

Distribución espacial de contaminantes en la región centro oeste de la provincia de Santa Fe, Argentina

Pollutants spatial distribution in central west region of Santa Fe province, Argentina

Rosana Boglione Mondino, María Cecilia Panigatti Denner, Carina Griffa Vignolo, María Celeste Schierano Genero, Melina Asforno Anderegen

Grupo Estudios de Medio Ambiente (GEM). Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional. Acuña 49, CP 2300, Rafaela, Argentina. +54 3492 432702. Mail: rboglione@gmail.com

RESUMEN. El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y debe estar disponible no sólo en cantidad, sino también con la calidad apta para su uso y consumo. Una amplia región de Argentina cuenta con recursos hídricos, cuyas características no siempre resultan adecuadas, fundamentalmente en las áreas rurales, donde no se dispone de redes de abastecimiento de agua potable y se consumen aguas subterráneas. Por esta razón, existe la necesidad de identificar los contaminantes presentes en las mismas, a través de monitoreos puntuales. Utilizando sistemas de información geográfica se pueden realizar visualizaciones regionales. El objetivo del trabajo es obtener información sobre la calidad del agua subterránea, para consumo humano y animal, de la zona oeste de la provincia de Santa Fe, Argentina, utilizando una herramienta informática de análisis geoestadístico. Se muestrearon pozos en diversos puntos de la región y se realizaron determinaciones fisicoquímicas. Con la información recolectada se generaron mapas de distribución espacial, utilizando el software de Sistema de Información Geográfica QGIS, realizando la interpolación IDW (Distancia Inversa Ponderada). En las muestras de agua analizadas, se observa gran variabilidad de los parámetros estudiados, con zonas con altas concentraciones de sales y valores de arsénico, en general, superiores al límite de 0.01 mg As/L, recomendado por el Código Alimentario Argentino y la Organización Mundial de la Salud, para aguas de consumo humano. La realización de estos mapas permite visualizar la calidad del agua y predecir alternativas para su uso de acuerdo con las características que posee.

ABSTRACT. Water is a scarce natural resource essential for life. It must be available in quantity, as well as quality, because it must be suitable for use and consumption. In a large region of Argentina, the characteristics of water resources are not always adequate, mainly in rural areas, where there are no drinking water supply systems and groundwater is consumed. For this reason, there is a need to identify the contaminants present in them through specific monitoring. Using geographic information systems, regional predictions can be made. The objective of this work is to obtain information about groundwater quality for human consumption in the western area of Santa Fe province, Argentina, using a geostatistical analysis computer tool. Groundwater was sampled at various points in the study area and physicochemical determinations were made. With the collected information, spatial distribution maps were generated using the Geographic Information System software QGIS, and the IDW (Inverse Distance Weighted) interpolation was performed. In the water samples analyzed, great variability of the studied parameters is observed, with areas with high concentration of salts and arsenic values, in general, higher than the limit of 0.01 mg As/L recommended by the Argentine Food Code and the World

Health Organization for human consumption water. By assembling these maps, it is possible to visualize water quality and predict alternatives for its use according to its characteristics.

Palabras clave: agua subterránea, Argentina, contaminación, mapa, SIG.

Keywords: Argentina, contamination, GIS, groundwater, map.

INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para el mantenimiento de la vida y la reproducción en la tierra, siendo un factor vital para el desarrollo de procesos biológicos y geoquímicos. En los últimos años se observa una tendencia mundial de aprovechar el recurso hídrico subterráneo, debido a la escasez y contaminación provocada en las aguas superficiales. El agua subterránea es aquella que se ha infiltrado desde la superficie del terreno alcanzando las grietas y poros de las rocas permeables del subsuelo, en las que se almacena y a través de las cuales circula. En función de la importancia que ésta posee, como fuente de provisión de agua para consumo humano y animal, y dada la naturaleza heterogénea de la misma, es necesario estudiar las variables fisicoquímicas que la caracterizan.

Los niveles elevados de arsénico son motivo de preocupación debido a las consecuencias adversas para la salud que provocan, incluidos varios tipos de cáncer, enfermedades vasculares, afecciones dermatológicas, diabetes, enfermedades respiratorias, deterioro cognitivo y mortalidad infantil (Benítez y col., 2012; Hopenhayn-Rich y col., 2000; Mazumder y col., 2005; McClintock y col., 2012; Rahman y col., 2017). Estos problemas de salud son conocidos como HACRE (Hidroarsenicismo crónico regional endémico) (Tello, 1951, 1986).

En Argentina, más de un millón de personas, en general localizadas en zonas rurales, consumen aguas subterráneas con concentraciones de arsénico superiores a 0.05 mg/L (Bundschuh y col., 2004). La región afectada por este fenómeno es una de las más extensas del mundo y comprende una superficie de más de 1×10^6 km² (Bundschuh y col., 2012; Nicolli y col., 2012). La zona en estudio se encuentra comprendida dentro de esta región, y las fuentes naturales de arsénico en el agua se atribuyen a varios procesos geoquímicos naturales asociados con el volcanismo de los Andes Terciarios y Cuaternarios, que afectan la calidad del agua de los acuíferos Pampeano y Puelche (Bundschuh y col., 2008).

Otro parámetro que reviste preocupación es el nitrato ya que, en elevadas concentraciones, constituye un factor de riesgo para la salud humana, principalmente para los niños pequeños y lactantes. Su presencia puede estar asociada a diversas fuentes ya sean puntuales, como las actividades industriales y urbanas (vertidos líquidos y lixiviados de residuos sólidos) o difusas como lo es el caso de la actividad agrícola (Bolaños-Alfaro y col., 2017).

La zona en estudio se caracteriza por un relieve con suaves pendientes y un clima predominantemente húmedo, siendo la principal componente de recarga de los sistemas acuíferos la infiltración de las precipitaciones. La población de la zona es superior a 300.000 habitantes, correspondiendo más del 20 % a la zona rural, donde no se dispone de una red de distribución de agua potable (Servicio de Catastro e Información Territorial, 2017). Se enmarca en una región agrícola-ganadera en las zonas rurales, y cuenta con una amplia y variada actividad industrial en las áreas urbanas, conformada por industrias

metalmecánicas, alimenticias, de envases, de explosivos, de productos veterinarios, y de fertilizantes, entre otras.

En lo que respecta a herramientas de análisis geoestadístico, existen diversas alternativas para hacer predicción espacial, conociéndose estos métodos con el nombre de geoestadística funcional (Giraldo y col., 2010). En este sentido, los Sistemas de Información Geográfica (SIG) son un conjunto de programas informáticos que sirven para capturar, almacenar, recuperar, transformar, mostrar y analizar diversos tipos de datos espaciales. Constituyen una valiosa herramienta que permite la generación de mapas o superficies continuas, a partir de datos discretos, empleando métodos de interpolación.

El objetivo del trabajo es obtener información sobre la calidad del agua subterránea, para consumo humano y animal, de la zona oeste de la provincia de Santa Fe, Argentina, haciendo uso de una herramienta informática de análisis geoestadístico.

METODOLOGÍA

Toma de Muestras

Se analizaron 255 muestras de agua subterránea, desde marzo de 2019 a febrero de 2020, en sitios localizados en la región centro oeste de la provincia de Santa Fe, Argentina. En la **Figura 1** se puede observar el mapa hidrográfico del país y la ubicación de la zona en estudio, en una región con escasos cuerpos de agua superficial. Esta área está delimitada entre las coordenadas $29^{\circ} 58' 11''$ y $31^{\circ} 42' 19''$ de latitud Sur y desde el límite con las provincias de Córdoba y Santiago del Estero al Oeste hasta la coordenada $61^{\circ} 13' 53''$ de longitud Oeste.

