

ARSENICO Y OTROS ELEMENTOS EN LABORATORIO

**Sergio Roshdestwensky¹, Sonia Pilar¹, Juan José Corace¹, Alejandro Ocampo²,
Claudia Pía García de Bellomo³, Alicia Reartes⁴, Laura Noguera², Miguel Angel
Moyano y Viviana Sosa⁵**

1 Laboratorio de Química - Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Nordeste.

2 Administración Provincial del Agua, Chaco.

3 Fundación para la Integración y Desarrollo de América Latina.

4 Ente Regulador de Servicios de Agua y Cloacas, Santiago del Estero.

5 Ente Regulador de Servicios de Saneamiento – Gerencia de Control de Calidad, Laboratorio Rosario, Santa Fe.

RESUMEN

El principal problema ambiental generado por el arsénico (As) viene dado cuando su concentración es elevada en aguas para riego y para bebida de humanos y animales que conforman nuestra cadena alimentaria.

El efecto conocido en los seres humanos es el denominado hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), producido por el consumo directo e indirecto de aguas con altas concentraciones de As durante un largo tiempo, ingesta que puede incluso darse desde el período prenatal; comprometiendo paulatinamente diversos órganos y sistemas vitales de las personas.

Este trabajo se desarrolla como parte de los estudios básicos para la adecuación de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de agua, en el marco de un proyecto de “hidroarsenicismo y saneamiento básico” de alcance federal, que en su momento se impulsara desde la Secretaría de Políticas Sanitarias, Regulación e Institutos y de la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación en conjunto con el Consejo Hídrico Federal-COHIFE; y que actualmente ha empezado a instrumentarse por parte de algunas provincia. De ellas, se realizó el relevamiento de la información disponible en el Chaco y Santiago del Estero; y se consultaron publicaciones científicas nacionales e internacionales, bibliografía y documentación oficial.

Como parte de la fase inicial se hicieron 130 muestreos de agua de fuentes y servicios en distintas localidades de ambas jurisdicciones. Los análisis se realizaron por Espectrometría de Absorción Atómica en el Laboratorio de Química de la UNNE, según metodología estandarizada (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater) y por el método de Espectrofotometría UV-visible con dietilditiocarbamato de plata -SDDC- en los laboratorios de APA-Chaco y DiOSSE-Santiago del Estero (en estos casos, las muestras correspondientes a cada territorio).

Además de las determinaciones de Arsénico (que arrojaron valores entre 3 y 250 $\mu\text{g/l}$) se analizaron otros elementos que pueden estar asociados geoquímicamente al arsénico y/o resultar de interés en la siguiente etapa de estudios (Selenio, Flúor). En este trabajo se valorará la posible asociación cruzada entre algunos de estos elementos: As, F y Se, pretendiéndose más adelante establecer algún “índice de asociación” de resultados sobre el As entre los laboratorios/métodos citados.-

Palabras Clave: Hidroarsenicismo, Salud, Medio Ambiente

INTRODUCCION

El **arsénico (As)** es un elemento ampliamente distribuido en nuestro planeta. Existe información acerca de su presencia en agua subterránea en diferentes regiones, que ha sido relacionada principalmente a su origen natural, asociado con la presencia de este elemento en ambientes geológicos diferentes: formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias (Boyle *et al.*, 1998; Smedley & Kinniburgh, 2002).

El arsénico se encuentra en el ambiente en forma natural y su abundancia en la corteza terrestre es de $1,8 \text{ mg/kg}^{-1}$, con 1 mg/kg^{-1} para la corteza terrestre continental (Taylor y McLennan, 1985). Asimismo, se lo encuentra también en forma apreciable como producto de la actividad industrial y antropogénica (Mandal y Suzuki, 2002) El arsénico se encuentra en aguas naturales en muy bajas concentraciones, pero también muy variable. Algunos valores, en $\mu\text{g/l}$ encontrados en distintos tipos de aguas y diferentes partes del mundo, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de agua en distintos lugares
Fuente: Mandal y Suzuki, 2002; Fernandez Turiel et al., 2005

Lugar	Tipo de agua	Concentración ($\mu\text{g/l}$)*
En el mundo	Subterránea	Normalmente < 10 (existen valores puntuales naturales > 50.000) **
Calcuta, India	c/influencia de Planta de pesticidas	50-23.800
Bangladesh	Agua de pozo	<10 - > 1000
China	Agua de pozo	0,03-1,41
En la tierra	Agua de mar	1-8
Cordoba (Argentina)	Agua subterránea	100-3800

* Mandal y Suzuki, 2002; **Fernández Turiel et al., 2005.

