego de la irradiación, b) en forma de un trozo de alambre de enfardar, elemento típico de la zona. En este último caso, se analizó el efecto del agregado durante la irradiación y luego de la misma. La FH con agregado de sal férrica presentó una eficiencia de remoción mayor a 95% en aguas reales en las condiciones de estudio, mientras que la FH con posterior agregado de alambre de enfardar presentó una remoción del contenido de As del 86%.

Por otra parte, se realizaron ensayos preliminares de remoción de As mediante la técnica del hierro cerovalente en *batch* sin irradiación solar. A muestras sintéticas de As, se agregó lana de acero comercial en distintas cantidades con el objeto de optimizar la cantidad de hierro necesaria. Se evaluó, además, el efecto del oxígeno durante la reacción, observándose que en condiciones aeróbicas la remoción de As alcanza el 100% en 1 h, mientras que en condiciones prácticamente anaeróbicas la remoción total de arsénico se logra recién a las 11 hs., en ambos casos sin irradiación. En experimentos futuros, se estudiará el efecto de la irradiación y se intentará aplicar la metodología en botellas.

## Referencias

- Ferguson M.A., Hoffmann M.R., Hering J.G. (2005):  $\text{TiO}_2$ -photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: reaction kinetics and effects of adsorption, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1880-1886.
- García M.G., d'Hiriart J., Giulitti J., Lin H., Custo G., Hidalgo M. del V., Litter M.I., Blesa M.A. (2004): Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables, *Solar Energy*, 77 601-613.
- Litter M.I., Jiménez González A. (eds.) (2004): Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS). Proyecto OEA/AE 141, La Plata.
- Litter M.I., Mansilla H. (eds.) (2003): Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina. Proyecto OEA/AE 141/2001, La Plata.
- Meichtry J.M., Lin H., de la Fuente L., Levy I.K., Gautier E.A., Blesa M.A., Litter M.I.: Low-cost  $\text{TiO}_2$  photocatalytic technology for water potabilization in plastic bottles for isolated regions. Photocatalyst fixation, *J. Solar Energy Eng.* (en prensa).
- Su C.M., Puls R.W. (2001): Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation, *Environ. Sci. Technol.* 35, 1487-1492.

## **Incidence of arsenic in groundwater of the Chaco-Pampean Plain. Use of economic technologies for obtaining safe water in scattered rural communities in Argentina**

*Karina Levy<sup>1</sup>, Miguel Mateu<sup>2</sup>, Marta I. Litter<sup>1,3,4</sup>, María E. Morgada de Boggio<sup>1,4</sup>*

*<sup>1</sup>UAQ, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina*

*<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires, Argentina*

*<sup>3</sup>Universidad de General San Martín*

*<sup>4</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas*

*[morgada@cnea.gov.ar](mailto:morgada@cnea.gov.ar)*

The Chaco-Pampean Plain in the center of Argentina is one of the regions whose groundwater has the highest contents of arsenic. Water quality, particularly from the phreatic level, is poor due to the high bacteriologic content and the elevated levels of nitrates, boron, fluoride, and trace elements such as manganese and arsenic. In particular, As is present in concentrations above  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , which is the maximum limit set forth by the Argentine Food Standard Code, and widely exceeds the values established by the World Health Organization ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ), reaching in some cases values of  $6,000 \mu\text{g As l}^{-1}$  in groundwater. This situation becomes relevant in rural areas, where most inhabitants only have bucket wells or mills that take water from shallow levels. The low quality of water, associated to poverty and malnutrition conditions that affect this region, causes a high incidence of hydric-related diseases, including RCEHA (Regional Chronic Endemic Hydroarsenicism).

This study is aimed at developing efficient and low-cost methods that can be implemented in rural communities from the study area that do not have access to the public water network and have no alternatives for treating water due to the high cost or sophistication associated. Heterogeneous photocatalysis (HP) can be a convenient option for this purpose. This technology is based on the use of a semiconductor –  $\text{TiO}_2$  – which, under the action of UV radiation present in solar light, can trigger chemical reactions that would lead to the mineralization of organic matter, the inactivation of microorganisms, and the transformation of toxic inorganic species such as heavy metals and arsenic.  $\text{TiO}_2$  can be put into plastic bottles on a convenient support (García *et al.*, 2004; Litter and Jiménez, 2004; Ferguson *et al.*, 2005). At a later stage, iron can be added which, in the state of precipitated hydroxide, retains As (V) through adsorption and surface precipitation. This precipitate can then be removed by means of an adequate filtering element.

