

24. Agua

¿El agua potable es saludable? Creencia vs realidad

Neira, Melina Vanesa; Yassogna, Joel; Lupo, Maela; Rigalli, Alfredo

melivneira@hotmail.com

Facultad de Ciencias Médicas

Universidad Nacional de Rosario

Resumen

El agua de consumo humano debe ser provista en un volumen 2 litros/día/persona. La calidad química y bacteriológica es clave para la salud. La organización mundial de la salud (OMS) ha establecido entre los principales contaminantes al arsénico (As) y el fluoruro (F), recomendando como límite superior 10 ppb y 1.5 ppm, respectivamente. La zona pampeana de la Argentina tiene aguas subterráneas con alto contenido de As y F y el consumo se distribuye entre redes, pozos, ósmosis inversa y envasadas. Es notoria la desinformación sobre la calidad de agua y la fuente utilizada se fundamenta en una elección realizada en base a presunciones y comentarios.

Objetivo: caracterizar aguas de consumo en las provincias de la Pampa y Santa Fe por su calidad según normas de la OMS.

Metodología: se analizaron 44 muestras de la Pampa y 85 de Santa Fe, sobre las que se realizaron determinaciones de As, fosfato, calcio, DQP, cloruro, carbonato, pH, F, conductividad, sólidos solubles, nitrato y nitrito. Las determinaciones estuvieron sujetas a controles de calidad.

Resultados: El análisis indicó que las aguas de la Pampa tienen menor calidad que las de Santa Fe y esto se debe a un mayor contenido de F asociado al elevado contenido de As. Los resultados indican que las aguas de plantas de ósmosis inversa y envasas cumplen con las disposiciones de la OMS. En base al contenido de As y F, el 16% de las aguas potables cumplen con lo establecido por la OMS.

Palabras clave: agua potable, arsénico, fluoruro.

Introducción

Dado que el agua es esencial para sustanciar la vida, la Organización Mundial de la Salud (OMS) describió guías para la calidad del agua potable

(OMS, 2016) en las cuales se basaron para redactar el Código Alimentario Argentino (CAA), que describe los niveles adecuados y máximos de los diferentes componentes habituales del agua.

Diversas áreas de nuestro país, entre ellas las provincias de Santa Fe, La Pampa, Córdoba, tienen suelos y aguas subterráneas que presentan de modo natural concentraciones elevadas de arsénico (As) y/o fluoruro (F) (Corey, Tomasini & Pagura, 2008; Lupo, Fina, Aguirre, Armendariz, Rigalli, 2012; Francisca & Carro Perez, 2009). En el centro de Argentina, sedimentos cuaternarios contienen una fracción muy elevada de vidrio volcánico que puede lixiviar As y F. Los depósitos de suelo loésico cuaternario, conocido como loess pampeano, cubren 600.000 km² del centro de Argentina. Consta de una arena muy fina, limo, arcilla y partículas levantadas por el viento y transportadas por la acción eólica. El origen del loess en el territorio mencionado está asociado a la actividad volcánica de la cordillera de los Andes. El F y el As se encuentran dentro de los diez componentes más tóxicos para la salud según la OMS. Por ello, se ha establecido como límite superior aceptable para el agua de consumo 1.5 mg fluoruro/l (1.5 ppm) y 0.05 mg/l de arsénico como límite máximo. Debido a las condiciones naturales de nuestro país hay zonas que presentan en el agua de consumo concentraciones superiores a las mencionadas. En el Plan Nacional del Agua potable y Saneamiento (planteado por el Ministerio del Interior, Obras Públicas y Vivienda de la República Argentina) se plantea que de 39,8 millones de personas que residen en