La región afectada en la Republica Argentina, es una de las más extensas del mundo, y comprende las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Chaco, Tucumán, Catamarca, Salta, Jujuy, San Juan, Mendoza, La Rioja, Formosa y Chubut, entre otras. El rango de concentración hallado en la literatura va desde poco menos de $1 \mu\text{g/l}$ a $14000 \mu\text{g/l}$ (Nicolli *et al.*, 1989, 1997; Pinedo & Zigarán, 1998; Cabrera *et al.*, 2001; Smedley & Kinniburgh, 2002; Farías *et al.*, 2003; González *et al.*, 2003; Pérez-Carrera & Fernández-Cirelli, 2008; Bundschuh *et al.*, 2008; Bhattacharya *et al.*, 2006).

En aguas superficiales los niveles de As informados por distintos autores son, en general, menores que los reportados en agua subterránea. En ríos y lagos, el valor promedio de concentración de As informado en la literatura en general es inferior a $0,8 \mu\text{g/l}$, aunque puede variar dependiendo de factores como: recarga (superficial y subterránea), drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales (Smedley & Kinniburgh, 2002). En la Cuenca del Plata (ríos Uruguay, Iguazú, Paraná y de la Plata) la concentración de As informada está entre 10 y $17 \mu\text{g/l}$ (INA, 2000). Las concentraciones elevadas de As en agua de ríos son poco frecuentes y en general se restringen a algunas cuencas endorreicas.

En Argentina, el principal problema de salud pública, producido por la ingesta de dosis elevadas de As durante largos períodos de tiempo, es el Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE).

El HACRE está asociado a varios efectos crónicos, entre ellos alteraciones de la piel tales como melanosis, queratosis y cáncer de piel; entre otros efectos del arsénico sobre la salud humana también se ha descrito su relación con la aparición de cáncer de vejiga, riñón y pulmón; patologías vasculares de las extremidades inferiores, diabetes, hipertensión arterial y trastornos reproductivos (UN, 2001). El tiempo que tarda en manifestarse el HACRE es variable: la sensibilidad de los individuos está relacionada con el estado de salud de la persona, su situación nutricional, factores genéticos, insolación, ingesta diaria, la concentración de arsénico en el agua de consumo, el tiempo de exposición (Trelles *et al.*, 1970; Biagini *et al.*, 1995) y otros múltiples factores. Generalmente transcurren varios años hasta la aparición de los signos clínicos.

El **flúor (F)** que ingerimos procede de la dieta, estando presentes en las aguas de bebida y también en los alimentos en pequeñas cantidades. El flúor puede catalogarse como un elemento esencial, desde el punto de vista de la nutrición humana, ya que es un oligoelemento imprescindible para la formación de huesos y dientes; pero su exceso ocasiona desde lo que aparenta manifestaciones estéticas (dientes “manchados”) hasta serios problemas en la salud: fluorosis ósea a invalidante.

La toxicidad aguda se produce por consumo accidental, la cual puede llevar al individuo a la muerte. Las intoxicaciones crónicas, provocadas por la absorción repetida de pequeñas dosis de derivados fluorados, se conocen con el nombre de fluorosis y se refieren en general al consumo de aguas relativamente ricas en flúor.

Los fluoruros están normalmente presentes en las aguas naturales, en especial subterráneas en las que son comunes contenidos del orden de **1,5 mg/l** o más.

Es frecuente caracterizar grandes zonas territoriales en que las aguas subterráneas pueden aparecer con cantidades relativamente elevadas de flúor. Éstas, que generalmente son explotadas para satisfacer las necesidades para el consumo humano, presentan el enorme riesgo que al ser ingeridas en forma continua y por largos períodos, resultan perjudiciales para la salud (Piñeda *et al.*, 1998). En Argentina, la mayor parte del agua extraída del subsuelo proviene de sedimentos finos de origen eólico, producto de la orogenia andina, ricos en vidrios volcánicos y responsables de los elevados contenidos en arsénico y flúor entre otros elementos. De hecho, en Argentina, hay una amplia franja poblacional susceptible a enfermedades de este origen hídrico.

