



UNIVERSIDAD DE SONORA

UNIDAD REGIONAL NORTE

DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS Y
AGROPECUARIAS**

TESIS

**Comparación de dos métodos para la determinación
de arsénico en agua de los pozos de la costa agrícola de
Caborca, Sonora.**

Que para obtener el título de

QUIMICO BIOLOGO

Especialidad en Análisis Clínico

Presenta:

Vanessa Ortiz Cruz

H. Caborca, Sonora.

Julio del 2009

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIA.

En memoria de mi padre Alberto Ortiz, quien ya no está conmigo, pero siempre fue, es y será mi mayor motivación para lograr mis metas.

AGRADECIMIENTOS.

A Dios por darme la dicha de vivir y poder culminar mis estudios.

A mi madre, quien todo momento está conmigo y que me ha dado tanto, no tengo como agradecerle su entrega incondicional.

A mi esposo Javier quien al final del camino y en la culminación de mis estudios, estuvo conmigo en todo momento incondicionalmente solo puedo decir Gracias Mi Amor por todo tu amor y comprensión, te amo.

A mi hija Valeria por darme toda la alegría y la fuerza para seguir adelante en este largo camino.

A mis hermanos y hermanas, que estuvieron conmigo en todo momento.

A la familia Soto Hernández y a la familia Ortiz Espinoza por abrirme las puertas de su hogar muchas gracias

AGRADECIMIENTOS.

Me es imposible describir el agradecimiento que siento por mis asesores:

Mi director de tesis Q.F.B. Eligio Espinoza Ojeda, por su incansable paciencia y entrega en este proyecto, por aguantarme tanto tiempo y por su comprensión.

Mi asesor de tesis cDr. Juan Antonio Noriega, por su gran ayuda y accesibilidad en la elaboración de este trabajo y por compartir sus conocimientos conmigo.

Mi asesor Q.A. Axel Francisco Moraga por su participación y buenas observaciones.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	i
CONTENIDO.....	ii
LISTA DE TABLAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	vi
1.INTRODUCCIÓN.....	1
2.OBJETIVOS.....	3
3.ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	4
3.1 Generalidades sobre arsénico	4
3.1.1 Uso histórico del arsénico.....	4
3.1.2 Aspectos químicos del arsénico.....	6
3.2 Metabolismo y eliminación de arsénico en el organismo.....	7
3.3 Toxicidad y efectos en la salud del arsénico.....	10
3.3.1 Etiología de las intoxicaciones arsenicales.....	10
3.3.2 Tipos de intoxicaciones.....	11
3.3.3. Carcinogenicidad.....	13
3.4 Indicadores biológicos de arsénico.....	14
3.4.1 Orina.....	14
3.4.2 Sangre	15
3.4.3 Pelo y uñas.....	15
3.5 Arsénico en el agua.....	16
3.6 Principales áreas en el mundo contaminadas con arsénico.....	16
3.7 Contaminación de arsénico en México.....	18
3.7.1 Normatividad.....	18
3.8 Métodos para remoción de arsénico en el agua.....	21
3.9 Métodos analíticos para cuantificar arsénico.....	24

CONTENIDO (continuación)	Página
3.9.1 Espectrofotometría de absorción atómica acoplado a generador de hidruros.....	25
3.9.2 Espectrofotometría de emisión atómica con horno de grafito.....	27
3.9.3 Voltametría.....	27
3.9.4 Espectrometría de emisión atómica con formación de plasma acoplado inductivamente.....	28
3.9.5 Métodos de campo.....	29
3.9.6 Arsenómetro WagTech 10500.....	30
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
4.1. Equipo.....	31
4.2. Materiales.....	31
4.3. Reactivos.....	31
4.4. Definición del área de estudio.....	32
4.5. Preparativos de muestreo.....	32
4.6. Análisis con el APW.....	33
4.6.1. Preparación de la solución estándar de arsénico.....	33
4.6.2. Preparación de la muestra y lectura en el APW.....	33
4.6.3. Análisis con ICP-GH.....	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	37
5.1. Análisis de resultados.....	37
5.2. Análisis de exactitud.....	42
5.3. Análisis de la precisión.....	44
5.4. Análisis de regresión lineal.....	44
5.5. Histograma.....	47
6. CONCLUSIONES.....	52
7. BIBLIOGRAFÍA.....	53

1. INTRODUCCIÓN.

El arsénico (As) es un elemento tóxico que aparece de manera natural y ubicua en el medio ambiente, en forma de diferentes compuestos inorgánicos y orgánicos, tanto en estado sólido como líquido y gaseoso. Aunque en algunas zonas geográficas la concentración puede ser más alta, su contenido medio en la corteza terrestre es de 5 gramos por tonelada, apareciendo normalmente combinado con algunos elementos (cobre, plomo, azufre, níquel, hierro, cobalto y zinc.).¹

La toxicidad de un compuesto con arsénico para los humanos depende en gran medida de su forma química, diferenciándose dos grupos de compuestos: inorgánicos y orgánicos. Los inorgánicos son los más tóxicos y aparecen sobre todo en aguas (su principal vía de transporte en el ambiente), donde se encuentran principalmente en forma de pentóxido de arsénico (As_2O_5) o trióxido de arsénico (As_2O_3). Aparece naturalmente en la corteza terrestre a bajas concentraciones, puede aparecer como derivado de contaminaciones industriales, uso de plaguicidas o deposición atmosférica.²

Los compuestos orgánicos, mucho menos tóxicos que los inorgánicos, se encuentran sobretodo en alimentos y suponen la principal vía de exposición de la población al arsénico. Sin embargo, la exposición al arsénico inorgánico por la ingesta es pequeña, salvo en regiones donde el arsénico inorgánico produce contaminación de aguas de bebida, pudiendo originar envenenamientos crónicos.¹ El arsénico inorgánico fue una de las primeras sustancias químicas consideradas carcinógena, habiéndose confirmado que su inhalación produce cáncer de pulmón y su ingestión cáncer de piel en humanos. Uno de los principales problemas en la

actualidad es la gran cantidad de arsénico presente en el agua, donde es más fácil su movilización.²

Debido a la gran toxicidad de este elemento es importante su determinación y cuantificación, para lo cual se cuenta con diferentes métodos. El método más exacto para cuantificar arsénico es el de espectrofotometría de absorción atómica, que es el método oficial en la normatividad de todos los países.

Aunque existen múltiples métodos de campo que incluyen instrumentos portátiles para dicha cuantificación no son aceptados, y su ventaja radica en los bajos costos por prueba y la comodidad de realizar el análisis bajo condiciones de campo. En este trabajo, se hace una revisión bibliográfica y un estudio estadístico comparativo del método de espectrofotometría de emisión atómica (ICP-HG), con el arsenómetro portátil WagTech 10500 que es uno de los más usuales.

Debido al antecedente de que ya se han detectado concentraciones de arsénico en diversas partes de Sonora, por ejemplo, Hermosillo, Magdalena y H. Caborca, en este trabajo se eligió la región agrícola de Caborca, Sonora. En esta región el abatimiento de los mantos acuíferos ha obligado a profundizar más los pozos, aumentando así la posibilidad de extraer arsénico.

2. OBJETIVOS.

- Comparar el método de espectrofotometría de emisión atómica (ICP-HG) con el arsenómetro portátil WagTech 10500 para la cuantificación de arsénico en agua de diferentes pozos de la Costa Agrícola de Caborca.
- Determinar la concentración de arsénico en 84 pozos de la Costa Agrícola de Caborca, Sonora elegidos aleatoriamente.

3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

3.1.- Generalidades sobre Arsénico.

El arsénico es un elemento encontrado en la atmósfera, suelo, rocas, aguas naturales y organismos. Es movilizado en el medio ambiente a través de una combinación de procesos naturales tales como reacciones ambientales, actividad biológica y emisiones volcánicas, así como a través de un amplio rango de actividades antropogénicas. La problemática del arsénico es el resultado de su fácil movilización bajo condiciones naturales, pero el hombre ha tenido un importante impacto a través de la actividad minera, uso de combustibles fósiles, el uso de pesticidas orgánicos, herbicidas y desecantes agrícolas, así como el uso de arsénico como un aditivo de alimentos para ganado y aves de corral.²

Es este metaloide motivo de múltiples investigaciones, pues es agente causal de variados cuadros de intoxicación, especialmente de intoxicación crónica. Cada día se encuentran más relaciones que lo implican como un contaminante extremadamente nocivo para la salud y el medio ambiente, por lo que es necesario conocer su historia y propiedades.

3.1.1. Uso histórico del Arsénico.

A lo largo de la historia el uso del arsénico y sus compuestos ha estado ligado a las actividades humanas. El As es conocido popularmente desde la antigüedad por su uso criminal. Con esta finalidad se usaba principalmente el anhídrido arsenioso, ya que carece de sabor y olor y se mezcla fácilmente con los líquidos, bebidas o alimentos sin que la víctima se apercibiese del mismo. Así vemos como en Roma se utilizó con bastante frecuencia y bajo sus efectos murieron varios emperadores entre los que

destaca Augusto.³ También se ha debatido mucho sobre el envenenamiento crónico de Napoleón, no obstante, científicos franceses han publicado recientemente un estudio en el que demuestran que las altas concentraciones de As detectadas en los cabellos de Napoleón no se deberían a una ingesta, sino probablemente, a la utilización de este elemento químico para el cuidado capilar. Es a partir de 1836, y gracias a Marsh cuando se logra la determinación de As, incluso largo tiempo después del fallecimiento, lo que llevó a una reducción del número de envenenamientos criminales.³

El uso medicinal del arsénico data del año 400 A.C. cuando fue prescrito por Hipócrates, quien lo utilizaba en forma de pomada para tratar úlceras cutáneas. Durante la primera guerra mundial se produjo el gas lewisita (clorovinildicloroarsina), que es un vesicante, irritante local y tóxico sistémico. En la actualidad su uso con fines militares está prohibido. Sus sales orgánicas se utilizaron como tónico, para el control de procesos febriles y como sedante unido a mezclas bromuradas. Hutchinson lo utilizó como antianémico. Se utilizó contra el paludismo, enfermedad de Hodkin y los dermatólogos lo usaron en psoriasis, liquen, eczemas y lupus eritematoso. En su época fue el más útil remedio contra la sífilis ya que atraviesa la barrera hematoencefálica. El arseniato de sodio (atoxol) se utilizó contra la tripanosomiasis. El arsénico inorgánico trivalente en forma de arsenito de potasio (K_3AsO_3) o licor de Fowler, fue utilizado durante décadas en el tratamiento de la psoriasis y como tónico.³ En 1960 fue introducido a la clínica como amebicida. Actualmente se han reconsiderado el uso de trióxido de arsénico en combinación con ácido retinoico para tratar la leucemia promielocítica aguda refractaria.⁴ Aún en este tiempo forma parte de la medicina tradicional china y todavía se encuentran remedios en uso en Extremo Oriente y Asia Central.