Another technique that has been successfully used to remove different contaminants from water is zero-valent iron. Its capacity to remove arsenic compounds has become the subject of recent studies (Su and Puls, 2001). As(V) and As(III) can be simultaneously removed with no need to carry out a pre-oxidation process, although removal mechanisms are still under discussion. The advantages of the method are: 1) the high availability of metallic iron in rural areas, as packing wire and steel wool, allowing a local, low-cost production, and 2) no additional chemical reagents are required.

In this work, exploratory results obtained with HP or zero-valent iron for removing arsenic from waters in the provinces of Santiago del Estero and Tucumán are described. The methods proposed here, based on the SODIS and SORAS methods (Litter and Mansilla, 2003), use plastic bottles, where the water to be treated is

introduced, and are then exposed to solar irradiation for a few hours. The validation of these technologies began using synthetic waters with a similar composition to real waters.

For HP experiments, mineral water or soda drinks polyethyleneterephthalate (PET) bottles previously covered with a layer of TiO<sub>2</sub> on the inside with a simple technique were used (Meichtry *et al.*, in press). Bottles containing the arsenic solution were exposed to a UV lamp or directly to the sun in a horizontal position on an aluminum foil reflecting surface. Iron was added in two forms: a) as ferric salt after irradiation, b) as a piece of packing wire, element typically found in the area. In this case, the effect of the wire was analyzed during and after irradiation. The efficiency of HP with ferric salt was greater than 95% for the removal of As in real waters under the conditions of the study, whereas HP with the addition of packing wire presented an arsenic removal rate of 86%.

On the other hand, preliminary tests of As removal with the zero-valent iron technique in batches with no solar irradiation were carried out. Different amounts of commercially available steel wool were added to synthetic samples of As in order to determine the optimum amount of iron. The effect of oxygen during the reaction was also assessed, and it was observed that in aerobic conditions, 100% of the As is removed in 1 hour, whereas in practically anaerobic conditions the total removal of arsenic is achieved only after 11 hours, in both cases with no irradiation. In future experiments, the effect of irradiation will be studied and attempts will be made to use the methodology in bottles.

## References

- Ferguson M.A., Hoffmann M.R., Hering J.G. (2005): TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: reaction kinetics and effects of adsorption, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1880-1886.
- García M.G., d'Hiriart J., Giulitti J., Lin H., Custo G., Hidalgo M. del V., Litter M.I., Blesa M.A. (2004): Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables, *Solar Energy*, 77 601-613.
- Litter M.I., Jiménez González A. (eds.) (2004): Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS). OAS Project AE 141, La Plata.
- Litter M.I., Mansilla H. (eds.) (2003): Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina. OAS Project AE 141/2001, La Plata.
- Meichtry J.M., Lin H., de la Fuente L., Levy I.K., Gautier E.A., Blesa M.A., Litter M.I.: Low-cost TiO<sub>2</sub> photocatalytic technology for water potabilization in plastic bottles for isolated regions. Photocatalyst fixation, *J. Solar Energy Eng.* (in press).
- Su C.M., Puls R.W. (2001): Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation, *Environ. Sci. Technol.* 35, 1487-1492.

## **Hidroarsenicismo – A propósito de dos casos clínicos**

*Carlos E. Padial*  
*Médico de familia*  
*Clodomira, Santiago del Estero, Argentina*  
*[cpadial@arnet.com.ar](mailto:cpadial@arnet.com.ar)*

### **Introducción**

El agua potable es un elemento indispensable para la vida, escasa, y, renovable, y cuya gestión racional debe ser política de estado. En nuestra provincia, la población que se asienta en la margen izquierda del río Dulce y en ambos márgenes del río Salado (aproximadamente 125.000 habitantes) no tiene agua potable de red. La mayoría habita en poblaciones rurales dispersas con economía de subsistencia. El 95% de esos habitantes consume agua de pozo contaminado bacteriológicamente y con arsénico en concentraciones tóxicas (0,05-2 mg l<sup>-1</sup>). El órgano de choque para este tóxico es la piel en sus inicios y luego, a medida que aumenta el tiempo de ingesta, se distribuye por los distintos órganos de la economía produciendo por su efecto carcinogénico cánceres de pulmón, hígado, piel, vejiga, etc.