Los excesos de F deben abatirse con apropiados sistemas de tratamiento, mientras que deben agregarse sales de flúor cuando el agua de suministro tiene naturalmente bajos tenores. Las concentraciones recomendables son variables en función de las temperaturas mínimas medias, medias y máximas medias anuales del lugar.

El **selenio (Se)** es un micronutriente esencial de gran importancia para los seres humanos, sobresaliendo su potente acción antioxidante y su capacidad para regular el mecanismo de la glándula tiroidea. Las fuentes principales de Se son los alimentos y en algunos casos el agua. Las deficiencias en la ingestión de Se pueden ocasionar diversos problemas, principalmente cardíacos y musculares. La exposición prolongada a dosis altas de Se (mayor de 900 (ig/d), puede producir

selenosis, cuyos síntomas principales son caída del cabello, fragilidad de las uñas, olor gárico del aliento, elevada prevalencia de caries y problemas neurológicos (Hurtado et al., 2007).

Comparación de múltiples poblaciones

La comparación de diversos conjuntos de resultados es habitual en los laboratorios analíticos. Así, por ejemplo, puede interesar comparar diversos métodos de análisis con diferentes características, diversos analistas entre sí, o una serie de laboratorios que analizan una misma muestra con el mismo método (ensayos colaborativos). También sería el caso cuando queremos analizar una muestra que ha estado sometida a diferentes tratamientos o ha estado almacenada en diferentes condiciones. En todos estos ejemplos hay dos posibles fuentes de variación: una es el error aleatorio en la medida y la otra es lo que se denomina factor controlado (tipo de método, diferentes condiciones, analista o laboratorio, ...). Una de las herramientas estadísticas más utilizadas que permite la separación de las diversas fuentes de variación es el análisis de la varianza (ANOVA, del inglés Analysis of Variance) (Massart, 1997).

El ANOVA también puede utilizarse en situaciones donde ambas fuentes de variación son aleatorias. Un ejemplo sería el análisis de algún compuesto de un vino almacenado en un depósito. Supongamos que las muestras se toman aleatoriamente de diferentes partes del depósito y se realizan diversos análisis replicados. Aparte de la variación natural en la medida tendremos una variación en la composición del vino de las diferentes partes del depósito.

Cuando tengamos un factor, controlado o aleatorio, aparte del error propio de la medida, hablaremos del ANOVA de un factor. En el caso de que estuviésemos desarrollando un nuevo método colorimétrico y quisiéramos investigar la influencia de diversos factores independientes sobre la absorbancia, tales como la concentración de reactivo A y la temperatura a la que tiene lugar la reacción, entonces hablaríamos de un ANOVA de dos factores.

En los casos donde tenemos dos o más factores que influyen, se realizan los experimentos para todas las combinaciones de los factores estudiados, seguido del ANOVA. Se puede deducir entonces si cada uno de los factores o una interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado. Para utilizar el ANOVA de forma satisfactoria deben cumplirse tres tipos de hipótesis, aunque se aceptan ligeras desviaciones de las condiciones ideales:

1. Cada conjunto de datos debe ser independiente del resto.
2. Los resultados obtenidos para cada conjunto deben seguir una distribución normal.
3. Las varianzas de cada conjunto de datos no deben diferir de forma significativa.

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:

1. Correlacionar el As entre la determinación realizada por laboratorios de APA-Chaco y DiOSSE-Santiago del Estero (SDDC), con el Laboratorio de Química de la UNNE (EAA - GH)
2. Encontrar una constante de correlación entre estas dos metodologías.
3. Correlacionar el As con los otros elementos como ser: Fluor y Selenio.

MATERIALES Y METODOS

Este trabajo se desarrolla como parte de los estudios básicos para la adecuación de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de agua, en el marco de un proyecto de “hidroarsenicismo y saneamiento básico” de alcance federal, que en su momento se impulsara desde la Secretaría de Políticas Sanitarias, Regulación e Institutos y de la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación en conjunto con el Consejo Hídrico Federal-COHIFE, que actualmente ha empezado a instrumentarse por parte de algunas provincias.