áreas urbanas (2015) el 87% tienen acceso a agua por red pública, recalcando que se requieren mejoras en la calidad de la misma. Sin embargo, según bases de datos de la OMS la Argentina tiene en un 100 % de la población acceso a agua potable a partir de 2015 (<http://apps.who.int/gho/data/view.main.WSHWATERv?lang=en>). Un estudio realizado en el 2012 en nuestro laboratorio ha revelado que un 28 % de las aguas de consumo de la provincia de Santa Fe supera el límite con respecto al F (Lupo et al., 2012). Otros trabajos realizados en Argentina muestran resultados coincidentes. Uno de ellos en el sudeste de la Pampa húmeda (Paoloni, Fiorentino & Sequeira, 2003) donde el 97% de las muestras analizadas superan el valor límite de fluoruro en agua de consumo. En otro estudio en la región central-oeste de Chaco (Blanes, Buchamer & Giménez, 2011) se encontró que el 9 % de las muestras analizadas superaban el límite propuesto por la OMS. Una contra adicional para las personas a la hora de conocer la calidad de agua es el costo y accesibilidad de centros para remisión y análisis de las muestras. Otra observación realizada en un estudio exploratorio revela que la población tiene desinformación respecto de la calidad del agua consumida, adoptando patrones de consumo no coincidentes con decisiones basadas en información científica sino popular

Objetivos

El objetivo de este proyecto fue evaluar y monitorear la calidad química del agua que consumen diferentes poblaciones de Argentina, determinar si consumen el agua provista o consumen alguna alternativa y determinar la asociación entre los diferentes componentes del agua de consumo.

Materiales y Métodos

Se procesaron 139 muestras de agua de consumo humano proveniente de las provincias de La Pampa (n=44) y Santa Fe (n=95). Todas las muestras fueron remitidas por los consumidores al laboratorio donde se les dio ingreso, asignó un número el que se utilizó para su seguimiento, hasta el momento de informe. Las muestras fueron obtenidas de manera que el tiempo entre la obtención y destino sea mínimo, se trasladaron y conservaron refrigeradas 4-8°C y en el laboratorio se fraccionaron guardando alícuotas a temperatura ambiente y a 4°C para la determinación de especies relacionadas al nitrógeno. Cada uno de los encargados de las determinaciones trabajó a ciegas con el único conocimiento del número identificador de la muestra. Los cálculos de las concentraciones, controles de calidad y auditorías fueron realizadas con un software de diseño propio (Atlantis 1.0) de aplicación específica a análisis de agua. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado, simultáneamente con las muestras se procesaron curvas de calibración con no menos de 3 puntos por

curva sin incluir el blanco. Los parámetros de la curva de calibración se obtuvieron por regresión lineal o no lineal dependiendo la determinación y los mismos fueron obtenidos con funciones de Atlantis 1.0. Si la variable medida de las muestras no se halló en el rango de valores de la curva de calibración se repitió la medición con mayor cantidad de muestra o diluyendo la misma, dependiendo en que rango de la curva se halló la medición. Simultáneamente se realizaron controles de calidad que aseguraron tener conocimiento de errores aleatorios y sistemáticos, que se describen a continuación.

Control de calidad

Todas las determinaciones se realizaron por duplicado y estuvieron sujeta a control de calidad. Si el coeficiente de variación superó 10% se repitieron las determinaciones. Se procesó simultáneamente una solución "control de calidad" de concentración conocida y se calcularon las Unidades de desvío estándar. Se aceptó la determinación si la UDS no estuvo fuera del intervalo [-2,2]. Por otra parte una de las muestras del lote analizado recibió una adición conocida de un estándar con el cual se calculó la recuperación considerándose aceptable si el valor se halló entre 90 y 110%.

Determinaciones químicas

A continuación se describen las metodologías utilizadas para cada determinación.

Arsénico: La concentración de arsénico se determinó por espectrofotometría. Brevemente un volumen de agua se trató en primer lugar con ácido clorhídrico, cloruro estañoso y ioduro de potasio. Luego de media hora se agregará zinc granulado y el gas producido que contiene el arsénico de la muestra en forma de arsina se hizo burbujear en una solución de dietilditiocarbamato de plata en piridina. El dietil ditiocarbamato al reaccionar con la arsina despreendida forma un compuesto coloreado que se lee en un espectrofotómetro a 540 nm.