### **Objetivos**

Presentar dos casos clínicos que evidencian los daños cutáneos y sistémicos de esta endemia.

Proponer estrategias para minimizar los riesgos de la población expuesta.

Educar al personal de salud y promover la participación comunitaria en la solución del problema.

### **Metodología**

Presentación de 2 casos clínicos, índices en la investigación toxicológica con dosajes de arsénico en faneras y evaluación de la concentración del metal en el agua de 58 pozos de la zona, mediante el análisis cuali-cuantitativo de los minerales.

### **Resultados**

Dos casos clínicos que evolucionan al óbito.

**Caso 1**, de sexo masculino, primera consulta a los 9 años por lesiones hiperqueratósicas palmo plantares y leucomelanodermias. Ante la sospecha de HACRE se realizó el diagnóstico toxicológico en faneras, siendo positivo para arsénico. Regresa a su lugar de origen con los recaudos para no ingerir el agua de pozo. Reingresa a los 14 años con hepatomegalia, ascitis y hemorragia, siendo esta última causal de su muerte. Se confirma un angiosarcoma hepático por autopsia.

**Caso 2**, hermana del anterior con antecedentes de ingestión crónica de agua de pozo, hiperqueratosis palmo plantar y leucomelanoderma dorsal, antecedentes de BOR en su segunda infancia, con un aborto espontáneo (efectos teratogénicos del arsénico) y fibrosis pulmonar. Ingresó por insuficiencia respiratoria grave y fallece a los 16 años.

### **Conclusiones**

El HACRE es una endemia que afecta a la zona chaco pampeana (depósitos lacunares de la era cuaternaria) con alta morbimortalidad en nuestra provincia. Se puede prevenir mediante la educación y el compromiso de las autoridades a dar soluciones

como plantas potabilizadoras, aljibes comunitarios, aplicación de métodos económicos de abatimiento de arsénico (SORAS) como estrategias multidisciplinarias de los estamentos políticos, sanitarios y de la comunidad.

### **Referencias**

- Tello, E. (1981): Las manifestaciones del hidroarsenicismo crónico regional endémico argentino. *Arch. Argen. Dermat.* Tomo XXI, N° 1 27-40.
- Tello, E. (1986): Arsenicismos hídricos. ¿Qué es el hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE)? *Arch. Argent. Derm.* Tomo XXVI, 197-214.
- Przgodzki, R.M. (1996): Sporadic and thorotrast induced angiosarcoma of the liver manifest a high rate and multiple point mutations in K-ras 2. Abstracts 136 A, Annual meeting, Washington DC. 23 al 29 de marzo.
- Norhona, R. et al. (1984): Hepatic angiosarcoma in childhood, a case report and review of the literature. *Am. J. Surg. Pathol.* 863-871.
- Lander, J. et al (1975): Angiosarcoma of the liver associated with fowler solution (potassium arsenite). *Gastroenterology*, 68 1582-1586.
- Tello, E.F. (1961): On the pathology of arsenical cancer. *Rev. Fac. Ciencias Médicas de Córdoba.* 19. 255-270.

## Hydroarsenicism – Thoughts on two clinical cases

*Carlos E. Padiá*  
*Family Physician*  
*Clodomira, Santiago del Estero, Argentina*  
[cpadiá@arnet.com.ar](mailto:cpadiá@arnet.com.ar)

### Introduction

Drinking water is an indispensable element for life – it is scarce, renewable and its rational management should be state policy. In our province, the populations settled on the left margin of the Dulce River and on both margins of the Salado River (approximately 125,000 inhabitants) do not have access to a network of drinking water. Most of these people live in scattered rural populations with subsistence economy. 95% of these inhabitants consume water from wells that are contaminated with bacteria and arsenic in toxic concentrations ( $0.05\text{-}2\text{ mg l}^{-1}$ ). The organ that is affected first by this toxic is the skin, and then, as intake time increases, it is distributed through different organs of the body causing, due to its carcinogenic effect, lung, liver, skin, bladder, etc. cancer.