El área comprendida por este estudio corresponde a las Provincias de Chaco y Santiago del Estero, que se encuentra indicada en la Figura 1 (Chaco se encuentra sombreado en color rosa y Santiago del Estero sombreado en celeste). Las muestras se recolectaron en envases plásticos, refrigerándolas a 4°C. Para la determinación de arsénico, las muestras fueron acidificadas con HNO₃. En todos los casos, se midió in situ, la temperatura y el pH, con un pHmetro de mano y la conductividad específica con un conductímetro de mano. Las muestras se realizaron por duplicado y se enviaron al Laboratorio de Química de la UNNE y a los laboratorios de APA-Chaco o DiOSSE-Santiago del Estero (en estos casos, las muestras correspondientes a cada territorio).

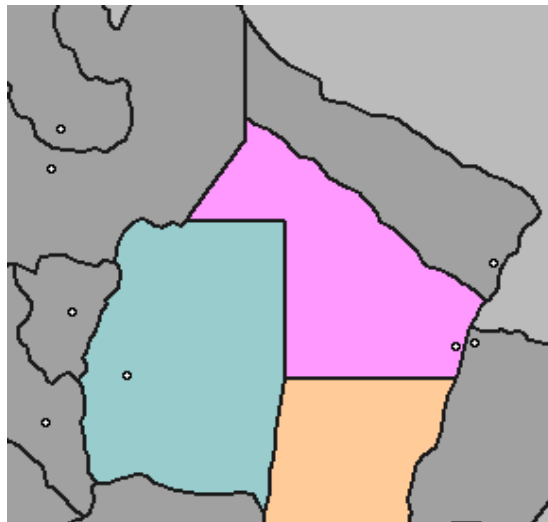


Figura 1. Ubicación de las provincias donde se realizaron los muestreos - Chaco y Santiago del Estero

Extraído de: Extraído de: Academia de Ciencias Luventicus

En el Laboratorio de la UNNE se determinó Arsénico y Selenio por Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros, según metodología estandarizada (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater). Las determinaciones se realizaron por duplicado con un error relativo menor al 1%.

Para la cuantificación de arsénico y selenio en aguas, nos apoyamos en la espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruros, ya que, Esta técnica de atomización se basa en la propiedad de elementos como As y Se, de formar hidruros volátiles por reacción del metal con el agente reductor borohidruro de sodio, NaBH₄, el cual lo convierte en hidruro gaseoso que es transportado por una corriente de gas inerte hacia el mechero o una celda calentada eléctricamente donde se descompone, liberando el analito de interés. Aquí, el haz de luz atraviesa los átomos y la disminución en su intensidad es función directa de la población del analito en la muestra. Esta técnica de atomización produce 500 - 1 000 veces más sensibilidad que la clásica técnica de llama (APHA, 1993).

En los laboratorios de APA-Chaco o DiOSSE-Santiago del Estero se determinó Arsénico por el método de Espectrofotometría UV-visible con dietilditiocarbamato de plata -SDDC- y Fluor por el método de 4500 FD SFADNS.

RESULTADOS

En la **Tabla 2** se pueden observar los valores promedio, máximos y mínimos de los distintos analizados por cada uno de los laboratorios en cuestión.

Tabla 2. Valores Promedios, Máximos y Mínimos de As, F y Se en los Laboratorios de la UNNE, APA y DiOSSE

Analito	Laboratorio	Promedio	Máximo	Mínimo
ARSÉNICO As (ug/l)	APA	28,1	250,0	2,0
ARSÉNICO As (ug/l)	UNNE	24,84	97,6	2,0
ARSÉNICO As (ug/l)	DiOSSE	28,47	98,0	5,0
FLUOR F (ug/l)	APA	354,44	2180,0	0,0
FLUOR F (ug/l)	DiOSSE	1483,84	6020,0	61,0
SELENIO Se (ug/l)	UNNE	99,08	954,0	2,2

Aplicación de ANOVA para la Determinación de As entre UNNE y APA-Chaco o

DiOSSE-Santiago del Estero

En el **Figura 2** y **Figura 3**, se represento en un grafico de dispersión el contenido de As determinado por EAA – GH contra el contenido de As determinado por SDDC en los laboratorios de APA-Chaco y DiOSSE-Santiago del Estero, respectivamente.