3.1.2. Aspectos químicos del arsénico.

El arsénico es un metaloide del grupo V A de la Tabla Periódica, con número atómico 15 y peso atómico de 30.974. Tiene propiedades químicas que le permiten formar compuestos con varios metales, y unirse covalentemente con el carbono, hidrogeno, oxígeno y azufre. Puede presentarse en valencias +5, +3, 0 y -3. Los estados de oxidación y los orbitales electrónicos son similares entre el arsénico y el fósforo pues tienen un último orbital idéntico 3s-3p para el fósforo y 4s-4p para el arsénico. La afinidad electrónica de ambos presenta una notable relación: para una misma configuración del último orbital, el arsénico tiene mayor afinidad electrónica que el fósforo.⁵

Los minerales más abundantes en los que se encuentra arsénico en la naturaleza son: cobaltina o esmaltina (CoAsS), arsenopirita (FeAs_2), mispiquel (FeAs), rejalgar o sulfuro rojo (As_2S_2), y oropimente o sulfuro amarillo. Otros compuestos arsenicales inorgánicos de importancia son: con valencia -3 la arsina, con valencia +3 el óxido de arsénico o anhídrido arsenioso (As_2O_3), arsenito de cobre o verde de Scheele [$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$] y el cloruro de arsénico (AsCl_3). Dentro de los compuestos que se forman con arsénico actuando con valencia +5 destacan: anhídrido arsénico u óxido de arsénico V (As_2O_5). El arseniato de plomo $\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$ y el arseniato de calcio [$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)$]. Los arsenicales orgánicos más comunes son el compuesto aromático salvarsán ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$), el ácido arsanílico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{-AsNO}_3$), los derivados alifáticos trimetilarsina [$\text{As}(\text{CH}_3)_3$] y el ácido dimetilarsínico [$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$].⁶

3.2. Metabolismo y Eliminación de Arsénico en el Organismo.

Una vez que ingresa el arsénico por vía digestiva, inhalada o cutánea, permanece brevemente en la sangre para distribuirse mayormente en hígado, riñones y tracto digestivo, pero una porción del arsénico es eliminado por la orina en forma inorgánica.⁷ Se considera que la principal respuesta defensiva del organismo es inactivarlo mediante mecanismos de metilación.

3.2.1. Mecanismo de metilación del arsénico.

La metilación de arsénico en el organismo consta de dos etapas fundamentales:

- 1.- Reacciones de reducción para convertir el As^{+5} a As^{+3} .
- 2- Reacciones de metilación oxidativa que transforman el As^{+3} en un compuesto orgánico metilado.

La metilación del arsénico requiere una reducción de As^{+5} a As^{+3} , enseguida la adición del primer grupo metilo para obtener ácido monometil arsénico (MMA), esta es seguida por una segunda reducción de MMA^{+5} a MMA^{+3} previa a la segunda metilación en la que se obtiene ácido dimetil arsénico (DMA). Se propone a la s-adenosilmetionina como donador de los grupos metilo y el glutatión reducido (GSH) como principal agente reductor transformador de arsénico ⁸ (Figura 1). Entre los factores que pueden influir en la capacidad de metilación está la dosis de exposición, una dieta alta en metionina y proteínas y el probable polimorfismo genético unido al sexo y de las enzimas metilantes (metiltransferasa), pues se ha encontrado mayor inducción en mujeres. Cuando la capacidad de este mecanismo de destoxificación es rebasado se presentan efectos tóxicos.⁹ Se ha

encontrado un incremento significativo de la cantidad de MMA y una disminución de DMA que son excretados en la orina de individuos que han estado expuestos crónicamente a altas concentraciones de arsénico en agua de bebida, lo que se interpreta como un factor para adquirir mayor tolerancia al arsénico.¹⁰

Aunque se acepta que la metilación del arsénico inorgánico es un mecanismo de detoxificación, se ha observado que algunas especies orgánicas del arsénico presentan efectos tóxicos. Esto sucede con DMA, el cuál es un agente teratogénico en ratas, causa daño pulmonar, degeneración de la corteza renal y necrosis de los túbulos proximales. El DMA ocasiona ruptura del ADN probablemente por la formación de radicales peróxidos, así como por entrecruzamiento del ADN y proteínas. Estos datos sugieren que mediante el proceso de metilación, pueden formarse metabolitos reactivos capaces de afectar macromoléculas críticas, por lo cual es necesario realizar estudios específicos para establecer su toxicidad.⁸

Una vez metilado el arsénico es eliminado por orina en forma de DMA (50-70%), una parte se excreta sin metilar, y otra más queda asociada a proteínas. Mediante estudios de orina de hámster, el tiempo de residencia del tóxico es de 28.6 hrs para arsénico inorgánico, 7.4 hrs para MMA y 5.6 hrs para DMA.¹¹

La capacidad de detoxificación mediante metilación se sobrepasa cuando la dosis administrada es mayor de 0.05 µg/kg/día en forma de As⁺³ y sobreviene la intoxicación.¹²

3.3. Toxicidad y Efectos sobre la salud del Arsénico.

Las principales vías de ingreso al organismo en orden de importancia son la digestiva, la inhalatoria y la vía cutánea especialmente tratándose de cloruro de arsénico. Actualmente están completamente definidos sus efectos adversos a la salud y su incidencia alcanza ya cifras muy altas.¹³

La toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación y de la dosis suministrada, manifestándose como intoxicación aguda o intoxicación crónica. La forma más tóxica es la de arsenicales solubles pues la forma trivalente es más tóxica que la pentavalente. Tiene muchos órganos blanco, entre ellos la piel, tracto respiratorio, sistema cardiovascular, sistema inmune, aparato genitourinario, aparato reproductivo, aparato gastrointestinal y sistema nervioso. La dosis letal para seres humanos se ha establecido en 20 µg/kg.¹⁴

Se ha encontrado también que el arsénico en forma de arsenito afecta a los receptores de glucocorticoides bloqueando su actividad, esto incluye al mecanismo hormonal que regula la glucosa sanguínea, y por lo tanto puede ser factor que predisponga a diabetes.¹⁵

3.3.1.- Etiología de las intoxicaciones por arsénico.

Las intoxicaciones accidentales con arsénico se han producido con relativa frecuencia debiéndose generalmente a errores o equivocaciones, así vemos como se han descrito confusiones de insecticidas en polvo con harina o azúcar.

Las intoxicaciones alimentarias son consecuencia del consumo de alimentos y aguas contaminadas por este elemento. Muchos compuestos arsenicales son solubles en el agua. Las concentraciones más elevadas, aparte de las que se presentan en aguas de manantial de forma natural, se dan en las zonas de intensa actividad industrial. Fundamentalmente lo que aparece en el agua es As inorgánico, se han descrito zonas endémicas de arsenicismo hídrico en la India, Canadá, Alemania y Argentina. Las aguas de los Andes, Taiwán y África del Norte, etc, también son aguas muy ricas en este elemento. Los mariscos, también pueden contener componentes orgánicos de As, aunque es importante destacar que estos son menos tóxicos que los inorgánicos y se eliminan más fácilmente del organismo. A pesar de que la mayor fuente dietética de As la constituyen el pescado y la carne, no existe limitación para el contenido de As en pescados. También los vinos provenientes de cultivos tratados con insecticidas arsenicales contribuyen a la ingesta dietética de As.

Las intoxicaciones profesionales suelen darse en actividades laborales que utilizan productos arsenicales tales como colorantes, metalúrgica, fabricación de semiconductores y en los productos fitosanitarios. La principal fuente de exposición laboral a arsénico es la elaboración de plaguicidas, herbicidas y productos agrícolas.¹⁶

3.3.2. Tipos de Intoxicaciones.

Los efectos del arsénico pueden ser inmediatos si la dosis es alta o a largo plazo si la dosis es baja. Para este efecto la toxicidad del arsénico se estudia bajo diferentes formas.¹⁷

a. Intoxicación sobreaguda. Se produce por rápida absorción de una gran cantidad de producto, se manifiesta 1 hora tras la exposición como cuadro neurológico paralítico sin vómitos ni diarrea.¹⁸

b. Intoxicación aguda. Aparece como un cuadro gastrointestinal coleriforme, con vómitos, diarreas e intensos dolores abdominales, fiebre, insomnio, anemia, hepatomegalia, melanosis, alteraciones cardíacas. La pérdida de sensibilidad en el sistema nervioso periférico es el efecto neurológico más frecuente; aparece una a dos semanas después de exposiciones grandes, y consta de degeneración walleriana de axones, un estado reversible si se suspende la exposición. Los síntomas de la intoxicación aguda pueden aparecer en minutos o bien muchas horas después de la ingestión de entre 100 y 300 mg de As, aunque también es posible la inhalación de polvo de As o la absorción cutánea. Las manifestaciones clínicas difieren si es As o arsina. Los síntomas observados en la intoxicación aguda por arsina difieren de los expuestos anteriormente para el resto de los compuestos de As. Al carecer de efecto irritante no produce síntomas de forma inmediata y casi no se percibe olor alguno en la exposición salvo, en algunos casos, un olor a ajo en el ambiente. Tras 2-24 h aparece una hemólisis grave, cuyos síntomas tempranos son dolor de cabeza, debilidad, disnea, dolor abdominal, hemoglobinuria e ictericia. La oliguria y la insuficiencia renal pueden aparecer 1-3 días después de la intoxicación.¹⁸

c. Intoxicación subcrónica o por dosis repetidas. Se producen cuadros irritativos cutáneos eczematoideos con melanosis e hiperqueratosis, y mucosas con conjuntivitis, necrosis corneal y la típica perforación del tabique nasal. Aunque también se origina anemia y alteraciones hepáticas y cardiovasculares, con gangrena de extremidades, el cuadro más importante es la neuritis periférica. La lesión hepática característica de la exposición a plazo más largo, se manifiesta por sí misma al principio por ictericia, y puede progresar hacia cirrosis y ascitis. Los efectos tóxicos sobre las células del parénquima hepático generan aumento de las enzimas hepáticas de la sangre.