Sodio: La determinación de la concentración de sodio se realizó con un fotómetro de llama Crudo Ionometer NAN II. Se utilizó una llama generada por gas natural y aire comprimido. Se realizó una curva de calibración con concentraciones de sodio 1.6-12.8 mg Na/litro. Las muestras se diluyeron de manera que la lectura esté comprendida en los valores de la curva de calibración

Fluoruro: Se realizó por potenciometría directa utilizando un electrodo de ion específico ORION 94-09 y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Simultáneamente con las muestras se procesan soluciones patrones de NaF de 0,1-19 ppm. A las muestras y las soluciones patrón se les adicionó un 10 % de buffer ácido

acético/acetato de sodio 2 M para ajustar pH a 5-5.5 y homogeneizar la fuerza iónica de las soluciones.

Calcio: La concentración de calcio en agua fue determinada utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Arolab MK II. La muestra se midió sin diluir fijando la concentración de SrCl₂ en 2% para eliminar interferentes. Se utilizó una curva de calibración con concentraciones de calcio 0-100 ppm y la llama utilizada se obtuvo por mezcla de acetileno:aire en proporción 1.5:1.

Sulfato: La determinación de sulfato en muestras acuosas se realizó por precipitación del ion por el agregado de un volumen fijo de solución de cloruro de bario con trazas de Ba¹³³. A un volumen de muestra se le agregó 0.1 ml de la solución de cloruro de bario, se incubó 1 h a temperatura ambiente, se centrifugó a 5000 rpm y se eliminó el sobrenadante. Simultáneamente se procesaron soluciones estándar con 0-1000 ppm. La radiactividad del precipitado se midió con un contador de centelleo sólido Alfa nuclear. La radiactividad del precipitado es proporcional a la concentración de sulfato en la muestra. Se cuenta con un laboratorio aprobado por la Autoridad Regulatoria Nuclear de la República Argentina (Registro 24059/0/0/03-17) y la persona responsable de la seguridad radiológica

con autorización correspondiente (Permiso N° 23745/0/0/05-16)

pH: fue medido con un pHmetro N&N con rango 0-14 y tres estándares de calibración (0, 7 y 10).

Cloruro: La concentración de cloruro en agua se realizó por volumetría por el método de Mohr. Una alícuota de 5 ml de la muestra se tituló con nitrato de plata en presencia de cromato de potasio. El punto final se determinó por la aparición de color rojo por precipitación de cromato de plata.

Sólidos solubles totales: Los sólidos totales solubles se determinaron por gravimetría. 20 ml de cada muestra se secaron a 105 °C durante 4 h. Previamente se pesó el contenedor vacío. La diferencia entre ambos pesos se computó como sólidos solubles totales. La pesada se realizó una balanza analítica de apreciación 0,1 mg

Conductividad: La conductividad de las soluciones, que estima la concentración iónica total se midió por medio de un conductímetro Hanna 98304. Las mediciones se expresan en mS/cm.

Alcalinidad total- Carbonato – bicarbonato: la concentración de carbonato, bicarbonato y alcalinidad total se determinó por volumetría por agregado de ácido clorhídrico determinando el volumen gastado del mismo hasta dos puntos de equivalencia medidos con indicadores fenolftaleína y naranja de metilo. En

función del volumen gastado se calcularon las variables mencionadas.

Nitrito: La determinación de nitrito se realizó utilizando reactivo de Griess. Simultáneamente se procesó una curva de calibración a partir de un estándar de nitrito de sodio. Luego de 20 minutos de incubación a temperatura ambiente se midió la absorbancia a 520 nm y se calculó la concentración de nitrito teniendo en cuenta los parámetros de la recta de regresión hallada con los testigos.