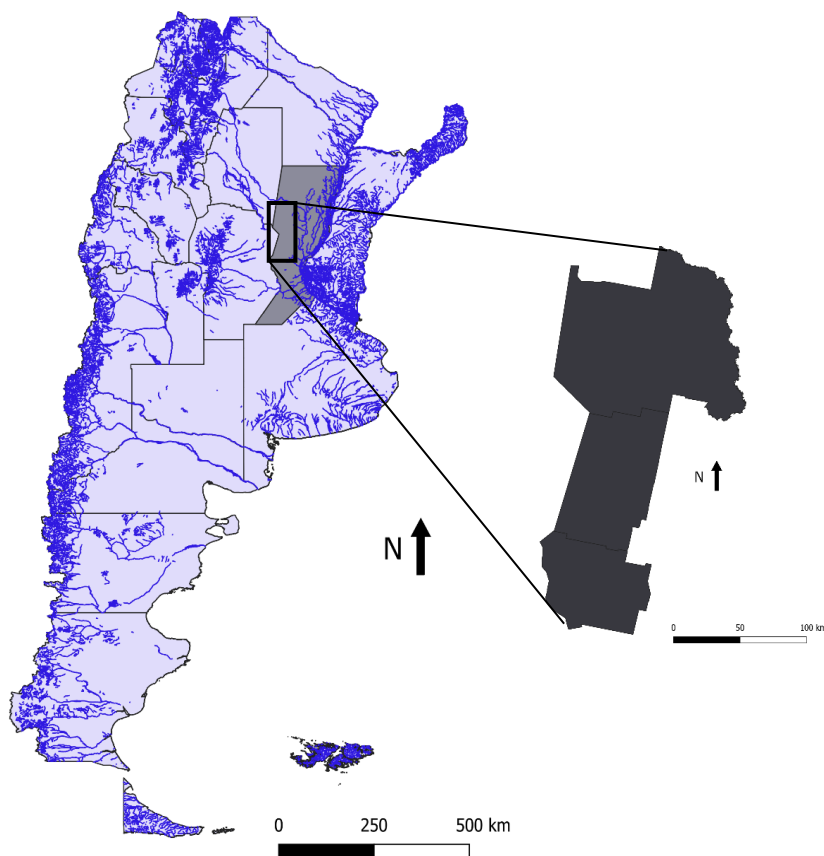


Figura 1. Localización de la zona en estudio.

La selección de los pozos se realizó de modo tal que se logró un muestreo representativo del área geográfica en estudio, tal como se muestra en la **Figura 2**.

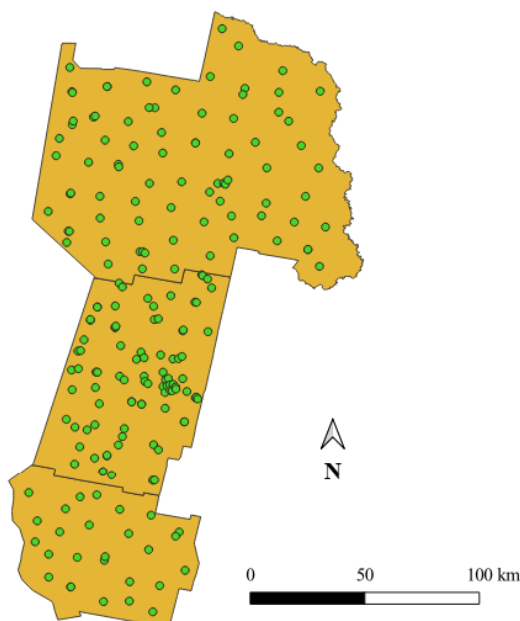


Figura 2. Mapa con la localización de los puntos de muestreo

Las muestras de agua analizadas fueron extraídas a profundidades entre 12 y 30 m, correspondiendo al acuífero pampeano y la toma de las mismas se efectuó en pozos de monitoreo existentes, los cuales estaban encamisados, lo que evitó la contaminación durante su extracción. Se utilizó una bomba peristáltica de muestreo modelo ISCO 6700 y cada uno de los puntos fue georeferenciado utilizando un navegador GPS Garmin Nüvi 30. Se realizó la medición de pH *in situ*, usando el método electrométrico.

Las aguas extraídas fueron conservadas y refrigeradas a 4 °C en el laboratorio hasta la realización de los análisis, efectuados dentro de las 12 a 48 horas posteriores a la recolección de las muestras.

Análisis fisicoquímicos

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico y se empleó agua bidestilada. Se efectuaron por duplicado las siguientes determinaciones fisicoquímicas: sólidos totales (evaporación y secado en estufa a 105 °C), alcalinidad total (titulación ácido-base), cloruro (titulación argentométrica), dureza total (titulación con EDTA), nitrato (método potenciométrico), nitrito (método colorimétrico), amonio (método colorimétrico), sulfato (método turbidimétrico), flúor (método potenciométrico), arsénico total (espectrometría de absorción atómica con inyección de flujo y generación de hidruros). Las metodologías utilizadas para la toma de muestra y análisis corresponden a la propuesta por Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017).

Análisis Estadístico de los datos

Se calcularon las medianas, máximos y mínimos de cada uno de los parámetros analizados y se realizaron diagramas de caja o “boxplot” para visualizar la distribución de las observaciones, utilizando el software estadístico R. En todos los gráficos se agregó una línea en color rojo correspondiente al límite establecido por el Código Alimentario Argentino (C.A.A., 2019).

Para integrar la información disponible respecto de las concentraciones de contaminantes presentes en aguas y conocer su distribución en la zona en estudio, se utilizó el software de Sistema de Información Geográfica QGIS, con el cual se realizó la interpolación IDW (Distancia Inversa Ponderada). Si bien existen varios métodos para realizar interpolaciones, dado que en este estudio se cuenta con una base de datos pequeña y la distancia de muestreo es grande, se seleccionó el método IDW, que utiliza un algoritmo simple basado en distancias (Johnston y col., 2001) y da más peso a los valores cercanos a un punto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el **Tabla 1** se presentan los valores máximos y mínimos de los parámetros analizados, así como la mediana calculada para cada caso. También se indican los valores límites fijados por el Código Alimentario Argentino (C.A.A., 2019) para aguas de consumo humano. Sólo el 2 % de las aguas subterráneas analizadas cumplen con todos los parámetros de potabilidad.

Tabla 1. Resumen de las concentraciones de parámetros fisicoquímicos en el agua subterránea (n=255)

	Unidades	Mediana	Mínimo	Máximo	Límites C.A.A.
pH		7.85	6.78	8.92	6.5 – 8.5
Sólidos totales	mg/L	1754.0	431.0	6952.0	1500
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	156.6	24.8	1821.5	400
Cloruros	mg Cl ⁻ /L	186.5	13.6	2565.9	350
Alcalinidad Total	mg CaCO ₃ /L	764.2	63.1	1664.2	-
Sulfatos	mg SO ₄ ⁻² /L	234.0	28.5	2616.7	400
Nitrato	mg NO ₃ ⁻ /L	73.1	7.1	739.5	45
Nitrito	mg NO ₂ ⁻ /L	2.76	< 0.05	5.52	0.10
Amonio	mg NH ₄ ⁺ /L	0.10	< 0.05	2.70	0.20
Flúor	mg F ⁻ /L	1.00	0.08	3.10	0.70 -1.20
Arsénico	mg As/L	0.070	0.007	2.000	0.01

En la **Figura 3** se observan los porcentajes de aptitud para cada uno de los parámetros analizados considerando la totalidad de las muestras (n=255).

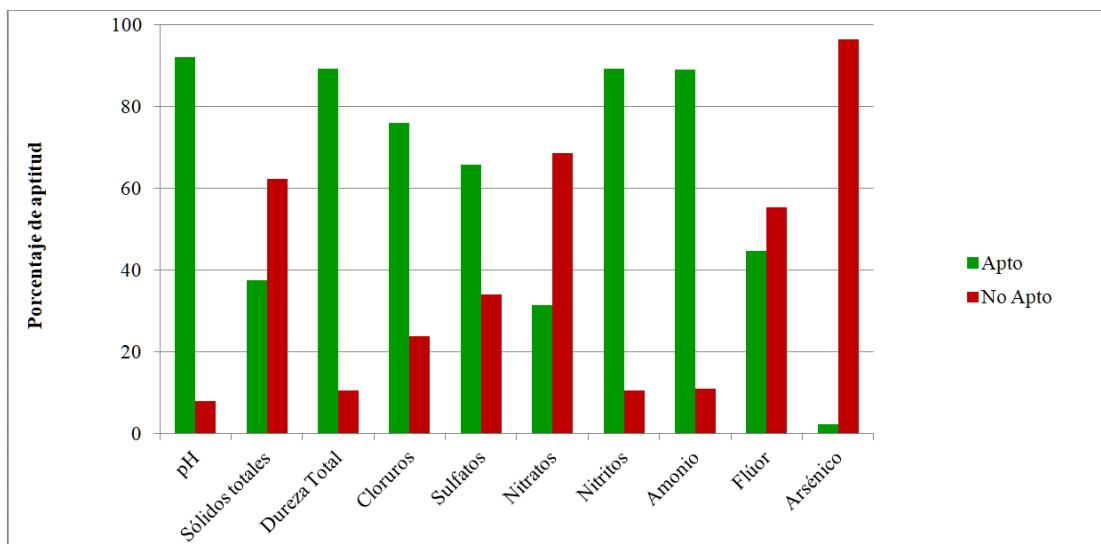


Figura 3. Porcentaje de aptitud/no aptitud de las aguas según el C.A.A, 2019.