d. Intoxicación crónica. Produce efectos multisistémicos, tales como: fatiga, gastroenteritis, leucopenia, anemia, elevación de las transaminasas, hipertensión portal no cirrótica, neuropatía periférica sensoriomotora, insuficiencia vascular periférica, líneas de Mees-Aldrich, etc. Asimismo se han descrito alteraciones cutáneas 3-7 años después de comenzar una exposición (hipopigmentación e hiperpigmentación, hiperqueratosis, etc.) y cáncer de pulmón en quienes inhalan crónicamente As. Se han descrito otras neoplasias en la vejiga, el riñón y el hígado. La neuropatía periférica llega a ser progresiva y afectar neuronas tanto sensitivas como motoras; conduce a desmielinización de fibras nerviosas de axones largos, pero los efectos están relacionados con la dosis. Estas exposiciones crónicas que causan efectos más graduales e insidiosos, pueden ocurrir durante un periodo de años y ha sido difícil establecer relaciones entre dosis-respuesta.¹⁹

3.3.3. Carcinogenicidad.

Durante mucho tiempo al arsénico no se relacionó con cáncer, pero actualmente ya se clasifica como un agente carcinógeno por la Internacional Agency for Research on Cancer (IARC) en el grupo A desde 1987. La exposición a 0.05 mg/L en agua potable puede causar 31.33 casos de cáncer de piel por cada 1000 habitantes.²⁰

El arsénico no parece entrar directamente el ADN, sino que inhibe una o más de las enzimas que intervienen en su replicación y reparación. También se le considera involucrado como formador de radicales libres por su poder oxidante.¹²

La acción carcinógena del arsénico se deriva de que el organismo lo elimina mediante metilación. El ADN es metilado como una forma de control de su expresión, incluyendo a los oncogenes, y requiere a los

mismos donadores de grupo metilo que el arsénico. Ante la presencia del tóxico hay competencia por los donadores y el ADN es metilado ineficientemente presentándose un fallo en el gen regulador; se afecta el control del oncogen y provoca el desarrollo de tumores. De esta forma el arsénico pasa a ser carcinógeno indirecto pero de cualquier forma efectivo. Se ha establecido definitivamente que el arsénico no provoca mutaciones puntuales del ADN ni forma aductos con éste, pero si potencia la actividad mutagénica de otros compuestos químicos.

Se tiene información sobre efectos mutagénicos y teratogénicos, que se manifiesta por abortos espontáneos, muerte fetal y malformaciones. Además hay riesgo de vejez prematura, esterilidad y transmisión hereditaria de malformaciones.³ Los trabajadores expuestos por vía respiratoria tienen riesgo a cáncer de pulmón, vejiga, riñón e hígado.

3.4. Indicadores Biológicos de Arsénico.

Los mejores indicadores biológicos para la cuantificación de As en orden de importancia son orina, sangre, pelo y uñas.

3.4.1. Orina.

Para medir una exposición actual o reciente el mejor indicador que podemos usar es el arsénico urinario. El arsénico en la orina se puede separar en fracciones orgánicas e inorgánicas para ayudar a determinar la fuente de contacto y ayudar con la guía del tratamiento. Algunos autores relacionan la concentración de arsénico en orina con la excreción de creatinina en este caso se considera normal hasta 0.05 mg/g. Las concentraciones de arsénico en la sangre, orina y otros materiales biológicos se pueden medir por medio de incineración seca o húmeda,

seguido de una espectrometría de absorción atómica. Este último método es el preferido. En donde los niveles de arsénico urinario en individuos no expuestos son menores a 10 µg/L.²¹

3.4.2. Sangre.

Los niveles sanguíneos son muy variables y, por tanto, poco útiles en el seguimiento de la intoxicación. Aunque el As en sangre total es normalmente inferior a 30 µg/L, se eleva de forma precoz en la intoxicación aguda y desciende rápidamente hasta niveles normales a pesar de la persistencia de síntomas clínicos y de una excreción urinaria elevada.¹⁹ No obstante es importante para detectar un incremento de arsénico por exposición laboral, ya que un aumento de As en sangre indica exposición reciente a elevadas concentraciones del tóxico.²¹

3.4.3. Pelo y Uñas.

Para la valoración de exposiciones pasadas el mejor indicador es el As en el pelo, o incluso en las uñas, aunque la interpretación de los datos se podría complicar dándonos resultados erróneos debido a posibles contaminaciones externas de la muestra. En pelo los niveles normales son inferiores a 1 µg/L pueden persistir durante meses después de normalizarse los niveles en orina, por lo que pueden ser útiles para evaluar exposiciones pasadas. No obstante, la interpretación es difícil por la necesidad de distinguir el arsénico procedente de contaminación exógena.²¹

3.5. Arsénico en el Agua.

El arsénico se presenta en forma natural en rocas sedimentarias y rocas volcánicas, y en aguas geotermales. Se presenta en la naturaleza con mayor frecuencia como sulfuro de arsénico y arsenopirita, que se encuentran como impurezas en los depósitos mineros, o como arsenato y arsenito en las aguas superficiales y subterráneas.²²

El arsénico está presente en el agua por la disolución natural de minerales de depósitos geológicos, la descarga de los efluentes industriales y la sedimentación atmosférica. En aguas superficiales con alto contenido de oxígeno, la especie más común es el arsénico con estado de oxidación +5 (As^{+5}). Bajo condiciones de reducción generalmente en los sedimentos de los lagos o aguas subterráneas, predomina el arsénico con estado de oxidación +3 (As^{+3}), pero también puede existir el As^{+5} . Sin embargo, la conversión de As^{+3} a As^{+5} o viceversa es bastante lento. Los compuestos reducidos de As^{+3} pueden ser encontrados en medios oxidados y los compuestos oxidados de As^{+5} en medios reducidos. Los microbios, plantas y animales pueden convertir todos estos compuestos químicos de arsénico inorgánico en compuestos orgánicos (comprometiendo átomos de carbono e hidrógeno).²³

3.6. Principales áreas en el mundo contaminadas con arsénico.

Una gran cantidad de mantos acuíferos en muchas partes del mundo han sido identificados con problemas de concentraciones de arsénico superiores a $0.5 \mu\text{g/L}$.²⁴ Los casos más notables son: Bangladesh, Taiwán, Mongolia, Norte de China, Vietnam, Chile, Argentina, México y muchos lugares de Estados Unidos de Norteamérica, particularmente en la parte sur.

a. Bangladesh. La población de este país se calcula en 120 millones de habitantes. Es un país en pobreza extrema y por tanto carente de sistemas

de salud que puedan proporcionar datos reales pero se sabe que el área afectada que comprende 150,000 km², las concentraciones de arsénico alcanzan los 25 µg/L.²⁵

b. Taiwán. El área afectada comprende 4000 km² la concentración de arsénico varía de 0.1 a 18 µg/L. Las manifestaciones más abundantes son el síndrome del pie negro, cáncer y problemas hepáticos. Se encuentra mayoritariamente como As⁺³.²⁶

c. Mongolia. El área afectada es de aproximadamente 30,000 km² en la región de Ba Men y la llanura de Tümet-cuenca donde la concentración de arsénico es hasta 24 µg/L. El arsénico está mayoritariamente como As⁺³.²⁶

d. Norte de China. Las provincias afectadas son principalmente Xinjiang y la cuenca de Dzungaria y Shanxi abarcando un área de 38,000 km². Las concentraciones varían de 0.4 a 12 µg/L en pozos profundos y en pozos superficiales 0 a 0.68 µg/L. Las concentraciones más altas de arsénico se asocian a aguas artesianas obtenidas en sondeos profundos (0.4-7.5 µg/L) en contraste con los pozos superficiales donde se han obtenido valores <0.1 µg/L.²⁷

e. Vietnam. El área afectada abarca principalmente el delta del río Rojo 1,200 km² los rangos de concentración de As alcanza en algunas regiones 30 µg/L. Esto debido aparentemente a las condiciones fuertemente reductoras, alta alcalinidad, y concentraciones altas de Fe, Mn y NH₄, así como alta salinidad en el acuífero superficial.²⁸

f. Chile. El área afectada abarca las regiones de Antofagasta y Coquimbo 125,000 km² el rango de concentración de arsénico van de los 1 a 10 µg/L mayormente en las regiones de Antofagasta y Coquimbo, la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As⁺⁵.²⁹

g. Argentina. El área afectada mayormente abarca la llanura Chaco-pampeana de aproximadamente 100,000 km² las concentraciones de arsénico en algunas regiones alcanza hasta los 53 µg/L la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As⁺⁵.²⁶

h. Estados Unidos. Los estudios realizados demuestran que existen altas concentraciones de arsénico principalmente en los estados de Nevada, California y Arizona. Afecta 350.000 km² la concentración alcanza los 26 µg/L en Nevada y California.³⁰

3.7. Contaminación de Arsénico en México.

En México la Norma Oficial establece como límite 0.5 µg/L de arsénico para agua potable (NOM-127-SSA1-1994), sin embargo, la población expuesta a beber agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su salud asciende a más de 2 millones de habitantes, localizados principalmente en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Hidalgo, Nuevo León, Puebla y Sonora. El área afectada es de 3200 km² mayormente en la región lagunera, las concentraciones arsenicales pueden alcanzar 6.2 µg/L. Debido a las condiciones oxidantes. pH entre 6.3 y 8.9 la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As⁺⁵.³⁰ En la región norte del país, en el estado de Sonora se determinaron concentraciones de 0.02 a 3.05 µg/L. (76 muestras) encontrándose las mayores concentraciones de arsénico en Hermosillo, Etchojoa, Magdalena de Kino y H. Caborca.³¹⁻³²

3.7.1. Normatividad.

En este rubro, en nuestro país no hay más antecedentes que la adopción de los límites establecidos en Estados Unidos sin que se hayan hecho investigaciones pertinentes para tomar una decisión. A su vez, este límite fue establecido en 1942 por consenso entre un grupo de científicos y permanece vigente hasta la fecha. Existen en nuestro país las normas

para aguas residuales y agua potable, y aunque también se cuenta con las dependencias gubernamentales encargadas de que se cumplan, no hay información disponible de que se estén llevando a cabo, ni si cuentan con equipo suficiente para llevar un control sistemático de empresas contaminantes o de organismos encargados del agua potable.

A continuación se citan las normas establecidas al respecto:

a) NOM-127-SSA1-1994.

La ley que regula el contenido de arsénico en agua potable es la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización”.

En su punto 1 dice:

1.- Objetivo y campo de aplicación.

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional.