### Purpose

Presenting two clinical cases that show the cutaneous and systemic injuries of this endemia.

Proposing strategies to minimize the risks of the exposed population.

Training healthcare service providers and promoting the participation of the community in solving the problem.

### Methodology

Presentation of 2 clinical cases, indexes in the toxicological research with arsenic doses in skin appendages (nails and hair), and assessment of the concentration of this metal in water from 58 wells in the area by quali-quantitative analysis of minerals.

### Results

Two clinical cases that lead to the decease of the persons.

**Case 1**, male, first consultation at 9 years old for palmoplantar hyperkeratotic lesions and leucomelanodermias. Upon suspicions of RCEHA, a toxicological diagnosis was performed in hair and nails, which tested positive for arsenic. Patient goes back to his place of origin with precautions not to drink well water. He was readmitted at 14 years old with hepatomegaly, ascites and hemorrhage, this latter ultimately leading to death. Hepatic angiosarcoma confirmed in autopsy.

**Case 2**, sister of the former patient with a history of chronic intake of well water, palmoplantar hyperkeratosis and dorsal leucomelanoderma, history of BOR syndrome in her second stage of child development with a miscarriage (teratogenic effect of arsenic) and pulmonary fibrosis. She is admitted for severe respiratory failure and dies at 16 years old.

### Conclusions

RCEHA is an endemia that affects the Chaco-Pampean area (Quaternary lacunar deposits) with high morbimortality in our province. It can be prevented by means of

education and the commitment of the authorities to provide solutions such as water treatment plants, community cisterns, the application of economic methods for arsenic abatement (SORAS), and multidisciplinary strategies from the political, sanitation, and community sectors.

### **References**

- Tello, E. (1981): Las manifestaciones del hidroarsenicismo crónico regional endémico argentino. *Arch. Argen. Dermat.* Tomo XXI, N° 1 27-40.
- Tello, E. (1986): Arsenicismos hídricos. ¿Qué es el hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE)? *Arch. Argent. Derm.* Tomo XXVI, 197-214.
- Przgodzki, R.M. (1996): Sporadic and thorotrast induced angiosarcoma of the liver manifest a high rate and multiple point mutations in K-ras 2. Abstracts 136 A, Annual meeting, Washington DC. March 23-29.
- Norhona, R. et al. (1984): Hepatic angiosarcoma in childhood, a case report and review of the literature. *Am. J. Surg. Pathol.* 863-871.
- Lander, J. et al (1975): Angiosarcoma of the liver associated with fowler solution (potassium arsenite). *Gastroenterology*, 68 1582-1586.
- Tello, E.F. (1961): On the pathology of arsenical cancer. *Rev. Fac. Ciencias Médicas de Córdoba.* 19. 255-270.

## Inmovilización de arsénico con hidroxiapatita biogénica: diseño y validación de un reactor a escala piloto para purificación de aguas arsenicales

*Daniel Grande Cobián<sup>1</sup>, Mariela Czerniczyniec<sup>2</sup>, Paula Sánchez<sup>2</sup>, Guillermo Urrutia<sup>3</sup>,  
Jorge Magallanes<sup>1</sup>, Patricia Smichowski<sup>1</sup> y Daniel Cicerone<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica*

<sup>2</sup>*Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín*

<sup>3</sup>*Unidad de Ensayos No Destructivos y Estructurales, Comisión Nacional de Energía Atómica*

*cicerone@cnea.gov.ar*

En Argentina al menos 1,2 millones de personas, predominantemente de zonas rurales, usan como fuente de agua de consumo aguas subterráneas con concentraciones de As que exceden los 0,05 mg l<sup>-1</sup>. El área más afectada es la llanura Chaco– Pampeana donde cerca del 18 % de los habitantes no satisfacen sus necesidades básicas. En general la pobreza es mayor en la llanura chaqueña que en la llanura pampeana. Alrededor del 17 % de la población total vive en comunidades rurales con menos de 2000 habitantes, mientras que el 12 % vive en zonas dispersas con menos de 50 habitantes.

Los acuíferos subterráneos con altas concentraciones de As son la única fuente de agua potable disponibles durante todo el año para la población rural.

En la Tabla se muestran las zonas de As en distintas provincias de la República Argentina, su extensión y su concentración promedio (Cicerone y col. 2006, referencias internas).