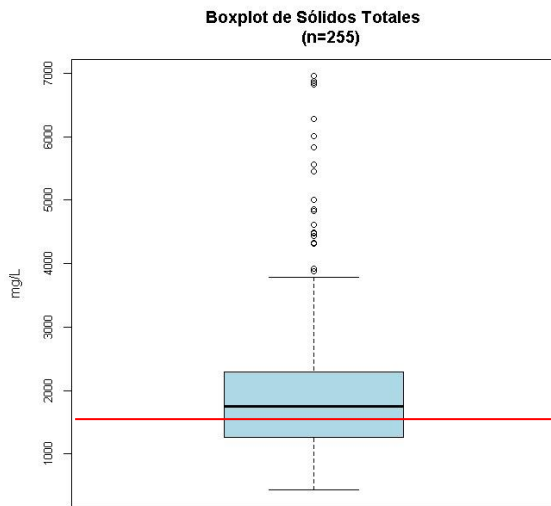
De los resultados obtenidos a partir de las determinaciones de pH, se observa que el agua subterránea de la región centro-oeste de la provincia de Santa Fe, se caracteriza por tener valores cercanos a la neutralidad, comprendidos entre 6.78 y 8.92, siendo menor del 5 % el porcentaje de muestras que no cumplen con este parámetro.

La concentración de las sales presentes en las aguas, expresadas como sólidos disueltos totales, es un indicador importante de la utilidad del agua para diversas aplicaciones. El límite permitido por el C.A.A. (2019) es de 1500 mg/L, y en el presente caso de estudio el 60 % de las muestras analizadas superan ese límite.

Las aguas subterráneas poseen sales disueltas en forma de cloruros, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos unidos principalmente a cationes de calcio, magnesio, potasio y sodio. Las aguas localizadas en esta zona presentan alta salinidad, pero en algunas áreas existen depresiones del suelo, prácticamente imperceptibles, que influyen en la calidad del agua, presentándose una menor cantidad de sales. Las zonas con altas concentraciones de las mismas coinciden con aquellas que poseen elevados valores de sulfatos, cloruros y dureza, lo mismo sucede con las áreas con bajas concentraciones, siendo concordante con lo planteado por algunos autores (Páez-Sánchez y col., 2013; Patil y col., 2012).

En la **Figura 4 a**) se presenta el diagrama de caja o “boxplot” correspondiente a sólidos totales, donde se puede visualizar la presencia de valores atípicos, superiores a los valores máximos estimados de acuerdo con la distribución de datos. Aproximadamente el 8.6 % de las muestras presentan valores atípicos mayores al límite superior del gráfico, no presentándose valores atípicos inferiores. Además, se observa que más del 50 % de las muestras analizadas poseen concentraciones superiores al límite establecido por el C.A.A. (2019). En la **Figura 4 b**), se muestra el mapa de distribución de los sólidos totales en la región en estudio y se observa la localización de los valores elevados, comentados anteriormente.

a)



b)

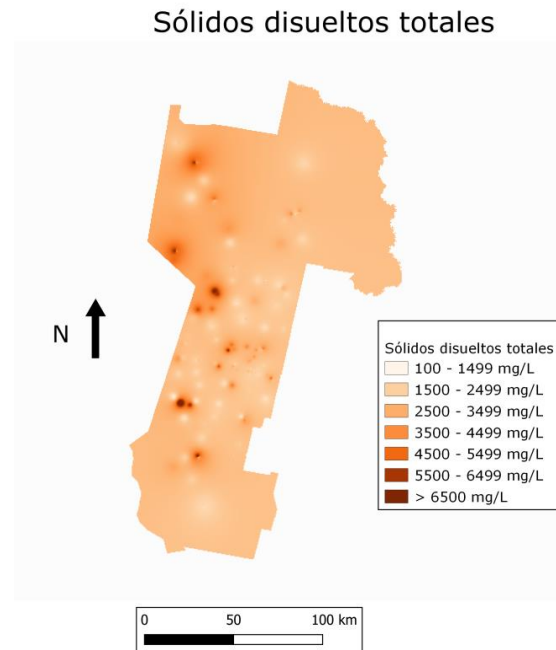
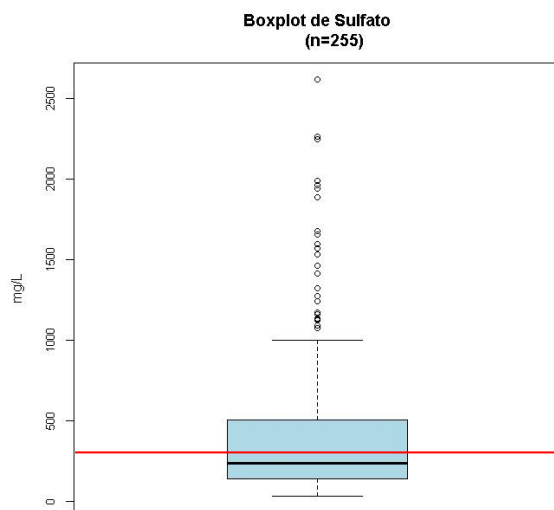


Figura 4. a) Diagrama de caja de Sólidos Totales. **b)** Mapa de distribución espacial del contenido de sólidos disueltos totales en aguas subterráneas. (Límite C.A.A. 1500 mg/L)

En la **Figura 4 b)**, se observan zonas donde la salinidad es más acentuada y coincide con mayores concentraciones de sulfato (**Figura 5 b)**).

a)



b)

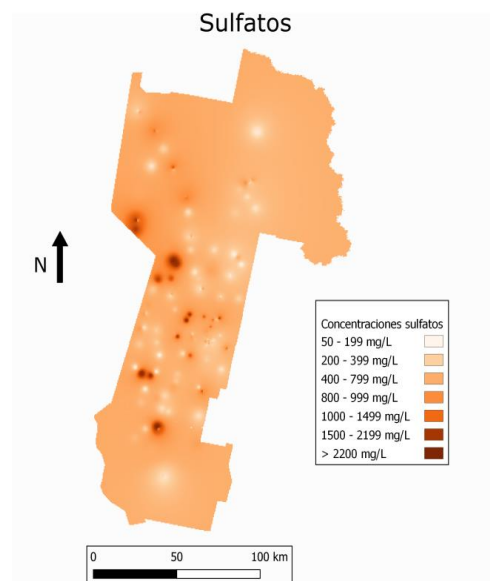


Figura 5. a) Diagrama de caja de sulfatos. **b)** Mapa de distribución espacial del contenido de sulfatos en aguas subterráneas. (Límite C.A.A. 400 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)

El agua para consumo humano, con altos niveles de sulfato puede producir deshidratación, incluso niveles muy elevados, en el orden de los miles de mg/L, provocan un efecto laxante en los consumidores, siendo los niños más sensibles que los adultos (Organización Mundial de la Salud, 2011). Además, los sulfatos en concentraciones superiores a los 200 mg SO_4^{-2} /L favorecen la corrosión de los metales; en el caso de presencia de cañerías de plomo, también incrementa la cantidad de este elemento disuelto en el agua (Bolaños-Alfaro y col., 2017).