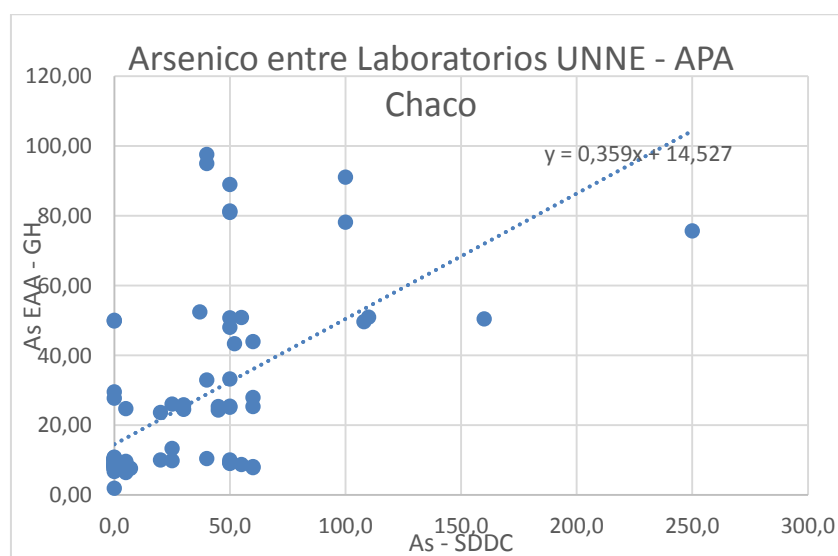


Figura 2. Grafico de dispersión entre el Laboratorio de Química de la UNNE y el Laboratorio de APA-Chaco

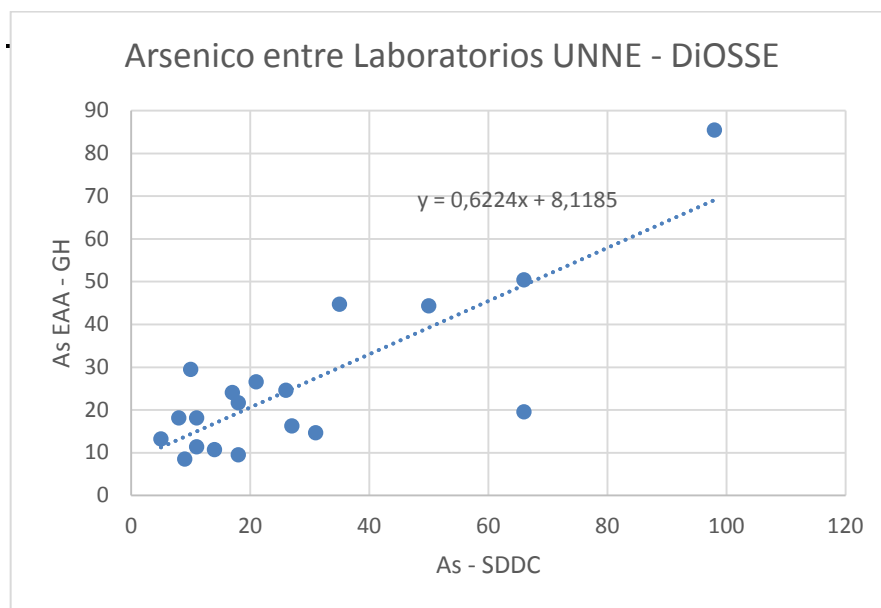


Figura 3. Grafico de dispersión entre el Laboratorio de Química de la UNNE y el Laboratorio de DiOSSE- Santiago del Estero

Se realizó el análisis estadístico a través un ANOVA SIMPLE (con un $\alpha = 0,05$) de ambas metodologías para la determinación de As (EAA – GH y SDDC) entre los laboratorios. De esta análisis surgen la **Tabla 3** y la **Tabla 4**, con los resultados del Análisis de Varianza.

El resultado del ANOVA (Análisis de varianza) indica el valor estadístico de la F. En este caso el valor de la F entre UNNE y APA-Chaco es 0,4597. Para saber si estos resultados son significativos (o sea, si la probabilidad P tiene un valor menor a 0,05), el valor de la F calculado necesita ser al menos 3,897 (o sea, el valor crítico de la F). Entonces, como el valor de "F" calculado es de 0,4597, es menor que el valor crítico de la F (3,897), se evidencian que no existen diferencias significativas.

De igual manera, si se analiza el valor de F entre UNNE y DiOSSE-Santiago del Estero, se aprecia que el F calculado (0,1352) es menor que el valor de F crítico (4,1131), por lo que tampoco no existen diferencias significativas.

De este análisis se refleja que no existe una diferencia estadísticamente significativa de los resultados obtenidos por los laboratorios empleando las distintas metodologías.