En el punto 4.3 se presenta una tabla que establece el límite permisible para varios elementos, y en el segundo renglón indica que el límite permisible para arsénico es de 0.05 µg/L, es decir, 50 ppb.³³ La fecha de emisión de esta norma fue del 30 de noviembre de 1995, siendo Director General de Salud Ambiental el Sr. Gustavo Olaiz Fernández. Se publicó en el diario oficial de la federación CVIII 13, 18 de enero de 1996, p.6.

b) NOM-117-SSA1-1994.

La ley que determina el método oficial de prueba para la determinación de arsénico en agua es la NOM-117-SSA1-1994. "Bienes y Servicios, método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica".³⁴

Fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el 29 de junio de 1995 para ser efectiva a partir de los treinta días después de su publicación.

c) NOM-CCA-031-ECOL/1993.

Esta norma oficial mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes entre los que se incluye arsénico en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios el tratamiento de aguas residuales los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal, indica que el máximo permisible para arsénico es de 0.5 µg/L.³⁵ Se publicó en el diario oficial del 14 de octubre de 1993 para ser aplicada en las mismas condiciones que la anterior norma.

d) EPA-815-F-00-007.

Para los Estados Unidos de Norteamérica, la dependencia que reglamenta la calidad del agua potable es la Environmental Protection Agency (EPA). Office of Water, y en la norma EPA-815-F-00-007 de abril del 2000 aparece en el cuadro de contaminantes, en el segundo renglón el arsénico y la concentración permisible establecida en 0.05 µg/L o sea 50 ppb.³⁶

e) EPA-816-K-02-018.

La reforma más reciente data del 22 de febrero del 2002 en que se aprobó esta norma, y en ella se establece que el nuevo límite para la concentración de arsénico para agua potable es de 0.1 µg/L.³⁷

3.8. Métodos para Remoción de Arsénico en el Agua.

Existen alrededor de 14 tecnologías para remover arsénico del agua con eficiencias que van desde 70 hasta 99%. Los métodos de coagulación – floculación y ablandamiento con cal, son los más usados en grandes sistemas y no exclusivamente para remover el arsénico. . En pequeños sistemas pueden aplicarse el intercambio iónico, alúmina activada, ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis inversa. Las tecnologías emergentes son las de arena recubierta con óxidos de hierro, hidróxido férrico granular, empaques de hierro, hierro modificado con azufre, filtración con zeolita, adición de hierro con filtración directa y remoción convencional de hierro y manganeso. ³⁸

En la mayoría de los casos la eficiencia del proceso elegido depende de la concentración inicial, estado de oxidación del arsénico y el pH. También se está estudiando la acción catalítica de la luz y el uso de bacterias y esporas.

A continuación se describen algunos métodos para remover arsénico.

- a) Oxidación/Reducción. Mediante este proceso se oxida el arsenito a arsenato para mejorar su remoción en procesos complementarios. Se puede usar cloro, dióxido de cloro, ozono y permanganato de potasio. La oxidación catalítica del As^{+3} es posible en presencia de óxido de cobre, carbón activado y radiación UV. Uno de los inconvenientes de este proceso es el tiempo de reacción. También es posible su oxidación biológica y por medio de la acción catalítica de la luz. ³⁸

b) Separación sólido/líquido. Los procesos de precipitación, coprecipitación, adsorción e intercambio iónico pueden transferir el arsénico de la fase disuelta a la fase sólida. En algunos casos el sólido que provee la superficie de adsorción es grande y fijo, por ejemplo, granos de resina de intercambio iónico, por lo cual se requiere una separación adicional. Los sólidos formados in situ (a través de precipitación o coagulación) deben separarse del agua por sedimentación ó filtración.

Precipitación: El arsénico disuelto es transformado en un sólido de baja solubilidad y removido por sedimentación y filtración, por ejemplo la precipitación del arsenato de calcio; también durante la coagulación y floculación pueden coprecipitar algunos compuestos disueltos como el arsénico, para luego ser removidos por filtración.

Adsorción e intercambio iónico: Diversos materiales sólidos incluidos flóculos de hidróxido de hierro y aluminio pueden adsorber el arsénico por un mecanismo de adsorción de las superficies y de esta manera ser removidos del agua. El intercambio iónico involucra el desplazamiento reversible de un ión ligado a una superficie sólida por los iones As^{+5} y As^{+3} . Puede considerarse como una forma especial de adsorción, aunque con frecuencia se examina en forma separada.³⁹

c) Ablandamiento con cal. El ablandamiento con cal es un proceso similar a la coagulación con sales metálicas. La cal $Ca(OH)_2$ se hidroliza y reacciona con el ácido carbónico para formar carbonato de calcio, el cual actúa como el agente adsorbente en la remoción de arsénico. Este proceso es típicamente usado solo con aguas muy duras y con tratamiento a pH en el rango de 10 a 12 Esta técnica no es apropiada para sistemas pequeños debido al alto costo.

La remoción (pruebas de jarras) de arsénico As^{+5} del agua (río, pozo y corriente) con una concentración desde 0,1 a 20 mg/L es de 40-70%. Para un rango de pH 9-10 incrementa la eficiencia de la remoción

cuando el ablandamiento con cal es seguido por coagulación con hierro.³⁹

- d) Coagulación-filtración-adsorción. La remoción de arsénico mediante la coagulación puede aplicarse combinando con filtración y/o con adsorción, para lo cual hay que estudiar las mejores condiciones de aplicación según las características del agua a tratar.
- e) Coagulación-filtración. En las plantas de tratamiento de agua, el As^{+5} puede ser removido en forma efectiva tanto por coagulación con sulfato de aluminio o hierro, como por los procesos de ablandamiento con cal y soda. Los coagulantes señalados se hidrolizan formando hidróxidos, sobre los cuales el As^{+5} se adsorbe y coprecipita con otros iones metálicos. La remoción de arsénico con procesos convencionales de coagulación con sales de aluminio y hierro y ablandamiento con soda son dependientes de la concentración inicial de este elemento, el pH del agua tratada, y el tipo y la dosis del coagulante.
- f) Coagulación- adsorción. La coagulación-adsorción con sales de hierro o aluminio es el método de tratamiento más documentado tanto para la remoción de arsénico, como de los compuestos disueltos y suspendidos del agua (arsénico, turbiedad, hierro, manganeso, fosfato y flúor). Con este método también se pueden obtener reducciones significantes de olor, color y precursores de trihalometanos. Sin embargo, las condiciones óptimas para remoción del arsénico dependerán de las características del agua y del proceso de tratamiento. Debido a la dificultad de remover As^{+3} por coagulación, se requiere de su oxidación a As^{+5} . En rangos de pH alto y bajo, la eficiencia de este método disminuye significativamente. Para asegurar la remoción del arsénico, un paso importante es la filtración (ej. uso de filtros de arena). El sulfato de aluminio es el coagulante más usado en el tratamiento del agua debido a

su bajo costo y manejo relativamente sencillo, aunque también se usan otros productos como el sulfato ferroso y férrico, clorosulfato férrico, cloruro férrico, alumbre, y carbonato de magnesio.

- g) Remoción in situ de Arsénico. El arsénico en aguas subterráneas es móvil en condiciones reductoras, pero es posible su inmovilización creando condiciones oxidantes en la superficie del acuífero. El acuífero subterráneo ha sido usado como un reactor bioquímico natural, que no genera residuos y lodos contaminados. La técnica es ideal para arsénico, hierro, manganeso, amonio y otras sustancias orgánicas. Se ha probado la eficiencia de la remoción del arsénico de una fuente de agua por coagulación con sales de hierro y aluminio, en dos situaciones: con formación de los sólidos in situ, y con adición de hidróxidos preformados al agua. En donde la remoción de As^{+5} in situ es cinco veces más eficiente que con el uso de los hidróxidos preformados. Esto sugiere que in situ el mecanismo de remoción del arsénico es a través del sólido formado con una gran superficie de adsorción o por coprecipitación.³⁹

3.9. Métodos Analíticos para Cuantificar Arsénico.

Hay distintos métodos para cuantificar arsénico y cada uno de ellos se utiliza dependiendo de las necesidades experimentales y según el tipo de muestra. A continuación se describen los más comunes.

3.9.1. Espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros.

La Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) es una técnica sencilla, conocida desde hace mucho tiempo y claramente "arsenoselectiva", sin embargo, los límites de detección con esta técnica no

son lo suficientemente bajos como para llevar a cabo la determinación de arsénico en la mayoría de las muestras reales.⁴⁰

El acoplamiento de un generador de hidruros al espectrómetro de absorción atómica (EAA-GH) aporta la sensibilidad requerida (Figura 2). La técnica de Generación de Hidruro, basada en la reacción de Marsh y Gutzeit en la cual se emplea zinc como reductor, se conoce bien desde hace años.⁴⁰ Ya en 1969, Holak la utilizó para mejorar la determinación de arsénico, cuya longitud de onda baja (193,7nm) dificulta su análisis por EAA. En la actualidad se usa con éxito para reducir los límites de detección.

Fundamento. La técnica consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrómetro de AA. La generación del hidruro, se consigue tratando la muestra que contiene arsénico con una disolución de borohidruro de sodio (NaBH_4) en medio ácido (HCl).

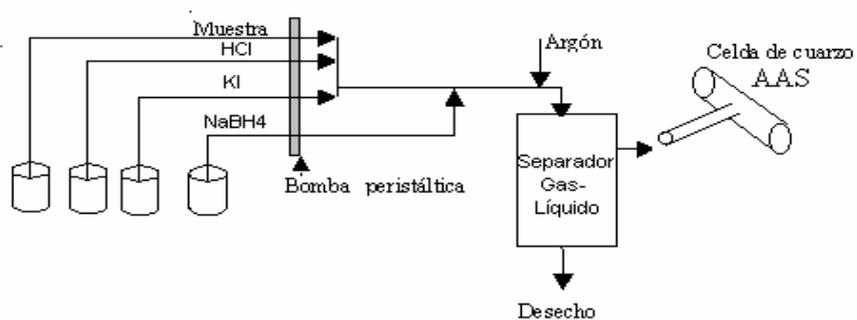


Figura 2. Representación esquemática del acoplamiento EAA-GH.