Nitrato: Las muestras de agua fueron guardadas a 4 °C por no más de 2 días y en el momento de procesarlas fueron centrifugadas a 5000 rpm, se agregó ácido clorhídrico en una proporción agua:HCl = 100:2. Se utilizó una curva de calibración conteniendo 0.61 -61 mg nitrato/litro (ppm). A las muestras y soluciones estándar se les midió la absorbancia a 220 nm (A220) y 275 nm (A275). Con dichos valores se obtuvo la absorbancia corregida (A) con la ecuación $A = A220 - 2 \cdot A275$. Con dichos valores se construyó una curva de calibración utilizando las concentraciones de los estándares y se calculó la concentración de nitrato en el agua por interpolación con la gráfica. Si la Absorbancia a 275 nm supera en más del 10% la absorbancia a 220 se utilizó la medición de nitrito, reduciendo el nitrato por tratamiento con hidrazina.

Demanda química de oxígeno (DQO): La medida se realizó por oxidación de la materia orgánica con dicromato de potasio a reflujo a 150 °C. Brevemente: se coloca la muestra con solución de digestión en un termostato a 150°, luego de 2 h se mide la absorbancia a 600 nm en un espectrofotómetro y se calcula la DQO por cálculo con parámetros obtenidos de una curva de calibración realizada con biftalato de potasio.

Fosfato: El fósforo inorgánico en agua se midió mediante la reacción del fósforo con el molibdato en medio ácido para formar complejo fosfomolibdico y posterior reducción a azul de molibdeno. Se utilizó un volumen adecuado de muestra según la concentración existente y simultáneamente se procesaron testigos y se leyó absorbancia a 690 nm La concentración de fósforo se obtuvo por interpolación con la curva de calibración.

Variables cualitativas: Si bien las variables cualitativas medidas fueron diversas, en este análisis solo se incluyeron las variables que se describen a continuación: tipoagua: identifica el tipo de agua con cuatro niveles: red, pozo, ósmosis inversa, envasada.

provincia: identifica a la provincia de origen, con dos niveles: La Pampa y Santa Fe.

Análisis estadístico

El análisis de los resultados se realizó utilizando el software R 3.2.3. Se utilizó la

biblioteca FactoMineR 1.41 para el análisis de los componentes principales. Para el análisis univariado y estudio de la distribución de probabilidad se utilizaron los test de Shapiro Wilk (normalidad) y el test de Bartlett (homocedasticidad). Dado que las variables investigadas no tuvieron distribución normal se utilizó test de Wilcoxon para comparar dos muestras de datos y Kruskal Wallis para más de dos muestras. Como test de comparaciones multiples se utilizó LSD.test de la biblioteca Agricolae 1.2.8 con el argumento Bonferroni. En todos los test se consideraron diferencias significativas si $p < 0.05$.

Resultados y Discusión

Análisis de los componentes principales (PCA).

Se realizó el análisis multivariado de los datos incluyendo las variables cuantitativas (concentraciones de componentes del agua indicados en materiales y métodos) y las variables cualitativas mencionadas: tipoagua y provincia. Se obtuvo un mapa de variables e individuos con las variables cualitativas que permitió concluir sobre la calidad de agua consumida por la población incluida

Mapa de las variables

El gráfico de las variable evidencia una clara asociación entre los valores de fluoruro, arsénico, nitrato y nitrito. En base a estas variables podemos definir un semiplano superior que corresponderían a

aguas de baja calidad por su alto contenido de arsénico, fluoruro, nitrito y nitrato, Figura 1. Por otra parte no se halló asociación entre los componentes mencionados y otros como sodio, cloruro, sulfato y sólidos totales.