En la **Figura 5 a)**, se presenta el diagrama de caja de sulfato y se observa que un porcentaje superior al 60 % de las muestras de agua poseen concentraciones de sulfatos inferiores a 400 mg/L, límite establecido por el C.A.A. (2019). La distribución de concentraciones es asimétrica y presenta valores atípicos superiores al valor máximo estimado en un porcentaje del 10 %. En la **Figura 5 b)**, se muestra la localización de estas aguas, observándose zonas dispersas con altas concentraciones de sulfato.

Las actividades ganaderas también sufren limitaciones debido a la concentración de sales, principalmente aquellas que contienen sulfatos. En el organismo animal, los sulfatos actúan sobre el equilibrio ácido-base modificando la concentración de calcio y fósforo, lo que afecta su fertilidad, disminuyendo el porcentaje de pariciones. Además, tienen un efecto laxante alterando el proceso digestivo y por lo tanto el aprovechamiento de nutrientes, generando además una disminución en la producción láctea (Coria y col., 2007; Fernández Cirelli y col., 2010). Las recomendaciones generales para consumo bovino, según National Research Council (2006), son menores de 500 mg SO_4^{-2} /L para terneros y menor de 1000 mg/l para bovinos adultos, cumpliendo el 75 % y el 89 % de las muestras analizadas respectivamente.

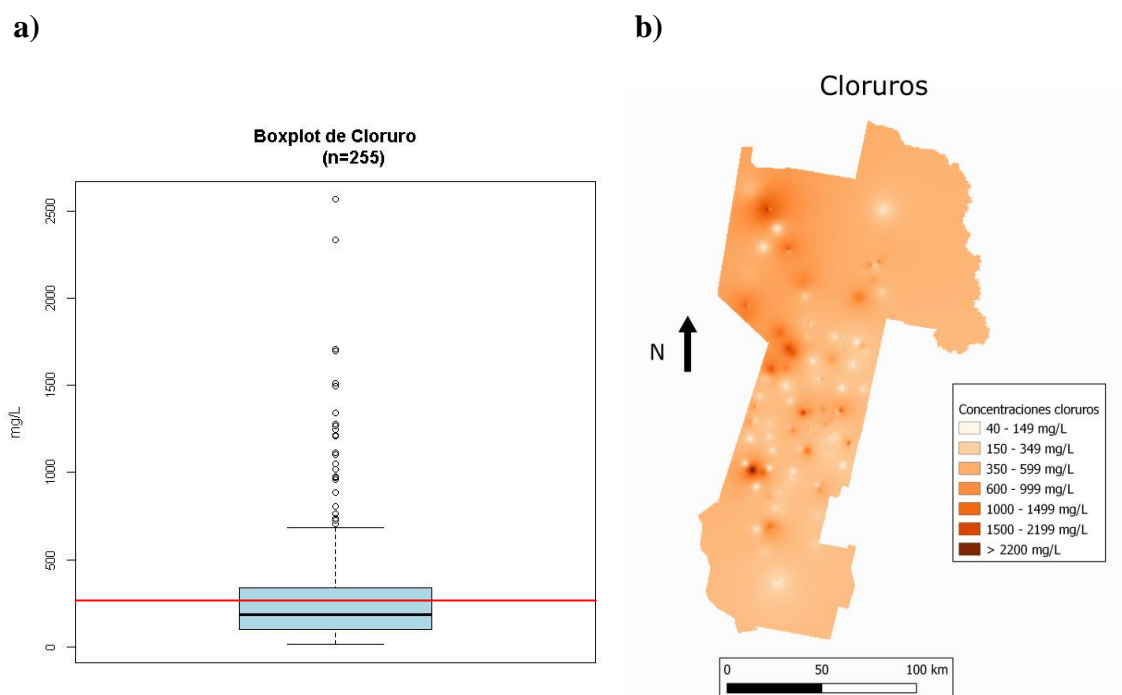


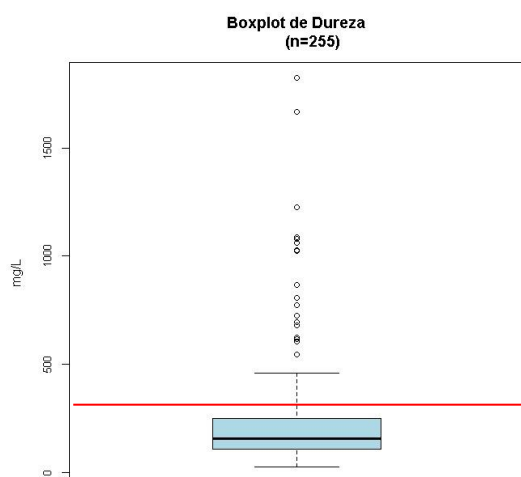
Figura 6. a) Diagrama de caja de cloruros. **b)** Mapa de distribución espacial del contenido de cloruros en aguas subterráneas. (Límite C.A.A. 350 mg Cl⁻/L)

En la **Figura 6 a)**, se observa que el diagrama de caja de cloruros, donde el 75 % de las muestras de agua cumple con los límites permitidos para consumo humano de 350 mg Cl⁻/L (C.A.A., 2019). Hay una gran variabilidad de valores entre 13.6 y 2565.9 mg Cl⁻/L (**Tabla 1**), presentando el 10 % de las aguas analizadas valores atípicos mayores al límite superior del gráfico (**Figura 6 a)**, y tal como sucede en el análisis de las concentraciones de sulfatos, la distribución de datos no es simétrica respecto a la mediana.

El cloruro es un ion móvil que contribuye a la salinidad de las aguas, encontrándose en la mayoría de las aguas naturales. Si bien los valores de referencia de cloruros no están basados en efectos sobre la salud, las altas concentraciones confieren un sabor salado al agua y aumentan la velocidad de corrosión de los metales en las cañerías de distribución (OMS 2003a). Según se observa en la **Figura 6 b)**, existen zonas puntuales con concentraciones elevadas, superiores al límite establecido por el C.A.A. (2019).

Con respecto a la dureza del agua, conformada por el contenido de calcio y magnesio, en la **Figura 7 a)**, se observa en el diagrama de caja de dureza total, que el 90 % de las muestras cumple con la legislación (C.A.A., 2019), mientras el 10 % de las aguas analizadas presentan valores atípicos superiores al valor máximo estimado.

a)



b)

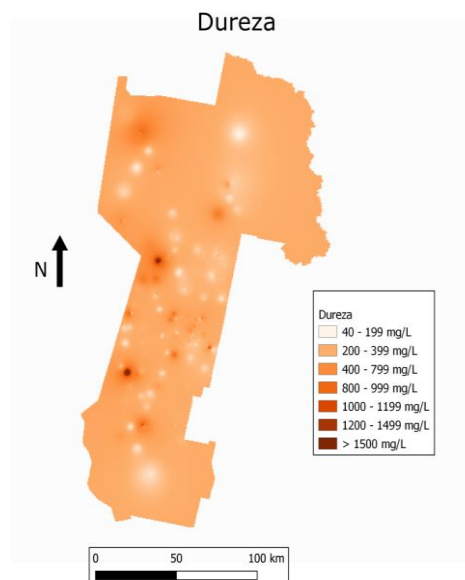


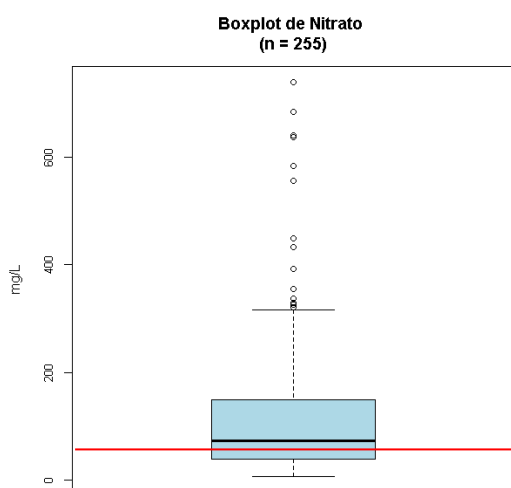
Figura 7. a) Diagrama de caja de dureza total. **b)** Mapa de distribución espacial del contenido de dureza total en aguas subterráneas. (Límite C.A.A. 400 mg CaCO₃/L)