El reductor es el borohidruro de sodio, la reacción es completa y rápida cuando se trata de la especie inorgánica As^{+3} . En el caso de As^{+5} y las especies orgánicas monometilarsénico (MMA) y dimetilarsénico (DMA), la reacción es muy lenta por lo que es necesaria una reducción previa, para lo cual se utiliza yoduro de potasio (KI)-cisteína. Entre los sistemas de generación de hidruros, los que combinan las ventajas de la inyección en flujo, con la posterior detección por espectrometría por absorción atómica, es de las más usadas en la determinación total de arsénico, por que es sensible, rápido y minimiza los efectos de las interferencias, además resulta ser más cómodo de usar y apropiado para el análisis.⁴¹

3.9.2. Espectrometría de Emisión Atómica con Horno de Grafito.

El método consiste en inyectar un volumen de muestra dentro de un tubo de grafito, el cual es calentado a sequedad, remueve la parte principal de la matriz y finalmente atomiza al arsénico. En este estado absorbe la radiación proveniente de la lámpara específica que emite la radiación propia del arsénico.

La señal correspondiente a la absorción atómica, es proporcional a la concentración de arsénico en la solución. El límite de detección es de 0.5 $\mu\text{g/L}$ y las mediciones se pueden realizar usando curva de calibración o adición estándar.⁴²

3.9.3. Voltametría.

El análisis se realiza por redisolución anódica mediante un instrumento portátil de voltametría con un procedimiento simple para el análisis de campo de As III y As V .

El As III es determinado a un potencial de deposición de -0.2 V, luego todo el arsénico es oxidado a As V, y el arsénico total es determinado a un potencial de deposición de -1.6 V. La concentración original de As V se calcula por diferencia. Esta técnica utiliza un electrodo de oro. El límite de detección obtenido para el arsénico trivalente y pentavalente es de 0.5 µg/L., aunque las principales especies interferentes pueden ser el cobre, mercurio, zinc y bismuto.⁴²

3.9.4. Espectroscopia de Emisión Óptica con Formación de Plasma Inductivamente Acoplado.

La espectroscopia de emisión de plasma ofrece varias ventajas con respecto a los métodos de absorción de flama y electrotérmico. Entre sus ventajas esta la menor interferencia entre elementos, que es una consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas. En segundo lugar, se obtienen buenos espectros de emisión para la mayoría de los elementos en unas mismas condiciones de excitación, en consecuencia, se pueden registrar simultáneamente espectros para muchos elementos. Esta propiedad tiene especial importancia en el análisis multielemento de muestras muy pequeñas. Desde este punto de vista, las fuentes de flama son menos satisfactorias, porque las condiciones óptimas de excitación varían mucho de un elemento a otro; requieren altas temperaturas para la excitación de algunos elementos y bajas para otros; por último, la región de la flama que permite obtener intensidades ópticas de la línea analítica es distinta de un elemento a otro. Otra ventaja de las fuentes de plasma, más energéticas, es que permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios (es decir, compuestos que son muy resistentes a la descomposición térmica, tales como óxidos de boro, fósforo, wolframio, uranio, circonio y niobio). Además las fuentes de plasma permiten la determinación de no metales como cloro,

bromo, yodo y azufre. Finalmente, los métodos con fuentes de plasma tienen intervalos lineales de concentración que abarcan varias docenas de órdenes de magnitud, a diferencia de los métodos de absorción que abarcan dos o tres órdenes.

Los espectros de emisión obtenidos utilizando fuentes de plasma, arco o chispa, con frecuencia son más complejos, están constituidos por cientos o incluso miles de líneas. Esta cantidad de líneas que es muy ventajoso cuando se busca información cualitativa, aumenta la probabilidad de interferencias espectrales en el análisis cuantitativo. Consecuentemente, la espectroscopia de plasma requiere equipos ópticos de mayor resolución y más caros que los de absorción atómica de flama o electrotérmica.⁴²

A pesar de sus diversas ventajas, es poco probable que los métodos de emisión que utilizan fuentes de alta energía desplacen por completo a los procedimientos de absorción atómica de flama y electrotérmico. De hecho, los métodos de absorción resultan ser complementarios. Entre las ventajas de los procedimientos de absorción y emisión atómicos se encuentran las de requerir equipos más simples y menos caros, menores costos de operación, una precisión algo mayor y que para obtener resultados satisfactorios no se necesita gran habilidad por parte del operador. Respecto a límite de detección, puede cuantificar 32 elementos a concentraciones de 0.01 a 0.1 $\mu\text{g/L}$, lo que hace un buen método de cuantificación.⁴³

3.9.5. Métodos de Campo

Debido a las condiciones de pobreza en algunos países y falta de personal técnico especializado para operar espectroscopia de absorción atómica algunas empresas como Hach Tech, Merck y Wagtech han diseñado pruebas y equipos portátiles para obtener resultados sin la necesidad de transportar las muestras hasta laboratorios especializados, lo

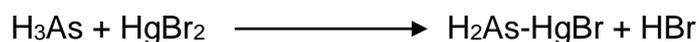
que trae consigo una reducción de costos y rapidez en obtención de resultados. La mayoría de estos métodos se basa en el método Gutzeit cuyo fundamento consiste en la formación de arsina que reacciona con bromuro mercúrico formando complejos coloreados. La intensidad de la mancha es proporcional a la concentración de As, la cual se compara con manchas estándar .

3.9.6. Arsenómetro Wagtech 10500

En esta investigación se utilizó este aparato, por lo tanto se describen sus características y manejo.

Fundamento:

Se basa en la producción de gas “arsina” y su cuantificación calorimétrica por medio de bromuro mercúrico (método de Gutzeit) utilizando un fotómetro para su lectura. Este método incluye la adición de ácido sulfámico para que el arsenato presente As^{+5} se reduzca a Arsenito As^{+3} , y la utilización de borohidruro de sodio para producir hidrógeno nascente, que reacciona con el As^{+3} liberando arsina H_3As y Ac. Sulfhídrico H_2S .⁴⁴ Antes de que los gases pasen por el detector de bromuro mercúrico el H_2S es capturado por un filtro que contiene acetato de plomo y es transformado en sulfuro de plomo. Finalmente la arsina reacciona con $HgBr_2$ para formar un complejo colorido:



La gama de colores que se produce va de amarillo a café cuya intensidad es proporcional a la cantidad de arsénico presente.³²

4.- MATERIALES Y MÉTODOS.

4.1. Equipo

- 1) Posicionador GPS de la marca Garmin III.
- 2) Termómetro de Mercurio marca Branam graduado de - 35° a 150° C.
- 3) Arsenómetro Wagtech mod 10500
- 4) Multipack para arsenómetro Wagtech mod 10500 para 5 muestras

4.2. Materiales

Pipeta automática de precisión marca LabMate 100/1000 µL

Recipientes de plástico de 250 y 500 ml boca ancha.

Guantes de látex

Cubreboca

Pipeta serológica de 10 ml pyrex

Matraces aforados de 50 ml de clase A pyrex

Vasos de precipitado de 250 ml Clase A pyrex

4.3. Reactivos

Los reactivos químicos utilizados fueron ácido nítrico de la marca Fermont de grado reactivo analítico y ácido clorhídrico de la marca Fermont que cumple con los requisitos de la ACS, patrón de Arsénico de 1000 ppm de la marca , extra para lavado del material, así como agua deionizada para lavado de equipo, y muestreo.

4.4. Definición del área de estudio

La elección de la zona de trabajo se hizo atendiendo indicaciones de los funcionarios del Distrito de Riego N° 037 con sede en H. Caborca, Sonora, tomando en cuenta su conocimiento de la zona. Este distrito de riego controla aproximadamente 840 pozos, pero la región de trabajo se limitó a un rectángulo definido por las longitudes 113°05' 112°25' y las latitudes 30°35' y 30°55'. El mapa de localización de los pozos muestreados se encuentra en el Anexo No 2.

4.5. Preparativos de muestreo

Los recipientes para recolección de agua se prepararon según la norma NOM-014-SSA1-1993 según se indica en el Anexo No 1.

4.5.1. Muestreo.

Para el muestreo se utilizaron los recipientes de plástico ya descritos, se tomaron muestras duplicadas marcando cada depósito con número de cuadro y número de pozo. Además se tomaron los siguientes datos:

- 1 Posición GPS
- 2 Datos de localización (poblado más cercano)
- 3 Uso.

Se introdujeron los frascos en bolsas selladas de plástico y se colocaron dentro de un depósito térmico.

Se tomó un total de 84 muestras seleccionadas aleatoriamente.

En estas condiciones se transportaron a un laboratorio de la Unidad Regional Norte de la Universidad de Sonora en donde fueron analizadas mediante el arsenómetro WagTech 10500. De cada muestra se hizo determinación doble y se reporta el promedio. Cada 10 muestras se corrió un patrón de 50 ppb para control de calidad. Para facilitar el análisis, se utilizó el aditamento multipack del arsenómetro con el cual se pueden correr 6 muestras simultáneamente y posteriormente su lectura consecutiva.

Las otras muestras se llevaron para su análisis a un laboratorio certificado en Hermosillo Sonora. Se participó en la práctica de las determinaciones en el espectrofotómetro de emisión atómica marca [Perkin-Elmer Optima 2100DV](#).

4.6. Análisis con el Arsenómetro Portátil Wagtech 10500.

4.6.1. Preparación de la solución de arsénico de 0.05 µg/L.

El patrón poseía una concentración de 100,000 ppb de As. Se diluyó a una proporción 1:20,000 para obtener dos diluciones posteriormente:

1ª dilución: 10 µL en 1 L = 100 ppb de As

2ª dilución: 100 mL de la 1ª dilución en 200 mL de agua para obtener una concentración final de 50 ppb As.

1 ppb = 0.001 µg/L por lo tanto la concentración final (blanco) fue de 0.05 µg/L.

4.6.2. Preparación de la muestra y lectura en el arsenómetro.

En la Figura 3 se esquematiza el procedimiento para la preparación y lectura de la muestra problema. En un matraz de 125 mL se agregaron 50 mL de la muestra a analizar. Se le añadió después el contenido de un sobre

de ácido sulfámico (A1) y se agregó la tableta de borohidruro de sodio (A2). En la boca del matraz se colocó la trampa con los portafiltros correctamente ajustados. Después de permitir el transcurso de la reacción por un tiempo de 20 min, el filtro negro fue retirado y se procedió a realizar la lectura directamente en el arsenómetro, colocando el filtro en la ranura correspondiente. Antes de la lectura de cada muestra se corrió el blanco colocando el filtro negro limpio en la ranura del Arsenómetro.

El arsenómetro cuenta con un aditamento complementario que consiste en 5 matraces con sus trampas y portafiltros lo que permite preparar 5 muestras simultáneas para su lectura consecutiva permitiendo el ahorro de tiempo para el análisis de gran cantidad de muestras. A continuación se presentan los pasos para utilizar el arsenómetro en esta modalidad.