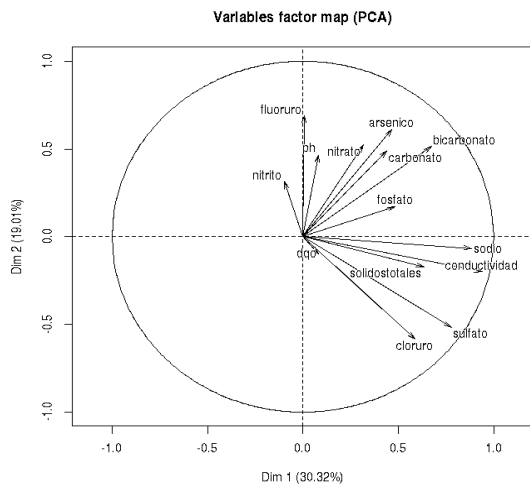


Figura 1. gráfico de las variables obtenido con el análisis de los componentes principales (PCA)

Mapa de los factores

Los factores investigados: tipo de agua y provincia, se muestra en el mapa de los factores. Claramente se observa una asociación entre provincia y tipo de agua con la calidad de las mismas, Figura 2. Las aguas de pozo y La Pampa se ubican en el semiplano superior indicando una asociación con aguas de menor calidad debido a su elevado contenido de arsénico, fluoruro, nitrito y nitrato.

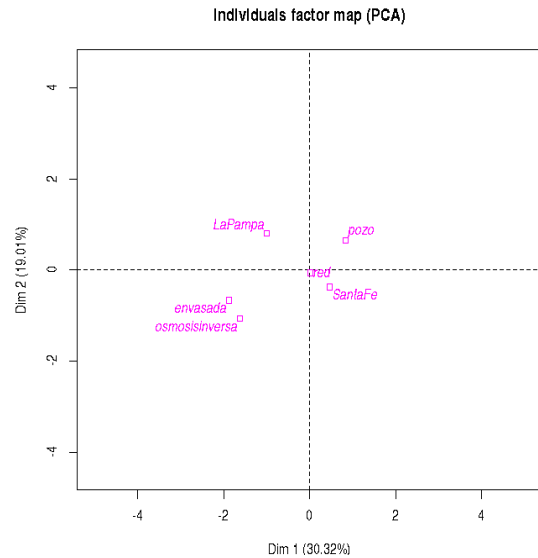


Figura 2. Gráfico de las variables cualitativas incluidas en el análisis PCA

Mapa de las muestras

La Figura 3 siguiente describe la distribución de las muestras, agrupadas por tipo de agua, sin discriminar por provincia. Claramente se observa un agrupamiento de aguas de pozo en sector de baja calidad de agua, mientras que las aguas de ósmosis y envasadas se hallan diametralmente opuestas en zona de buena calidad. Las aguas de red ocupan un lugar intermedio.

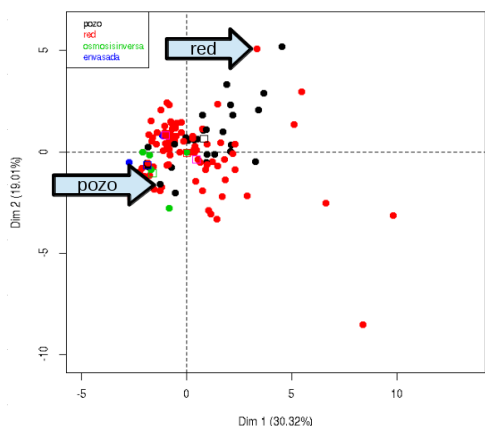


Figura 3. Gráfica de las muestras. Cada punto representa a una muestra cuyo color identifica un tipo de agua. Se resaltan algunas muestras para su discusión.

Se distingue en el gráfico que a pesar de la tendencia global mencionada anteriormente, existen aguas de red de muy mala calidad, mientras que otras de pozo con calidad similar a las envasadas y obtenidas de plantas de ósmosis inversa.