Tabla 3. Análisis de Varianza entre el Laboratorio de Química de la UNNE y el Laboratorio de APA-Chaco

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Columna 1	85	2388	28,09411765	1642,919608
Columna 2	85	2092,1	24,61294118	597,5216162

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	515,0400588	1	515,0400588	0,459766633	0,498665894	3,897407169
Dentro de los grupos	188197,0628	168	1120,220612			
Total	188712,1029	169				

Tabla 4. Análisis de Varianza entre el Laboratorio de Química de la UNNE y el Laboratorio de DiOSSE-Santiago del Estero

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	19	541	28,4736842	616,040936
Columna 2	19	490,98	25,8410526	357,340232

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	65,8421158	1	65,8421158	0,13528537	0,7151675	4,11316522
Dentro de los grupos	17520,861	36	486,690584			
Total	17586,7031	37				

Aplicación de ANOVA para la Determinación de As en la UNNE y para la Determinación de F en APA-Chaco o DiOSSE-Santiago del Estero

Se realizó el análisis estadístico a través un ANOVA DOBLE (con un $\alpha = 0,05$) de la determinación de As por la metodología EAA – GH en la UNNE y la determinación de F por la metodología 4500 FD SFADNS en los laboratorios de APA-Chaco y DiOSSE-Santiago del Estero. De esta análisis surgen la **Tabla 5**, con los resultados del Análisis de Varianza.

El valor de F calculado es menor que el valor crítico, por lo cual se evidencia que no existen diferencias significativas.

De este análisis se refleja que no existe una diferencia estadísticamente significativa de los resultados obtenidos por los laboratorios empleando las distintas metodologías. Sin embargo, no se ha podido establecer una correlación entre el As y el F.

Tabla 5. Análisis de Varianza entre la determinación de As del Laboratorio de Química de la UNNE y la determinación de F del Laboratorio de APA-Chaco y Laboratorio de DiOSSE-Santiago del Estero

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Filas	24048239,4	84	286288,565	0,99444239	0,5101573	1,43472934
Columnas	1124779,28	1	1124779,28	3,9069957	0,05136657	3,95456826
Error	24182637,2	84	287888,538			
Total	49355655,9	169				

Aplicación de ANOVA para la Determinación de As en la UNNE y para la Determinación de Se en la UNNE

Se realizó el análisis estadístico a través un ANOVA DOBLE (con un $\alpha = 0,05$) de la determinación de As por la metodología EAA – GH en la UNNE y la determinación de Se por la metodología EAA – GH en la UNNE. De esta análisis surgen la **Tabla 6**, con los resultados del Análisis de Varianza.

El valor de F calculado es mayor que el valor crítico, por lo cual se evidencia que existen diferencias significativas.

De este análisis se refleja que existe una diferencia estadísticamente significativa de los resultados obtenidos. Al igual que en el caso del F, no se ha podido establecer una correlación con los datos obtenidos.

Tabla 6. Análisis de Varianza entre As y Se en el Laboratorio de Química de la UNNE

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Filas	1405795,63	84	16735,6623	0,93675857	0,61732476	1,43472934
Columnas	235700,156	1	235700,156	13,1930328	0,00048246	3,95456826
Error	1500702,18	84	17865,5022			
Total	3142197,97	169				

CONCLUSIONES

Se aplicó la metodología ANOVA a los resultados de las muestras analizadas en los diferentes laboratorios y con distintas metodologías. Si bien existen variaciones en el contenido de As entre ambas metodologías para las distintas muestras analizadas, del análisis estadístico realizado comparando las determinaciones entre el *Laboratorio de Química de la UNNE* y los *laboratorios de APA-Chaco* o *DiOSSE-Santiago del Estero*, surge que no hay variación estadísticamente significativa en los resultados obtenidos.

Además, de las determinaciones de Arsénico se puede apreciar que los valores promedios de este analito para los tres laboratorios se encontró en un valor medio de 25 µg/l, con valores entre 2 y 250 µg/l.

Con respecto a la relación entre el As y los otros elementos, como son F y Se, en el caso del F se evidencio que no existen diferencias significativas entre, mientras que en el Se si se detectaron que existían diferencias estadísticamente significativas. De igual manera, con los datos disponibles no se puede establecer una correlación que permita asociar el F o el Se con As.