El hueso es un biomaterial compuesto que posee una fase inorgánica (hidroxiapatita) y una fase orgánica compuesta principalmente por fibras de colágeno. La hidroxiapatita biogénica (HAPb), Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, pertenece al grupo de las apatitas, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X, (X=F,OH,Cl), donde el ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> también puede ser incorporado en la red formando compuestos del tipo Ca<sub>5-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>X (X=F,OH,Cl).

A partir de un tratamiento térmico a 500 y 900°C se obtiene

Ubicación	Área (km <sup>2</sup> )	As (µg l <sup>-1</sup> )
SE de la provincia de Buenos Aires	6000	100 - 200
SE de la provincia de Córdoba	10000	19 - 3810
N de la provincia de La Pampa	8000	As(III) = 4 - 215 As(V) = 4 - 5280
Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires	46000	< 400
Oeste de la provincia del Chaco	local	100 - 800
S de la provincia de Santa Fe	40000	100 - 700
NE de la provincia de Sgo. del Estero	local	100 - 800
Provincia de Sgo. del Estero	1800	10 - 4800
Tucumán	4300	>50

un material libre de materia orgánica y con un bajo contenido de carbono (< 5 %), el cual presenta hasta  $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de área superficial para tamaños de partícula de entre 38 y 150  $\mu\text{m}$ .

Nuestros trabajos<sup>1-5</sup> en suspensiones *batch* y lecho fijo-flujo continuo muestran que la HAP (biogénica y sintética) permite inmovilizar Cd, Zn, Co, Sb y As(V) a partir de reacciones de intercambio catiónico y complejación superficial. En particular, los resultados de sorción de As(V) se procesaron utilizando un modelo sencillo tipo Langmuir donde el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  se adsorbe sobre sitios Ca de la superficie.

El proceso de transporte de As en filtros de HAPb se modeló satisfactoriamente a partir del código de cálculo Phreeqc (versión 2.4.2), pudiéndose evaluar la eficiencia de los mismos bajo distintas condiciones de temperatura, pH, alcalinidad y dureza.

En base a estos resultados hemos diseñado un reactor a escala piloto, con lecho fijo en flujo continuo, el cual se encuentra en su etapa de validación con muestras de aguas arsenicales de distintos puntos del país, en particular del Área Metropolitana Buenos Aires (Argentina). El mismo ha sido pensado para satisfacer la demanda diaria de agua de un grupo familiar de hasta 6 personas.

## Referencias

- Cicerone, D., Sánchez, P., Reich, S. (2006): Contaminación y medio ambiente. Colección Ciencia Joven, EUDEBA, Buenos Aires, Argentina. ISBN N 950-23-1489-1. pp. 200.
- A.G. Leyva, J. Marrero, P. Smichowski, D.S. Cicerone (2001): Sorption of antimony onto hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology*; 2001, 26, 3669-3675.
- J.A. Gómez del Río, P.J. Morando, D.S. Cicerone (2004): Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part: batch experiments. *J. of Environmental Management*. 2004, 71, 169-177.
- J.A. Gómez del Río, P. Sánchez, P. Morando, D. Cicerone (2006): Retention of Cd, Zn and Co on hydroxyapatite filters. *Chemosphere*; 2006, 64, 1015-1020.
- M. Czerniczyniec, P. Sánchez, E. Sileo, D. Cicerone (2005): Uso de hidroxiapatita biogénica en la purificación de aguas arsenicales. Actas de las Jornadas SAM/CONAMET, Mar del Plata, 17 al 20 de octubre de 2005.
- M. Czerniczyniec, S. Farías, J. Magallanes, D. Cicerone (2006): Arsenic adsorption on biogenic hydroxyapatite: solution composition effects. Aceptado en *Water, Air & Soil Pollution*.