Análisis bivariado

Los datos observados a través del análisis de los componentes principales puede verificarse con un análisis bivariado. Para este análisis nos basamos en las dos variables más importantes por su grado de toxicidad: arsénico y fluoruro. Las figuras siguientes muestran que las aguas de la provincia de La Pampa tienen más arsénico (Figura 5) y fluoruro (Figura 4) que las de la provincia de Santa Fe (Test de Mann Whitney, $p < 0,05$), sin discriminar el tipo de agua.

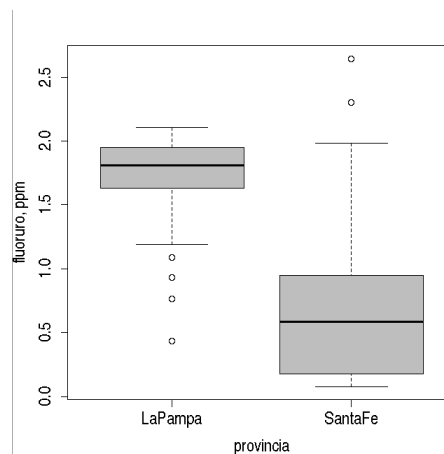


Figura 4. Concentración de fluoruro por provincia. Test de Mann Whitney $p < 0,05$

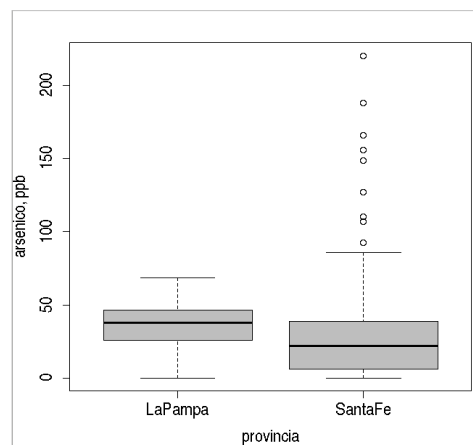


Figura 5. Concentración de arsénico por provincia. test de Mann Whitney, $p < 0,05$

La concentración de fluoruro y arsénico difirió entre los tipos de aguas, sin discriminar por provincia, kruskal.test y LSD.test $p < 0,05$. Claramente se distingue una menor concentración de ambas sustancias en aguas de ósmosis y envasadas, respecto de red y pozo (Figura 6 y Figura 7).

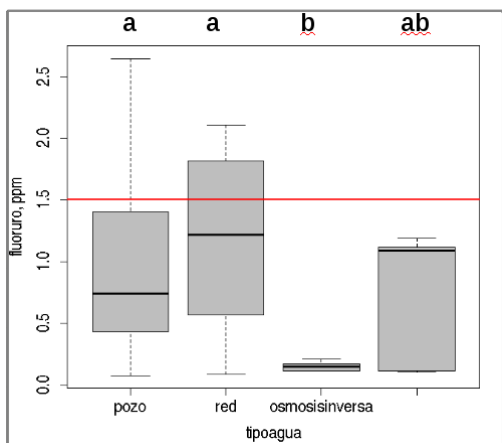


Figura 6. Concentración de fluoruro según tipo de agua. La línea roja indica el nivel recomendado por la OMS y la ley 11220 (Santa Fe). Letras distintas entre dos tipo indican diferencias significativas. LSD.test $p < 0,05$

aguas de La Pampa y Santa Fe discrepan en la asociación entre el arsénico y el fluoruro (Figura 8).

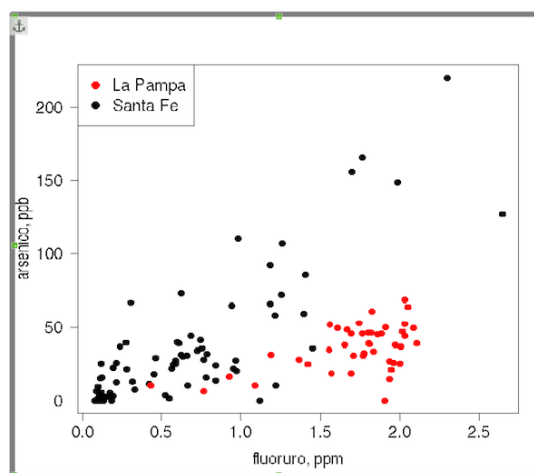


Figura 8: Correlación entre la concentración de arsénico y fluoruro en las aguas investigadas.