Hay una gran variabilidad en los valores encontrados con concentraciones desde 24.8 hasta 1821.5 mg/L de CaCO₃. Su distribución en la zona en estudio, es similar a la correspondiente al contenido de sales, como puede observarse en la **Figura 7 b)**, ya que el origen del CaCO₃, indicador de dureza, proviene de fuentes minerales que conforman el suelo. La Organización Mundial de la Salud (2003b), no ha encontrado relación entre la dureza del agua y la salud humana, por lo que se ha fijado su valor de referencia (500 mg CaCO₃/L en aguas para consumo humano) basado en consideraciones sobre el sabor y el uso doméstico, ya que el grado de dureza puede afectar a su aceptabilidad por parte del consumidor en lo que se refiere al sabor y a la formación de incrustaciones. No hay

una normativa internacional respecto de la clasificación de la dureza del agua, sino que hay, propuestas por distintos autores. Shariati-Rad y Heidari (2020) teniendo en cuenta la clasificación propuesta por Gray (1994), consideran que un agua es dura cuando supera una concentración de 200 mg CaCO₃/L. En la **Figura 7 b)**, se presentan tanto aguas duras como blandas, siendo el porcentaje de las primeras de 40 %. En nuestro país, el límite permitido es 400 mg CaCO₃/L (C.A.A., 2019), encontrándose que el 10 % de las muestras analizadas no cumplen con el mismo (**Figura 3**).

En la **Figura 8 a)**, se presenta el diagrama de cajas de nitratos, como se observa la distribución de datos es asimétrica respecto a la mediana tal como sucede con los demás parámetros previamente analizados, en este caso un 7 % de las muestras poseen valores atípicos elevados. En la **Figura 8 a)**, la línea roja indica el límite establecido por el C.A.A. (2019) correspondiente a 45 mg NO₃⁻/L, un elevado porcentaje de las muestras analizadas, superior al 69 %, supera dicho valor (**Figura 3**). En la **Figura 8 b)** se muestra el mapa donde se observa la distribución espacial del contenido de nitratos en aguas subterráneas de la zona en estudio. Este ion es una forma estable del nitrógeno combinado en los sistemas acuosos y terrestres oxigenados, por lo tanto, hay una tendencia de que los compuestos nitrogenados sean convertidos a nitratos.

a)



b)

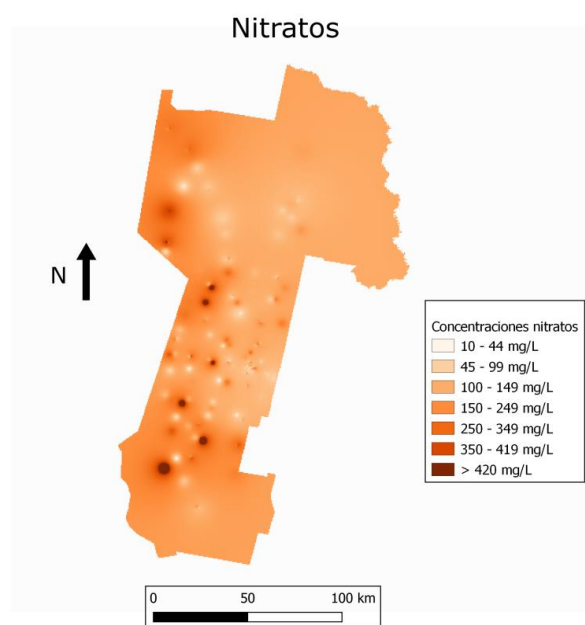


Figura 8. a) Diagrama de caja de nitratos. **b)** Mapa de distribución espacial del contenido de nitratos en aguas subterráneas. (Límite C.A.A. 45 mg NO₃⁻/L)

En el presente estudio, las concentraciones encontradas fueron elevadas y variables, lo que se debería a procesos naturales y principalmente al efecto directo o indirecto de las actividades humanas. Con respecto a los procesos naturales se pueden relacionar con las precipitaciones, la meteorización de minerales y la descomposición de la materia orgánica. En cuanto a la presencia de nitratos debido a actividades antropogénicas, estos valores suelen ser indicadores de contaminación orgánica debido a la presencia de

estiércol en los suelos y su infiltración en las aguas subterráneas como así también el uso excesivo de fertilizantes conteniendo urea (Lorenz y col., 2014; Menció y col., 2016).

Debido a su naturaleza soluble, los nitratos tienden a desplazarse grandes distancias en la subsuperficie, específicamente en sedimentos altamente permeables o rocas fracturadas (Cepilecha y col., 2004; Muñoz y col., 2004).

El consumo de agua con altas concentraciones de nitratos resulta perjudicial para los seres humanos y los animales, especialmente para los bebés y niños pequeños ya que, en el organismo se transforma en nitrito, el cual puede causar metahemoglobinemia, que es un incremento de metahemoglobina en la sangre. Se produce una excesiva conversión de hemoglobina a metahemoglobina, que es incapaz de fijar el oxígeno y provoca limitaciones de su transporte en los tejidos, pudiendo causar incluso la muerte (Jingtao y col., 2010; Larios Ortiz, 2009).

En cuanto a su uso para consumo animal, al ser ingerido por los rumiantes se reducen a nitritos que son altamente tóxicos, siendo su nivel de referencia de 100 mg NO₃⁻/L, según National Research Council (2001). En el presente estudio, el 40 % de las muestras supera este límite por lo que, un número importante de pozos se puede considerar no aptos para consumo animal. Tanto el nitrato como los cloruros son especies aniónicas muy móviles y su presencia en estas aguas está correlacionada, ya que puede estar asociada a actividades agropecuarias (Kohn y col., 2016; Rodvang y col., 2004). Al comparar entre las **Figuras 6 b) y 8 b)**, se puede observar que hay zonas donde coinciden las altas concentraciones de ambos iones hallándose en las áreas donde el uso del suelo es mayor, ya sea para actividades agrícolas como ganaderas.

En la **Figura 9**, se observa el mapa de uso de suelos de la región en estudio, las zonas aptas para actividades agrícolas ganaderas, coincide con las observadas en los mapas anteriormente presentados, localizados en la región más occidental.

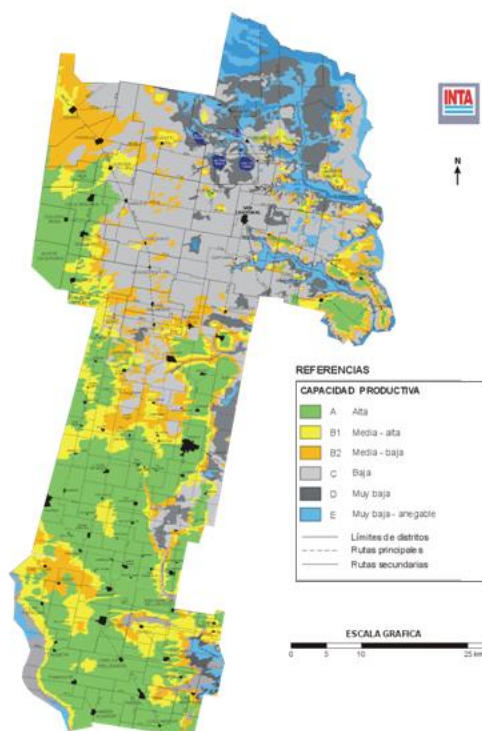


Figura 9. Mapa Uso de suelos. Fuente: INTA, 2009.

Los valores de nitritos hallados en las muestras de agua analizadas oscilan entre concentraciones menores a 0.05 y 5.52 mg NO₂⁻/L (**Tabla 1**). El 10 % de las muestras superan la concentración establecida por el C.A.A. (2019) de 0.10 mg NO₂⁻/L para aguas de consumo humano. Este ion es menos soluble en agua y menos estable que el nitrato y puede derivar de contaminación con materia orgánica o fertilizantes nitrogenados y se puede formar por la oxidación bacteriana incompleta del nitrógeno o por la reducción bacteriana del nitrato. El consumo humano de agua con elevadas concentraciones de nitritos genera trastornos, fundamentalmente en los infantes, ya que, como se mencionó anteriormente, causa metahemoglobinemia.