Para poner en marcha el arsenómetro se tomó un portafiltros negro con su filtro correspondiente, este sirvió como blanco. Para lecturas de una sola muestra se programó el equipo en la modalidad individual con el signo (*). Para varias lecturas se utilizó el programa para lecturas múltiples con el signo (#). En la pantalla del arsenómetro aparecerá muestra la indicación "Insert Slide" que permite insertar el portafiltros negro (usado como el blanco) y después de esperar varios segundos; aparece la indicación "Remove Slide" que indica que se debe retirar el portafiltros iniciando el conteo de 20 minutos. Transcurrido este tiempo los portafiltros fueron retirados de las trampas coladas en los matraces de reacción y se procedió a realizar las lecturas. Para concentración superiores a las 5 $\mu\text{g/L}$ fue necesario realizar diluciones.

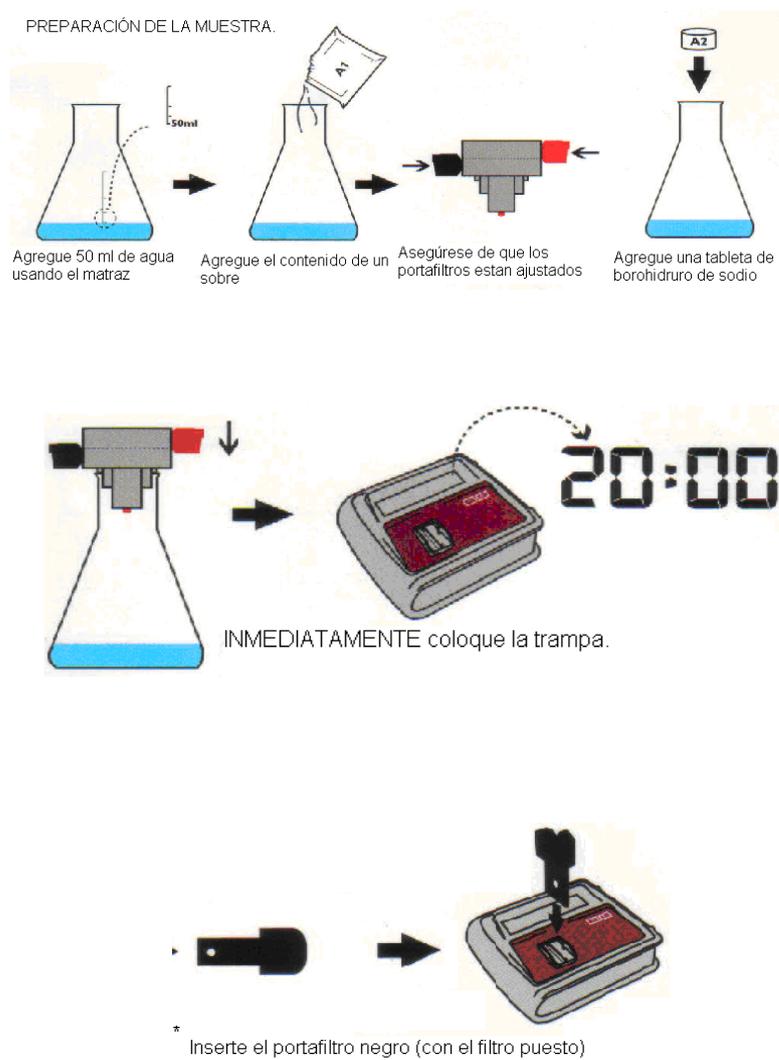


Figura 3. Preparación de la muestra y lectura en el Arsenómetro Wagtech.
Fuente: www.wagtech.co.uk

4.6.3. Análisis con el Espectrofotómetro de Emisión Atómica.

El análisis de las muestras por ICP-HG se realizó en el laboratorio de referencia Analítica del Noroeste ubicado en la Ciudad de Hermosillo Sonora. Las muestras fueron leídas directamente en el espectrofotómetro Perkin Elmer Optima 2100 DV.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El análisis en el APW fue un procedimiento de fácil manejo y operación, además, utilizando el complemento de muestras simultaneas fue posible analizar 5 muestras en 20 min, requiriendo 12 horas de trabajo efectivo para las 84 muestras por duplicado y con blancos respectivos. La técnica de ICP-HG requirió de mayor trabajo en la estabilización del equipo y la preparación de las muestras para su lectura. Este aparato determina los resultados de los análisis en unidades de partes por billón, por lo que fue necesario hacer las conversiones correspondientes a microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$) que son las reportadas por el método de referencia.

5.1. Análisis de Resultados

Los resultados del análisis por el método de ICP-HG y APW se encuentran en la Tabla 1. En total se analizaron 84 pozos distribuidos homogéneamente en la región agrícola de Caborca Sonora. Cada muestra se analizó por duplicado obteniéndose un promedio de cada análisis para los dos métodos utilizados. Solamente en las muestras (26, 28, 69, 70, 76 y 84) correspondiente a 6 pozos no se detectó As por ambos métodos. La mayor concentración detectada fue la correspondiente a la muestra número 39 con un valor de $0.115 \mu\text{g/l}$. De los 84 pozos analizados se observó que la concentración promedio de arsénico fue de $0.017 \pm 0.016 \mu\text{g/l}$. El resumen de la estadística descriptiva se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1. Análisis de arsénico ($\mu\text{g/l}$) por arsenómetro portátil WagTech 10500 (APW) y espectrofotometría de emisión atómica (ICP-HG).

Número de Muestra	Lectura en APW		Promedio APW	Lectura en ICP-HG Promedio
	Replica 1	Replica 2		
1	0,007	0,021	0,014	0,016
2	0,02	0,036	0,028	0,031
3	0,03	0,02	0,025	0,022
4	0,03	0,046	0,038	0,035
5	0,017	0,021	0,019	0,014
6	0,084	0,098	0,091	0,092
7	0,104	0,09	0,097	0,115
8	0,007	0,017	0,012	0,009
9	0,015	0,021	0,018	0,021
10	0,018	0,012	0,015	0,018
11	0,004	0,008	0,006	0,01
12	0,025	0,015	0,02	0,015
13	0,017	0,025	0,021	0,018
14	0,007	0,001	0,004	0,01
15	0,001	0,001	0,001	0,006
16	0	0,002	0,001	0,009
17	0,014	0,018	0,016	0,012
18	0,018	0,01	0,014	0,012
19	0,009	0,013	0,011	0,006
20	0,016	0,02	0,018	0,022
21	0,013	0,015	0,014	0,011
22	0,017	0,019	0,018	0,014
23	0,029	0,017	0,023	0,019
24	0,026	0,012	0,019	0,017
25	0,019	0,015	0,017	0,013
26	N.C	N.C	N.C	N.C
27	0,013	0,011	0,012	0,008
28	N.C	N.C	N.C	N.C
29	0	0,002	0,001	0,008
30	0,01	0,002	0,006	0,001
31	0,033	0,037	0,035	0,036
32	0,027	0,031	0,029	0,027
33	0,015	0,017	0,016	0,018
34	0,022	0,016	0,019	0,017
35	0,028	0,024	0,026	0,023

Continuación de la Tabla 1.

Número de Muestra	Lectura en APW		Promedio APW	Lectura en ICP-HG Promedio
	Replica 1	Replica 2		
36	0,022	0,036	0,029	0,026
37	0,029	0,035	0,032	0,029
38	0,035	0,029	0,032	0,035
39	0,072	0,058	0,065	0,061
40	0,009	0,013	0,011	0,008
41	0,017	0,023	0,02	0,016
43	0,028	0,016	0,022	0,021
44	0,012	0,026	0,019	0,016
45	0,015	0,017	0,016	0,012
46	0,001	0,001	0,001	0
47	0,01	0,016	0,013	0,014
48	0,008	0,014	0,011	0,008
49	0,007	0,011	0,009	0,008
50	0,015	0,005	0,01	0,01
51	0,008	0,012	0,01	0,007
52	0,003	0,005	0,004	0,006
53	0,028	0,014	0,021	0,018
54	0,026	0,014	0,02	0,017
55	0,023	0,027	0,025	0,022
56	0,018	0,026	0,022	0,023
57	0,005	0,009	0,007	0,009
58	0,03	0,036	0,033	0,032
59	0,006	0,01	0,008	0,005
60	0,007	0,001	0,004	0,006
61	0,015	0,019	0,017	0,011
62	0,008	0,014	0,011	0,007
63	0,019	0,001	0,017	0,014
64	0,003	0,005	0,004	0,006
65	0,008	0,01	0,009	0,006
66	0,008	0,008	0,008	0,006
67	0,016	0,008	0,012	0,008
68	0,018	0,014	0,016	0,014
69	N.C	N.C	N.C	N.C
70	N.C	N.C	N.C	N.C

Continuación de la Tabla 1.

Número de Muestra	Lectura en APW		Promedio APW	Lectura en ICP-HG Promedio
	Replica 1	Replica 2		
71	0,026	0,024	0,025	0,024
72	0,018	0,028	0,023	0,022
73	0,001	0,001	0,001	0
74	0,017	0,023	0,02	0,017
75	0,016	0,02	0,018	0,021
76	N.C	N.C	N.C	N.C
77	0,015	0,025	0,02	0,017
78	0,025	0,015	0,02	0,022
79	0,02	0,028	0,024	0,021
80	0,021	0,015	0,018	0,015
81	0,02	0,026	0,023	0,025
82	0,018	0,014	0,016	0,018
83	0,03	0,032	0,031	0,026
84	N.C	N.C	N.C	N.C
Promedio	0,0173	0,0178	0,0175	0,0168
DS	0,016	0,016	0,016	0,017

*N.C = Límite No Cuantificable

Tabla 2. Estadística descriptiva para los 84 muestras analizadas por el Arsenómetro Portátil Wagtech 10500 (APW) y Espectrofotómetro de Emisión Atómica (ICP-HG).

	APW	ICP-HG
Media	0.0177	0.0168
Error típico	0.0017	0.0018
Mediana	0.0165	0.014
Moda	0.02	0
Desviación estándar	0.0161	0.0171
Varianza de la muestra	0.00026	0.00029
Curtosis	11.239	16.341
Coficiente de asimetría	2.793	3.479
Rango	0.097	0.115
Mínimo	0	0
Máximo	0.097	0.115
Suma	1.487	1.416
Cuenta	84	84

5.2. Análisis de la exactitud.

Para la comparación de la exactitud entre dos métodos se utilizó la prueba *t* de student, o simplemente la prueba *t* que generalmente se recomienda para este objetivo. La prueba *t* se basa en la formulación de la hipótesis nula e inicialmente asume que no existe diferencia significativa entre los dos métodos. Después del cálculo final y la comparación de los valores *t*, la hipótesis es rechazada o aceptada. Si los cálculos indican un rechazo, la exactitud del nuevo método es significativamente diferente de la del método de referencia.⁴⁶

En este trabajo se compararon los resultados de los análisis practicados a los 84 muestras de los diferentes pozos por ambos métodos: ICP-HG y APW.