BIBLIOGRAFIA

- APHA (American Public Health Association). 1993.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 ed. USA: 3-10 a 3-11, 3-34 a 3-39, 3-89 y 3-91, métodos 3030 F, 3114 B y C y 3500-Se A, 874 p; Washington DC
- Bhattacharya P, Claesson M, Bundschuh J, Sracek O, Fagerberg J, Jacks G, Martín R, Storniolo A & Thir JM. 2006.** Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of the Total Environment*, 358: 97– 120
- Biagini R, Salvador M, Queiro R, Torres Soruco C, Biagini M & Diez Barrantes A. 1995.** HACRE, casos diagnosticados en el período 1972/1993. *Archivo Argentino de Dermatología*, 45: 47-52
- Boyle D, Turner R & Hall G. 1998.** Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environmental Geochemistry and Health*, 20: 199-212
- Bundschuh J, Nicolli H, Blanco M del C, Blarasin M, Farías S Cumbal L, Pérez Carrera A, Fernández Cirelli A, Cornejo L, Guerequiz R, Garcia ME, Quintanilla J, Deschamps, E, Viola Z & Castro de Esparza ML.**

2008. Distribución de arsénico en la región Sudamericana. Cap 7: 137-185 En: Bundschuh J, Pérez Carrera A & Litter M (eds) Distribución de arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana. Publicación CYTED: 230 p
- Cabrera A, Blarasin M & Villalba G. 2001.** Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Argentine pampean plain. *Journal of Environmental Hydrology*, 9: 6-12
- Fariás SS, Casa V, Vázquez C, Ferpozzi L, Pucci G & 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
- González D, Ferrúa N, Cid J, Sansone G & Jiménez I. 2003.** Arsénico en aguas de San Luis (Argentina). Uso de un equipo alternativo Al De Gutzeit modificado. *Acta Toxicológica Argentina*, 11 (1): 3-6
- Gummow B, Botha C, Noordhuizen J & Heesterbeek J. 2005.** The public health implications of farming cattle in areas with high background concentrations of vanadium. *Preventive Veterinary Medicine*, 72: 281-290
- Hurtado R, Gardea J, Hurtado R. 2007.** Evaluación de la exposición a selenio en Los Altos de Jalisco, México. *Revista Salud Pública de México*.; 49(4):312-315.
- INA (Instituto Nacional del Agua y el Ambiente). 2000.** Reporte de datos de calidad de agua. Comité Intergubernamental Coordinador de los países de la Cuenca del Plata. Buenos Aires, Argentina Disponible en: <http://www.pnuma.org/agua-miaac>
- Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002.** Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201-235.
- Massart, Vandeginste, Buydens, De Jong, Lewi, Smeyers-Verbeke. 1997.** "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A", Elsevier, Amsterdam.
- Nicolli H, Suriano J, Gomez Peral M, Ferpozzi L & Baleani O. 1989.** Groundwater Contamination with Arsenic and other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geology Water Science*, 14 (1): 3-16
- Nicolli H, Smedley P & Tulio J. 1997.** Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As, Se y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa. *Actas Congreso Internacional de Aguas*, Buenos Aires, Argentina, III:40
- Pérez Carrera A, Moscuza C & Fernández Cirelli A. 2008.** Transfer of arsenic from contaminated dairy cattle drinking water to milk (Córdoba, Argentina). P 419-424 En: Bundschuh J, Armienta MA, Bhattacharya P, Matschullat J & Mukherjee AB (eds.) *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. Arsenic in the environment*. Taylor & Francis/Balkema. Leiden, The Netherlands: 782 p
- Pinedo M & Zigarán A. 1998.** Hidroarsenicismo en la Provincia de Córdoba, Actualización del mapa de Riesgo e Incidencia. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Lima, Perú. www.bvsde.paho.org/bvsaidis/impactos/peru/argsam024.pdf
- Piñeda, H. ; Reartes, N.; Sereno S.; Frangie, S.; Bologna C.y Sereno L. 1998.** Eliminación de fluoruros utilizando hidroxapatita. *Actas Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*.
- Smedley P & Kinniburgh D. 2002.** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1985.** *The continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, London.
- Trelles R, Larghi A & Páez J. 1970.** El problema sanitario de las aguas destinadas a la bebida humana con contenidos elevados de arsénico, vanadio y flúor. Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Instituto de Ingeniería Sanitaria, publicación N°4: 96 p
- UN (United Nations). 2001.** *Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water*. UN, Geneva: 390 p