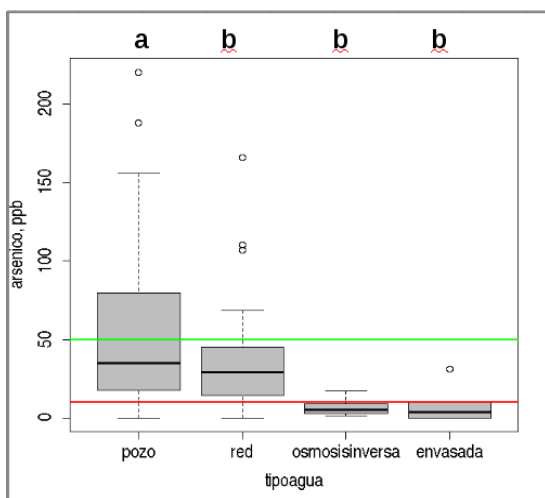


Figura 7. Concentración de arsénico según tipo de agua. La línea roja indica el nivel recomendado por la OMS y la verde por la ley 11220 (Santa Fe). Letras distintas entre dos tipo indican diferencias significativas. LSD.test $p < 0,05$

La Figura 9 muestra la misma correlación pero seleccionada por tipo de agua y además se muestran las líneas que separan al gráfico en cuadrantes, donde las líneas divisorias son los límites sugeridos de arsénico y fluoruro por OMS.

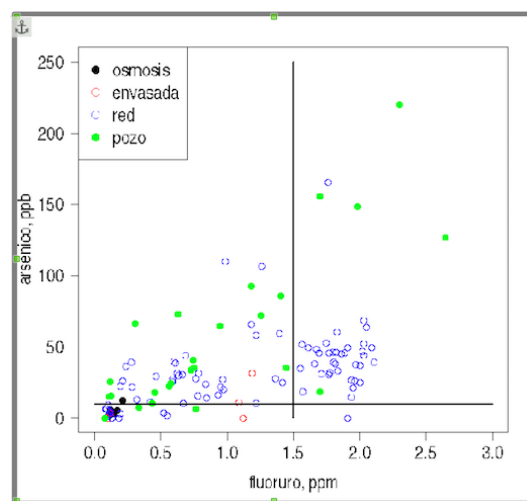


Figura 9: Correlación arsénico-fluoruro agrupando con diferente color según el tipo de agua: línea vertical: límite en la concentración de F, línea horizontal: límite en la concentración de arsénico.

La correlación entre arsénico y fluoruro resaltando cada provincia, permitió comprobar una correlación entre ambas sustancias. Sin embargo, la correlación permite con claridad distinguir que las

De la gráfica anterior se observa un bajo porcentaje de aguas que cumplen los dos criterios simultáneamente, este valor es del 16%.

Conclusiones

Los resultados anteriores muestran que un bajo porcentaje de la población consume agua con arsénico y fluoruro en concentraciones recomendadas por la Organización Mundial de la Salud. Si bien en el estudio no se evaluó objetivamente el nivel socioeconómico, podría estimarse que corresponde a un nivel medio en la población, constituido en su mayoría por grupos familiares que tienen un profesional o estudiante universitario.

Una observación originada durante la recolección de las muestras y los datos básicos analizados es que las personas no tienen una información clara de la calidad química del agua. Como datos llamativos pueden citarse algunos que permitirán realizar nuevas determinaciones y obtención de información.