El valor *t* se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$t_{calc} = (n)^{1/2} * d_{prom} / DS_d \quad (1)$$

Donde: *n* = número de muestras analizadas

d_{prom} = media de las diferencias entre los resultados de ambos métodos.

DS_d = Desviación estándar de las diferencias.

La desviación estándar de las diferencias puede ser calculada con la siguiente ecuación:

$$DS_d = [\sum (d - d_{prom})^2 / n - 1]^{1/2} \quad (2)$$

Donde *d* es la diferencia entre los análisis de cada muestra obtenidos por los dos métodos.

Entonces la desviación estándar resultó:

$$DS_d = 0.00367$$

Sustituyendo este valor en la ecuación 1 se obtiene:

$$t_{calc} = (84)^{1/2} \frac{0.000845}{0.003675}$$

$$\underline{t_{calc} = 2.1079}$$

Valor t_{crit} obtenido directamente con el programa Excel para 83 grados de libertad y un valor de $\alpha = 0.05$.

$$\underline{t_{crit} = 0.7425}$$

El valor t_{calc} se comparó con el valor de la t_{crit} obtenida por Excel (t de tabla) obteniéndose que el valor t_{calc} es mayor que el valor t de la t_{crit} de tablas. Por lo tanto se decide que la hipótesis se debe rechazar. Esto indica que si existe diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) de exactitud entre las lecturas del método de APW comparadas con el ICP-HG.

5.3. Análisis de la Precisión

Después de establecer la exactitud del método, se comparó la precisión de los dos métodos para completar la comparación de procedimientos. Primeramente se determinó la desviación estándar de cada método utilizando los duplicados del análisis. El APW mostró una desviación estándar para las diferencias de cada par de replicas de 0.0075, esto implica un alto valor comparado con las lecturas originales arrojando un coeficiente de variación muy alto (9.8). La prueba F, que se basa en una comparación de la varianza o bien el cuadrado de las desviaciones estándar de los dos métodos.⁴⁶

$$F = S_1^2 / S_2^2 \quad (3)$$

donde: S_1 = desviación estándar del método 1

S_2 = desviación estándar del método 2

Debido a la falta de los datos de cada duplicado en el análisis de ICP-HG, esta prueba no fue posible completarla. Sin embargo, se realizó un análisis de regresión lineal para las lecturas en ambos métodos como se muestra a continuación.

5.4. Análisis de Regresión Lineal

Cuando se analizan los resultados de una prueba de laboratorio por dos métodos diferentes, probablemente un nuevo método y el existente, podría ser más fácil observar la correlación en forma gráfica. Los resultados obtenidos por un método pueden ser trazados frente a los obtenidos por un segundo método y así obtener una gráfica de dispersión de los datos experimentales.

En la Figura 4 se graficaron los datos experimentales obtenidos por el APW contra los analizados por ICP-HG. Los símbolos representan los datos experimentales mientras que la línea sólida representa a la regresión lineal. Cuando existe una perfecta correlación, todos los puntos caen en una línea recta que parte del origen con un ángulo de 45°, como muestra la línea de trazos. La ecuación de regresión obtenida para la comparación de ambos métodos es:

$$y = 0.9206x + 0.0021$$

Con un coeficiente de regresión lineal $R^2 = 0.95$, lo cual implica que los datos se encuentran dentro de una línea recta con un nivel de confianza aceptable ($p < 0.05$).

La desviación del valor de la intersección con respecto a cero es una estimación del grado de inexactitud. Cuando los dos métodos no son idénticos, la intersección no será cero y la pendiente será distinta de uno. En este trabajo se encontró que la dispersión de los datos analizados por APW presenta una intersección de 0.0021 diferente del origen (cero). Esto indica una inexactitud positiva ya que el valor es mayor que cero. Esto es, los resultados obtenidos por el método APW son constantemente mayores o menores a los obtenidos por el método ICP-HG, esta diferencia se debe a la inexactitud del método APW.⁴⁶ Esta inexactitud puede deberse a la química de la reacción o a la técnica utilizada en la realización de la prueba.

Una pendiente próxima al valor de uno indica una buena correlación entre los dos métodos. Cuando hay una pobre correlación entre los dos métodos, la pendiente será significativamente más baja o más alta que uno.

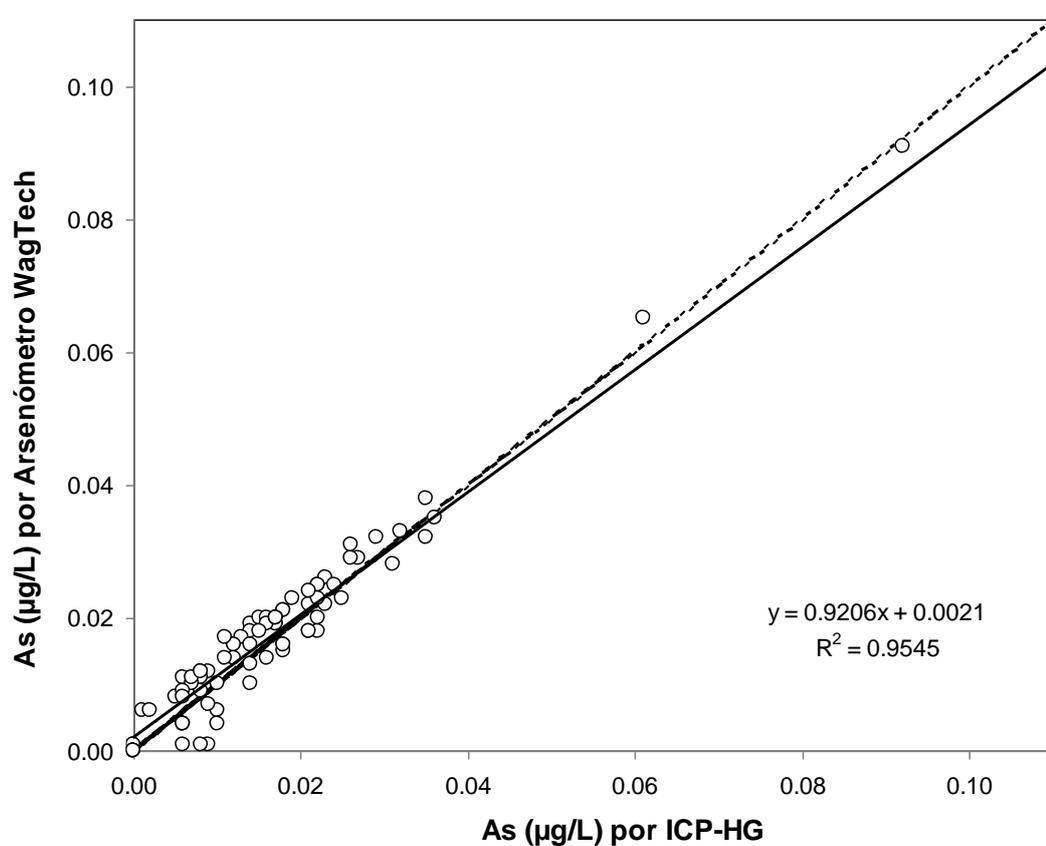


Figura 4. Gráfica de la correlación entre el método del arsenómetro portátil Wagtech (APW) y el método de espectrofotometría de emisión atómica (ICP-HG).

En lugar de una línea recta se podría observar una tendencia a la curvatura que indicaría una falta de linealidad más allá de un cierto valor en la medición. El punto de desviación puede indicar el límite superior de la linealidad en el análisis.

En este trabajo se encontró que la correlación de los métodos presenta una pendiente de 0.92, lo cual es significativamente menor ($p < 0.05$). Sin embargo, no existe diferencia significativa si se fija el valor de $\alpha = 0.10$. Observando que la línea de regresión se desvía de la linealidad en función de la concentración se concluye que los errores del método APW son del tipo proporcional. Esto implica que a mayor concentración el APW arroja valores menores a los reportados por el método de referencia ICP-HG.

5.5 Histograma.

En este trabajo fue posible establecer los valores normales de As en las muestras de agua de los pozos analizados, calculando y representando la frecuencia de los valores. Para la construcción del histograma de distribución de frecuencias se definieron clases con un intervalo de 0.01 $\mu\text{g/l}$.

Se obtuvo una curva de distribución como se muestra en la Figura 5 que representa la población en la cual los valores son normales. Los resultados de la prueba con valores más altos que la media + 4 DS y más bajos que la media - 4 DS se eliminaron por visualización. La media y desviación estándar se recalcularon con los datos restantes. De esta forma se puede observar que los datos se distribuyen normalmente con una media de 0.014 $\mu\text{g/l}$ y desviación estándar de 0.009 $\mu\text{g/l}$. El coeficiente de variación de los datos resultó de 0.64.