Con respecto al ion amonio, esta especie es el producto final de la hidrólisis de sustancias nitrogenadas que se incorporan al agua subterránea principalmente por la presencia de materia orgánica (contaminación por desechos fecales o fertilizantes nitrogenados) en los suelos circundantes. Se encuentra generalmente en bajas concentraciones, debido a que es adsorbido en las partículas y arcillas del suelo y no se extrae fácilmente por lixiviación. En las muestras analizadas las concentraciones oscilan entre valores inferiores a 0.05 y 2.70 mg NH₄⁺/L, siendo el límite establecido por el C.A.A. (2019) de 0.20 mg NH₄⁺/L. Los procesos de oxidación-reducción de las especies nitrogenadas en el agua están influenciados por fenómenos biológicos y, en consecuencia, los productos finales dependen del número y tipo de organismos que intervengan en ellos, y de la presencia o no de condiciones aerobias. Las concentraciones más elevadas son puntuales y estarían relacionadas con la presencia de aguas residuales y desechos agrícolas ganaderos (Chuquimboques Marrero y col., 2019).

En cuanto a flúor, en la **Figura 10 a**), se agregaron dos líneas rojas, correspondientes a los límites inferiores y superiores fijados por el C.A.A. (2019) (0.70 -1.20 mg F/L) y se observa que un porcentaje cercano al 50 % de las aguas estudiadas cumple con límites establecidos. Además hay una escasa cantidad de valores atípicos, correspondiendo al 3.5 % de las muestras y la localización de estas muestras de agua se observa en la **Figura 10 b**). Este ion es liberado hacia el agua subterránea principalmente por el proceso de meteorización química de las rocas, dependiendo de las características geológicas, químicas y físicas del acuífero, entre otros factores (Huizar Álvarez y col., 2016). Como se puede observar en la **Figura 10 b**), hay zonas puntuales con concentraciones superiores a 1.6 mg F/L, lo cual podría estar asociado a entornos donde las tasas de infiltración de las aguas subterráneas y de flujo son lentos, y los tiempos de reacción agua-roca son prolongados y promueven la lixiviación del mismo (Eawag, 2015). Edmunds y Smedley (2013) señalan que estas acumulaciones son el resultado de la erosión de la roca, la evapotranspiración y la baja recarga. El consumo de aguas con concentraciones mayores a 1.5 mg F/L, produce desde fluorosis dental hasta daños a nivel del sistema óseo, tal como, fluorosis esquelética. También puede producir complicaciones neurológicas secundarias, daño renal, desorden digestivo y nervioso (Gómez Santos y col., 2002; González Sacramento y col., 2015; Oszvath, 2008; Pérez Patiño y col., 2007; Valdez-Jiménez y col., 2011).

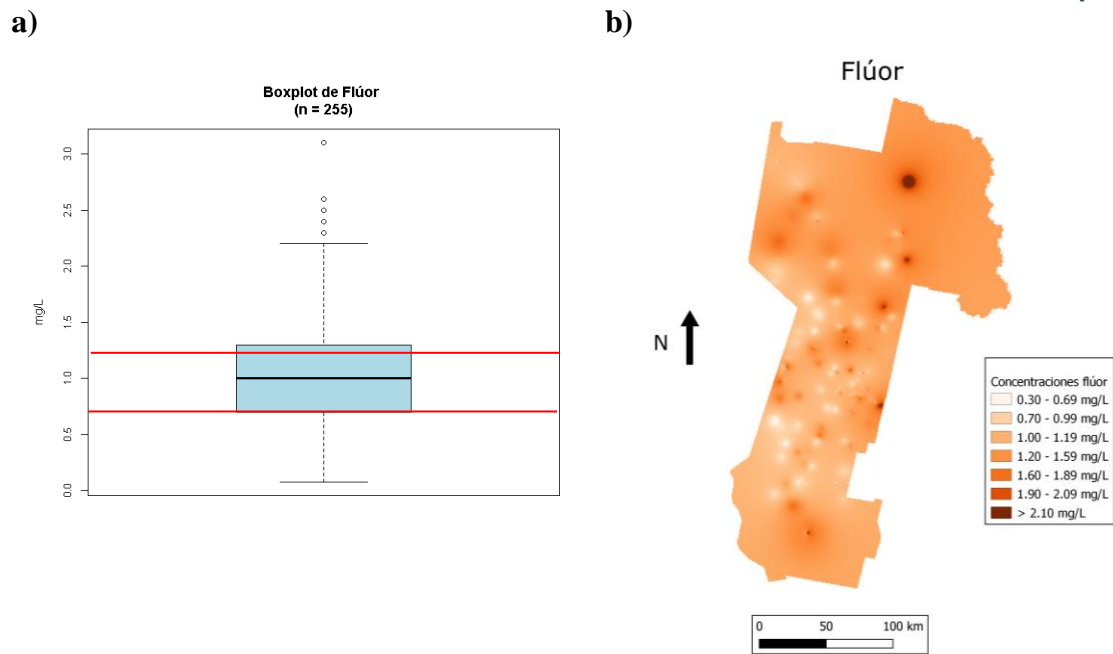


Figura 10. a) Diagrama de caja de flúor. **b)** Mapa de distribución espacial del contenido de fluoruros en aguas. (Rango aptitud según C.A.A. 0.70 -1.20 mg F/L).

En lo que se refiere al arsénico, en la **Figura 11 a)**, se observa una gran asimetría de las concentraciones halladas, siendo del 10 % las muestras que presentan valores atípicos mayores al límite superior del gráfico y un porcentaje inferior al 5 % de las muestras tienen concentraciones inferiores al límite establecido por el C.A.A. (2019). En la **Figura 11 b)** se observa su localización en el mapa donde además se visualiza la distribución de arsénico en las aguas analizadas.

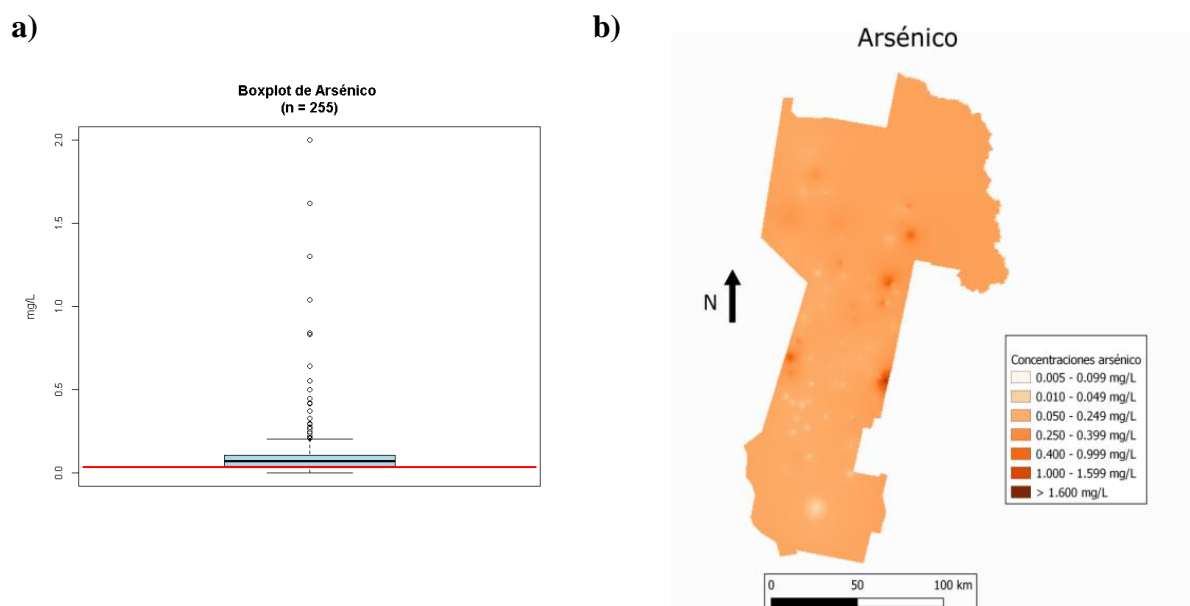


Figura 11. a) Diagrama de caja de arsénico. **b)** Mapa de distribución espacial del contenido de de arsénico en aguas subterráneas. (Límite C.A.A. 0,01 mg As/L)

En cuanto a la presencia de este metaloide, en la **Figura 11 a**), se observa una gran variabilidad de concentraciones, siendo en general, superiores al límite de 0.01 mg As/L, recomendado por el C.A.A. (2019) y la OMS (2011), para aguas de consumo humano. El arsénico en las aguas suele encontrarse como As (+5) y como As (+3). Los acuíferos libres transportan la forma oxidada del metaloide, ya que el oxígeno disuelto está presente en concentraciones considerables debido a la poca profundidad de la superficie freática (Apaza y Calcina, 2014). Las muestras en estudio pertenecientes al acuífero pampeano son, en general, aguas con concentraciones de arsénico pentavalente (Boglione y col., 2015; Meichtry y col., 2015; Sigrist y col., 2013). Esta especie es menos móvil y de menor toxicidad que el arsénico trivalente (Litter y col., 2008).