## Immobilization of arsenic with biogenic hydroxyapatite: design and validation of a pilot scale reactor for purifying arsenical waters

Daniel Grande Cobián<sup>1</sup>, Mariela Czerniczyniec<sup>2</sup>, Paula Sánchez<sup>2</sup>, Guillermo Urrutia<sup>3</sup>,  
Jorge Magallanes<sup>1</sup>, Patricia Smichowski<sup>1</sup> and Daniel Cicerone<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica

<sup>2</sup>Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín

<sup>3</sup>Unidad de Ensayos No Destructivos y Estructurales, Comisión Nacional de Energía Atómica

[cicerone@cnea.gov.ar](mailto:cicerone@cnea.gov.ar)

In Argentina, at least 1.2 million people, mainly from rural areas, use groundwater with As concentrations above the 0.05 mg l<sup>-1</sup> as source water for human consumption. The most affected area is the Chaco-Pampean Plain, where around 18% of the population has unsatisfied basic needs. In general, poverty is greater in the Chaco portion of the plain than in the Pampean portion. Around 17% of the total population lives in rural communities of less than 2,000 inhabitants, whereas 12% lives in scattered areas of less than 50 inhabitants.

Underground aquifers with high concentrations of As are the only source of drinking water available for the rural population throughout the year.

The table shows the areas with As in the different provinces of the Argentine Republic, their extension and the average concentration (Cicerone *et al.* 2006, internal references).

The bone is a composite biomaterial that presents an inorganic phase (hydroxyapatite) and an organic phase mainly composed by collagen fibers. Biogenic hydroxyapatite (HAPb), Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, belongs to the apatite group, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X, (X=F, OH, Cl), where the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion can also be incorporated to the structure to form compounds of the type Ca<sub>5-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>X (X=F, OH, Cl).

With a thermal treatment at 500 °C and 900 °C, a material free of organic matter and with a low content of carbon (< 5%) is obtained. This material has up to 65 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> of surface area for particle sizes between 38 and 150 µm.

Our work<sup>1-5</sup> with batch suspensions and fixed bed/continuous flow shows that

Location	Area (km <sup>2</sup> )	As (µg l <sup>-1</sup> )
SE of the province of Buenos Aires	6000	100 - 200
SE of the province of Cordoba	10000	19 - 3810
N of the province of La Pampa	8000	As(III) = 4 - 215 As(V) = 4 - 5280
Bahía Blanca, province of Buenos Aires	46000	< 400
West of the province of Chaco	local	100 - 800
S of the province of Santa Fe	40000	100 - 700
NE of the province of Sgo. del Estero	local	100 - 800
Province of Sgo. del Estero	1800	10 - 4800
Tucumán	4300	>50

HAP (biogenic and synthetic) allows the

immobilization of Cd, Zn, Co, Sb and As(V) through cationic exchange reactions and surface complexation. In particular, As(V) sorption results were processed using a simple, Langmuir-type model where the  $\text{HAsO}_4^{2-}$  is adsorbed on Ca sites of the surface.

The transport process of As in HAPb filters was satisfactorily modeled based on the Phreeqc calculation code (version 2.4.2), and their efficiency was assessed under different temperature, pH, alkalinity and hardness conditions.

Based on these results, we have designed a pilot scale reactor with fixed bed on continuous flow that is currently being validated with samples of arsenical water from different locations of the country, particularly the Metropolitan Area of Buenos Aires (Argentina). This reactor has been conceived to meet the daily need of water of a family group of up to 6 people.

## References

- Cicerone, D., Sánchez, P., Reich, S. (2006): Contaminación y medio ambiente. Colección Ciencia Joven, EUDEBA, Buenos Aires, Argentina. ISBN N 950-23-1489-1. pp. 200.
- A.G. Leyva, J. Marrero, P. Smichowski, D.S. Cicerone (2001): Sorption of antimony onto hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology*; 2001, 26, 3669-3675.
- J.A. Gómez del Río, P.J. Morando, D.S. Cicerone (2004): Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part: batch experiments. *J. of Environmental Management*. 2004, 71, 169-177.
- J.A. Gómez del Río, P. Sánchez, P. Morando, D. Cicerone (2006): Retention of Cd, Zn and Co on hydroxyapatite filters. *Chemosphere*; 2006, 64, 1015-1020.
- M. Czerniczyniec, P. Sánchez, E. Sileo, D. Cicerone (2005): Uso de hidroxiapatita biogénica en la purificación de aguas arsenicales. Proceedings of the Jornadas SAM/CONAMET, Mar del Plata, October 17-20, 2005.
- M. Czerniczyniec, S. Farías, J. Magallanes, D. Cicerone (2006): Arsenic adsorption on biogenic hydroxyapatite: solution composition effects. Accepted in *Water, Air & Soil Pollution*.