1- La opinión general de personas de Rosario es que el agua de red es de mala calidad y un número importante (a determinar en próximos estudios) consume agua envasadas, sin conocer la composición del agua de suministro por red y menos aun la calidad del agua envasada que consumen.

2- En La Pampa una muestra de red posee una calidad de agua mucho menor que el agua que podría obtenerse de un

pozo ubicado en el mismo domicilio donde se obtuvo la muestra.

3- De todas las 44 muestras de agua analizadas de General Pico (La Pampa), dos de ellas provenientes de pozo (un 5% del total) son de mejor calidad que el agua de red, cumpliendo las exigencias de OMS.

4- Se estableció un contacto luego del análisis con personas que consumían agua sin la composición establecida por la OMS. En uno de los casos, toda la población de aproximadamente 10000 habitantes consume el agua de red sin sospechar que la concentración de arsénico tiene habitualmente valores que superan el límite obligatorio establecido por la ley 11.220 de la provincia de Santa Fe. La conversación con los directivos de la cooperativa proveedora del agua permitió conocer que un porcentaje de personas muy bajo concurre a la planta de ósmosis inversa que tiene la misma localidad. Esto evidencia una falta de información de la población sobre el agua recibida por red a la vez que una mala difusión o información de la población por parte de la cooperativa. Este tipo de situaciones se ha puesto en evidencia en otras localidades.

El análisis de los resultados permite distinguir dos grupos netamente definidos en lo que respecta a la relación arsénico/fluoruro. Las aguas provenientes de General Pico tienen elevado contenido de arsénico y fluoruro, mientras que en la provincia de Santa Fe las aguas de

elevado contenido de arsénico tienen menos contenido de fluoruro. Esta observación permite identificar dos regiones con diferente relación arsénico/fluoruro que permitirá comenzar a evaluar una hipótesis de trabajo pendiente en este proyecto. El análisis de la bibliografía permitió hipotetizar que los efectos adversos del arsénico y el fluoruro podrían ser diferentes según la relación en que se hallen en el agua de consumo.

Bibliografía

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.p23rd Edition. Ed. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. ISBN:9780875532875.Recuperado de:https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf

R Core Team (2015). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

Rigalli, A., Pera, L.I., Di Loreto, V., Brun, L.R. (2007). *Determinación de la concentración de flúor en muestras biológicas*. 1° Ed. Editorial de la Universidad Nacional de Rosario. Rosario. Argentina. ISBN 978-950-673-616-3

OMS (2006). Guías para la calidad del agua potable: incluye el primer

apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición. Recuperado de: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf

Corey, G., Tomasini, R. & Pagura, J. (2008) Estudio epidemiológico por exposición al arsénico a través del consumo de agua. 2° Ed. Gobierno de Santa Fe. ENRESS. Recuperado de: https://www.sertox.com.ar/img/item_full/2a%20PARTE%20-%20ESTUDIO%20DEL%20HACR E.pdf

Lupo, M., Fina, B.L, Aguirre, M.C., Armendariz, M. & Rigalli, A. (2012) Determination of water fluoride concentration and the influence of the geographic coordinate system and time. In *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8), 5221-5225. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1273-7>

Francisca, F.M. & Carro Perez, M.E. (2009) Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba Province, Argentina. *Environ Geochem Health*, 31,673–682. doi: 10.1007/s10653-008-9245-y.

Paoloni, J.D., Fiorentino, C.E. & Sequeira, M.E. (2003) Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina. *Environ Toxicol*, 18(5),317-320.

Doi:<https://doi.org/10.1002/tox.101>

31

Blanes, P.S., Buchhamer, E.E. & Giménez, M.C. (2011) Natural contamination with arsenic and other trace elements in groundwater of the Central-West region of Chaco, Argentina. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 46(11),1197-1206. Doi: 10.1080/10934529.2011.598774.

Financiamiento

El proyecto se financió con una subsidio de la Fundación Alberto J Roemmers y con propio producido del Laboratorio.