Como puede observarse en el mapa (**Figura 11 b**), existen zonas puntuales y aisladas entre sí, donde las concentraciones halladas superan 1 mg As/L. Estas áreas coinciden con sitios bajos o deprimidos; si bien la zona en estudio es una llanura, existe una leve variación morfológica que controla el flujo de agua subterránea y en lo referente al contenido de sustancias presentes en el agua, se aprecia un incremento de las mismas, en dirección a la zona de descarga (Auge, 2004).

En general, la mayoría de las aguas que poseen elevadas concentraciones de arsénico, también tienen altas concentraciones de flúor, ya que ambos iones poseen un origen similar y debido a las condiciones fisicoquímicas del agua se ve favorecida su migración. En estudios previos (Boglione y col., 2009), se ha encontrado una correlación entre ambos parámetros, aunque la misma no siempre es significativa, ya que la concentración de flúor también está condicionada por la presencia de calcio (Chae y col., 2007; Desbarats, 2009).

CONCLUSIONES

Los mapas de distribución espacial de especies obtenidos permiten visualizar la calidad del agua subterránea de la zona centro-oeste de la provincia de Santa Fe, Argentina, analizando cantidades discretas de puntos de muestreo. Se puede concluir que existe una gran variabilidad en las características de las aguas subterráneas en estudio. En las muestras de agua subterránea analizadas, los resultados demostraron la presencia de altas concentraciones de los parámetros, superando los límites de potabilidad. En general, existen zonas con altos niveles de contaminación, pero muy puntuales, ya que no abarcan una gran superficie.

Los valores mayores hallados de arsénico y flúor pueden asociarse con las características naturales de la región. Mientras que las elevadas concentraciones de nitrato se pueden relacionar con el uso del suelo de la zona, implicando contaminación por actividades antropogénicas como agricultura y ganadería, localizadas principalmente en la zona oeste. En cuanto al uso del agua subterránea para consumo animal, en algunas zonas, no resultarían aptas para su consumo debido a las altas concentraciones de sulfatos y nitratos. El presente estudio aumenta el conocimiento actual sobre el tema, permitiendo evaluar alternativas para el uso del agua de acuerdo con las características que la misma posee. Esta información contribuye a la toma de decisiones en cuanto al tratamiento que se debe realizar a las aguas de acuerdo al o a los contaminantes presentes y al destino final que se requiera. También permite concientizar a la población en aquellos casos donde la contaminación del recurso está vinculada con alguna actividad antropogénica, brindando información para mejorar las prácticas de uso a fin de reducir los niveles de sustancias contaminantes.

BIBLIOGRAFÍA

- Apaza, R., & Calcina, M. (2014). Contaminación natural de aguas subterráneas por Arsénico en la zona de Carancas y Huata, Puno. *Rev Investig Altoandin.*, 16(1), 51-58. <https://doi.org/10.18271/ria.2014.35>
- APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 23rd Edition American Public Health Assoc (2017).
- Auge, M. (2004). Regiones hidrogeológicas. Disponible en: <http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/miguel/RegionesHidrogeol.pdf> (Acceso 25-02-2022).
- Benítez, R., Dahbar, M., & Rivero, S. (2012). Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Departamento de Salud Ambiental, Dirección Nacional de Determinantes de la Salud e Investigación, Ministerio de Salud de la Nación, Buenos Aires, Argentina. <https://bancos.salud.gob.ar/sites/default/files/2020-10/03-%202011-HACRE-modulo-capacitacion.pdf> (Acceso 25-02-2022).
- Boglione, R., Panigatti, M.C., Griffa, C. & Cassina, D. (2009). Estudio de la calidad de las aguas subterráneas de la cuenca oeste de la provincia de Santa Fe. *Actas del XXII Congreso Nacional del Agua*. (1) 36-37. ISBN: 978-987-25369-0-9.
- Boglione, R., Panigatti, M. C., Griffa, C., Macaño H., & Pepino Minetti R. (2015). Composición de Arsénico en muestras subterráneas en la Provincia de Santa Fe. *Memorias del III Congreso PRODECA, Proyecto Integrador para la determinación de la Calidad del Agua*. La Rioja, Argentina, 11 al 13 de agosto. Publicado en CD.
- Bolaños-Alfaro, J. D., Cordero-Castro, G. & Segura-Araya, G. (2017). Determinación de nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua potable como indicadores de contaminación ocasionada por el hombre, en dos cantones de Alajuela (Costa Rica). *Revista Tecnología en Marcha*, 30(4), 15-27. <http://dx.doi.org/10.18845/tm.v30i4.3408>
- 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. *Applied Geochemistry*, 19(2), 231–243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.009>
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Roman-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.S., Liu, C.W., Lopez, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R., Cuevas, A.G., Cornejo, L., Cumbal, L., & Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci. Total Envir.*, 429, 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>
- Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., & Litter, M.I. (2008). Distribución de arsénico en la región sudamericana. Capítulo 4, 49-76. *Ambientes afectados por el arsénico*. Capítulo 5, 77-94. *Movilidad del arsénico y procesos de transporte*. Capítulo 7, 137-159. *Distribución del arsénico en las regiones. Ibérica e iberoamericana*. Argentina, CYTED.
- Cepilecha, Z. L., Waskom, R. M., Bauder, T. A., Sharkoff, J.L., & Khosla, R. (2004). Vulnerability assessment of Colorado ground water to nitrate contamination. *Water Air Soil Pollut.*, 159, 373–394. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000049188.73506.c9>
- Código Alimentario Argentino. (2019). “Artículo 982 - (Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007)”.

- Coria, M.L., Fay, J.P., Cseh, S.B. & Brizuela, M.A. (2007). Efecto de concentraciones elevadas de sales totales y sulfatos en agua de bebida sobre la degradabilidad ruminal in vitro de *Thinopyrum ponticum*. *Archivos de Medicina Veterinaria*, 39 (3), 261-267.
<http://dx.doi.org/10.4067/S0301-732X2007000300010>
- Chae, G.T., Yun, S.T., Mayer, B., Kim, K.H., Kim, S.Y., Kwon, J.S., Kim, K., & Koh, Y.K. (2007). Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Sc. Tot. Env.*, 385, 272–283.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.06.038>
- Chuquimboques Marrero, J., Vergara Rojas, J., & Mendoza Bobadilla, J. (2019). Optimización de la remoción simultánea de nitrato, nitrito, amonio y fosfato de aguas residuales municipales. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 85(1), 85-96.
<http://dx.doi.org/10.37761/rsqp.v85i1.239>
- Desbarats, A.J. (2009). On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the Lake Saint-Martin impact structure, Manitoba Appl. Geochem., 24(5), 915-927.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.016>
- Eawag. (2015). *Geogenic Contamination Handbook – Addressing Arsenic and Fluoride in Drinking Water*. C.A. Johnson, A. Bretzler (Eds.). Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag). Dübendorf, Switzerland.
- Edmunds, W.M., & Smedley, P.L. (2013). Fluoride in natural waters. *Essentials of Medical Geology, Second Edition*. Eds: Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. and Smedley, P.L., 311-336.
https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_13
- Fernández Cirelli, A., Schenone, N., Carrera, A. L. P., & Volpedo, A. V. (2010). Calidad de agua para la producción de especies animales tradicionales y no tradicionales en Argentina. *AUGMDomus*, 1, 45-66.
- Giraldo, R., Delicado, P., & Mateu, J. (2010). Continuous time-varying Kriging for spatial prediction of functional data: an environmental application. *Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics*, 15, 66–82.
<https://doi.org/10.1007/s13253-009-0012-z>
- Gómez Santos, G., Gómez Santos, D., & Martín Delgado, M. (2002). Flúor y fluorosis dental. Pautas para el consumo de dentífricos y aguas de bebidas en Canarias. Dirección General de Salud Pública. Canarias. Servicio Canario de salud 1 (2), 9-21.
- González Sacramento, N., Rubio Armendáriz, C., Gutiérrez Fernández, Á. J., Luis González, G., Hardisson de la Torre, A., & Revert Girones, C. (2015). El agua de consumo como fuente de exposición crónica a fluoruro en Tenerife: evaluación del riesgo. *Nutrición Hospitalaria*, 31(4), 1787-1794.
<http://dx.doi.org/10.3305/nh.2015.31.4.8564>
- Gray, N. F. (1994). *Drinking water quality: problems and solutions*. John Wiley & Sons.
- Hopenhayn-Rich, C., Browning, S. R., Hertz-Picciotto, I., Ferreccio, C., Peralta, C., & Gibb, H. (2000). Chronic arsenic exposure and risk of infant mortality in two areas of Chile. *Environmental Health Perspectives*, 108(7), 667-673.
<https://doi.org/10.1289/ehp.00108667>
- Huizar Álvarez, R., Carrillo Rivera, J. J., & Juárez, F. (2016). Fluoruro en el agua subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México. *Investigaciones geográficas. Boletín del Instituto de Geografía. UNAM*, 90, 40-58. <https://doi.org/10.14350/rig.47374>

- Jingtao, L., Jichao, S., Yuxi, Z., Ying, Z., Jincui, W., Guanxing, H., ... & Haiwei, C. (2010). Study on Nitrite, Nitrate and Ammonia (NNA) Pollution of Goundwater in Typical Urbanization Areas. In 2010 International Conference on Digital Manufacturing & Automation 2, 518-522. IEEE.
- Johnston, K., Ver Hoef, J. M., Krivoruchko, K., & Lucas, N. (2001). Using ArcGIS geostatistical analyst 380. Redlands: Esri.
- Kohn, J., Soto, D. X., Iwanyshyn, M., Olson, B., Kalischuk, A., Lorenz, K., & Hendry, M. J. (2016). Groundwater nitrate and chloride trends in an agriculture-intensive area in southern Alberta, Canada. *Water Quality Research Journal of Canadá*, 51(1), 47-59. <https://doi.org/10.2166/wqrjc.2015.132>
- Larios Ortiz, L. (2009). Contaminación del agua por nitratos: significación sanitaria. *Revista Archivo Médico de Camagüey*, 13(2).
<http://www.revistaamc.sld.cu/index.php/amc/article/view/2434>
- Litter, M., Pérez, A., Morgada, M., Ramos, O., Quintanilla, J., & Fernández Cirelli, A. (2008). Capítulo 2. Formas presentes de arsénico en agua y suelo. En: *Distribución del Arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana IBEROARSEN*. CYTED ed.
- Lorenz, K., Iwanyshyn, M., Olson, B., Kalischuk, A., & Pentland, J. (2014) *Livestock manure impacts on groundwater quality in Alberta: 2008 to 2011. Progress Report*. Alberta Agriculture and Rural Development, Lethbridge, AB, Canadá.
- Mazumder, D., Steinmaus, C., Bhattacharya, P., Von Ehrenstein, O., Ghosh, N., Gotway, M., . . . & Smith, A. (2005). Bronchiectasis in Persons with Skin Lesions Resulting from Arsenic in Drinking Water. *Epidemiology*, 16(6), 760-765.
<https://www.jstor.org/stable/20486140>
- McClintock, T.R., Chen, Y., Bundschuh, J., Oliver, J.T., Navoni J., Olmos V., Villaamil Lepori, E., Ahsan, H., & Parvez, F. (2012). Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects. *Sci Total Environ.*, 429, 76–91.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.051>
- Meichtry, J. M., Siegfried, K., De Seta, G., Reina, F., Panigatti, M.C., Boglione, R., Griffa, C., & Litter, M. I. (2015). Determinación *in situ* de arsénico en agua subterránea en la región de Rafaela, Santa Fe. *Memorias del III Congreso PRODECA, Proyecto Integrador para la determinación de la Calidad del Agua*. La Rioja, Argentina, 11 al 13 de agosto. Publicado en CD.
- Menció, A., Mas-Pla, J., Otero, N., Regàs, O., Boy-Roura, M., Puig, R., ... & Folch, A. (2016). Nitrate pollution of groundwater; all right..., but nothing else? *Science of the total environment*, 539, 241-251.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.151>
- Muñoz, H., Armienta, A., Vera, A., & Ceniceros, N. (2004). Nitrato en el agua subterránea del valle de Uamantla. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 20(3), 91-97.
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=37020301>
- National Research Council. (2006). *Mineral tolerance of animals*. National Academies Press.
- Nicolli, H.B., Bundschuh, J., Blanco, M.C., Tujchneider, O.C., Panarello, H.O., Dapeña, C., & Rusansky, J.E. (2012). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. *Science of the Total Environment* 429, 36–56.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.048>

- National Research Council (2001). Nutrient Requirements of Dairy Cattle. 7th. Ed. Washington, D.C., National Academy of Sciences. pp. 178-183
- Organización Mundial de la Salud, (2003 a): Chloride in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/3).
- Organización Mundial de la Salud, “Guías para la calidad del agua potable” (2011). Fourth edition. Génova.
<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272403/9789243549958-spa.pdf?ua=1>
- Ozsvath, D. (2008). Fluoride and environmental health: A review. *Environmental Science and Bio/Technology*, 8(1), 59-79.
<https://doi.org/10.1007/s11157-008-9136-9>
- Pález-Sánchez, A., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Cortés-Martínez, R., & Segovia, N. (2013). Arsenic content and physicochemical parameters of water from wells and thermal springs at Cuitzeo Lake Basin, Mexico. *IJRSET* (2), 7731-7740.
<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1088.679&rep=rep1&type=pdf>
- Patil, P.N., Sawant, D.V., & Deshmukh, R.N. (2012). Physico-chemical parameters for testing of water - A review. *IJES* (3), 1194-1207.
- Pérez Patiño, T. J., Scheman Leño, R.L., Hernández Gutiérrez, R.J., Rizo Curiel, G. & Hernández Guerrero, M.P. (2007). Fluorosis dental en niños y flúor en el agua de consumo humano. Mexticacán, Jalisco, México. *Investigación en salud*, 9 (3), 214-219.
- Rahman, A., Granberg, C., & Persson, L. (2017). Early life arsenic exposure, infant and child growth, and morbidity: a systematic review. *Arch Toxicol*, 91, 3459–3467.
<https://doi.org/10.1007/s00204-017-2061-3>
- Rodvang, S. J., Mikalson, D. M., & Ryan, M. C. (2004) Changes in groundwater quality in an irrigated area of southern Alberta. *J. Environ. Qual.*, 33, 476–487.
<https://doi.org/10.2134/jeq2004.4760>
- Servicio de Catastro e Información Territorial (2017)
<https://www.santafe.gob.ar/datosabiertos/dataset/terrenos-urbanos-y-rurales-por-distrito> (Consultado: Febrero 2022)
- Shariati-Rad, M., & Heidari, S. (2020). Classification and determination of total hardness of water using silver nanoparticles, *Talanta*, 219, 121-297.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121297>
- Sigrist, M., Albertengo, A., Brusa, L., Beldoménico, H., & Tudino, M. (2013). Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry*, 39, 43–48.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.018>
- Tello EE. (1951). Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), sus manifestaciones clínicas. Córdoba: Imprenta de la Universidad Nacional de Córdoba.
- Tello EE. (1986). Arsenicismos hidrúricos: ¿qué es el hidroarsenicismo crónico regional endémico argentino (HACREA)? *Arch Arg Dermatol.*, 26(4), 197-214.
- Valdez-Jiménez, L., Soria Fregozo, C., Miranda Beltrán, M.L., Gutiérrez Coronado, O., & Pérez Vega, M.I. (2011). Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central. *Neurología*, 26(5), 297-300.
<https://doi.org/10.1016/j.nrl.2010.10.008>