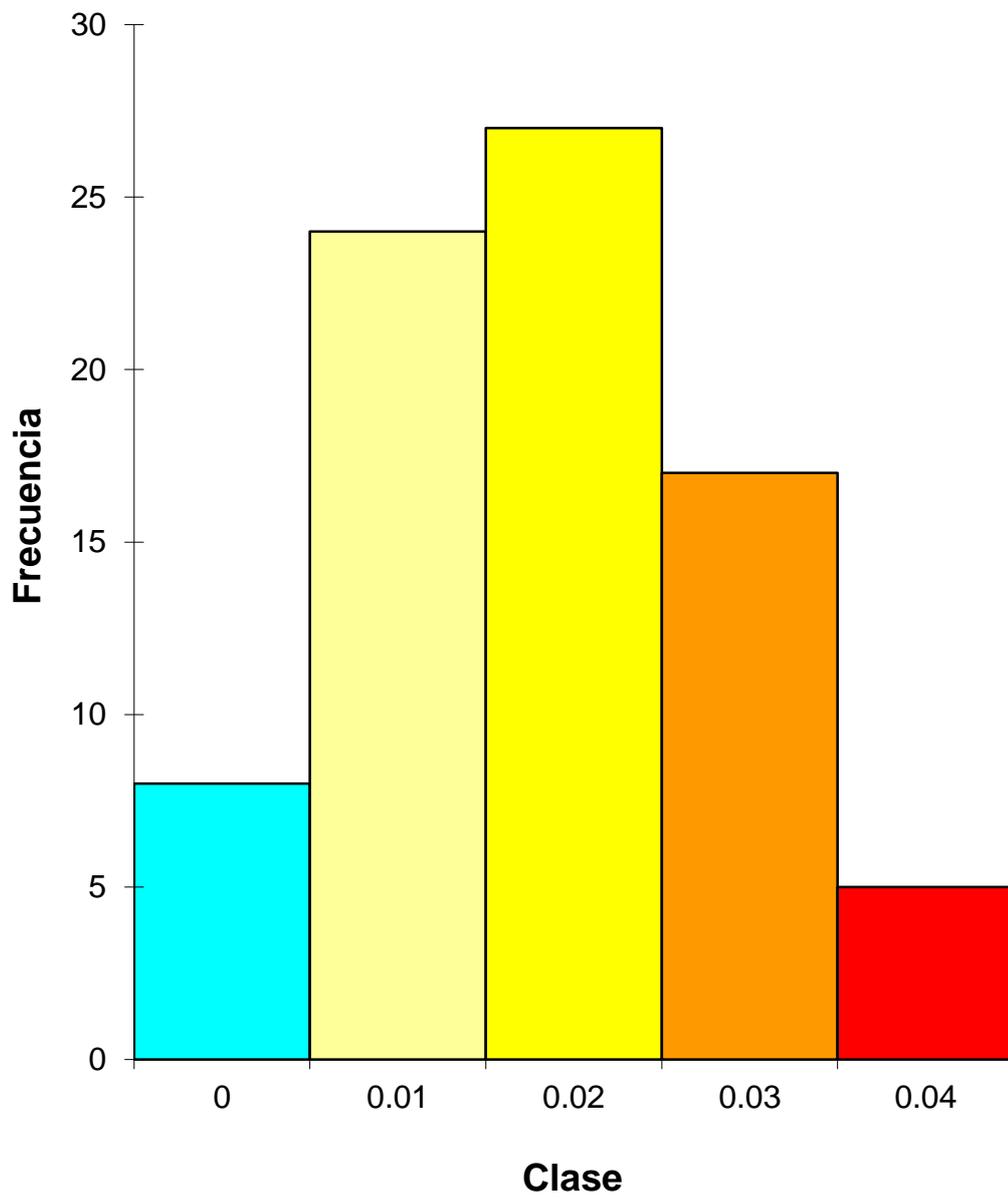


Figura 5. Histograma de Frecuencias que muestra una distribución normal de los datos.

Tomando los valores incluidos en esta curva se determinó el intervalo normal considerado como $\text{media} \pm 2 \text{ DS}$. Por lo tanto los niveles normales de arsénico en los pozos de la costa agrícola se encontraron de 0 a 0.032 $\mu\text{g/l}$.

La Figura 6 muestra la gráfica de Pareto para el total de datos obtenidos, observándose la distribución de la frecuencias acumuladas. Existen 3 valores (0.115, 0.092 y 0.061 $\mu\text{g/L}$) que sobrepasan el límite establecido por la norma que es de 0.05 $\mu\text{g/L}$ (NOM 127 SSA. 1994), representados por un color oscuro.

La Figura 7 muestra la distribución de As en los pozos de la zona agrícola de Caborca. Los puntos de color rojo indican los pozos con un valor superior a los límites establecidos por la Norma Mexicana ($> 0.050 \mu\text{g/l}$). Los puntos de color azul son aquellos que presentaron concentraciones mínimas de As ($< 0.010 \mu\text{g/l}$), mientras que los puntos naranja y amarillos sus concentraciones oscilan entre 0.020 a 0.040 $\mu\text{g/l}$ de As. En esta figura se puede observar las regiones críticas de concentración de As en la región. Las mayores concentraciones de As se encontraron en las coordenadas de Altitud N $30^\circ 50'$; Longitud W $112^\circ 40'$ (cuadrante 34) y en Altitud N $30^\circ 55'$; Longitud W $113^\circ 00'$ (cuadrante 16). Además, se observa una línea diagonal de concentración intermedia de arsénico que se encuentran hacia el noreste desde la coordenada Altitud N $30^\circ 55'$ (cuadrante 16); Longitud W $113^\circ 00'$ hasta Altitud N $30^\circ 45'$; Longitud W $112^\circ 25'$ (cuadrante 52). También es claro observar que los pozos con menor concentración de arsénico se distribuyen hacia el suroeste de esta diagonal desde las coordenadas Altitud N $30^\circ 50'$; Longitud W $113^\circ 00'$ (cuadrante 31), hasta Altitud N $30^\circ 40'$; Longitud W $112^\circ 25'$ (cuadrante 67).

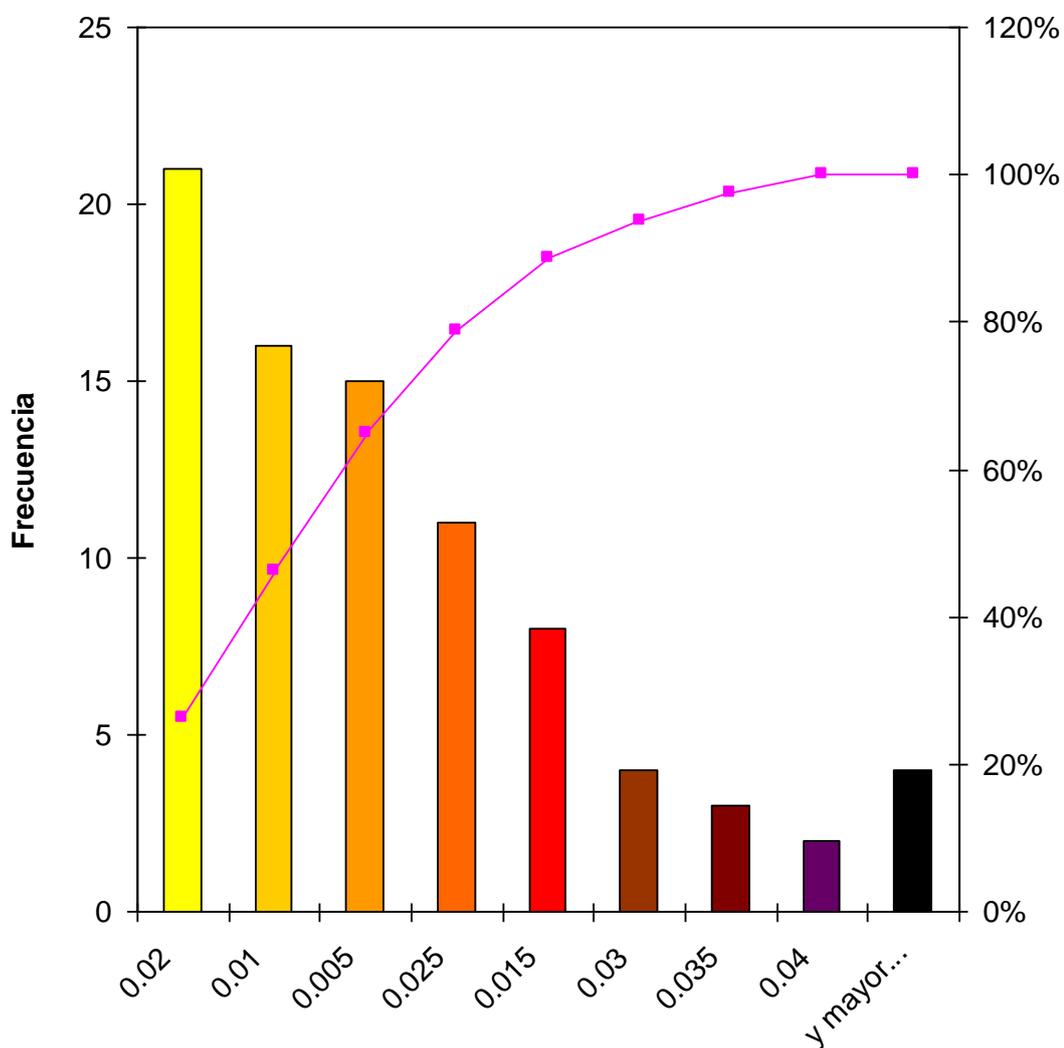


Figura 6. Gráfica de Pareto que muestra el comportamiento de los análisis realizados por el método de Arsenómetro portátil Wagtech (APW).

AQUÍ VA EL MAPA tamaño carta NO QUITAR ESTA HOJA.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró obtener información sobre el contenido de arsénico de 84 pozos de la región agrícola de Caborca, Sonora. Los análisis fueron realizados por dos metodologías, validando los resultados del arsenómetro portátil con un equipo de espectrometría de emisión atómica.

Aun cuando el análisis estadístico de la exactitud y precisión del método APW mostró una diferencia significativa, las ventajas del uso del arsenómetro portátil sugieren su aplicación en estudios de campo, donde no se cuente con los recursos y los equipos sofisticados de análisis como el ICP-GH o EAA-GH.

Del total de pozos analizados en la costa agrícola de Caborca, Sonora solamente se encontraron 3 pozos que sobrepasan las normas establecidas para el uso y consumo humano. Esto representa solamente el 3.5% de casos con alto contenido de As.

Se logró determinar que los niveles normales de arsénico en los pozos de la costa agrícola de Caborca se encuentran de 0 a 0.032 $\mu\text{g/l}$ de los cuales corresponde al 95% de los casos.

Se realizó una cartografía gráfica de la distribución de arsénico en el área de muestreo, resaltando las zonas de mayor riesgo basadas en las concentraciones encontradas. Se encontraron dos cuadrantes con mayor concentración de arsénico (16 y 34).

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Aragonés, S.N.2001. Nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo en la comunidad de Madrid. Rev. Esp. Salud Pública ,75:421-432.
2. Galindo, G. 2005. Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II seminario Hispano Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea. http://www.producciónbovina/agua_bebida/arsénico. [Accesado 2008-11-08],
3. Córdova D. 2000. Metales y Metaloides: Arsénico. Toxicología. Manual Moderno. 4ª edición. pp. 248-252.
4. Steven, L., Maslak. P.,Wang, Z.G.1998. "Complete Remission After Treatment of Acute Promyelocytic Leukemia with Arsenic Trioxide"H.J G. The New England Journal of Medicine.339;19.
5. Cotton, F.A. and Wilkinson G. 1998. Química Orgánica Avanzada 7 ed, pp 91. Ed. Limusa.
6. IRIS. "Integrated Risk Information System" 2003. (<http://www.epa.gov/iriswebp/iris/index.htm>. [Accesado 2008-10-28].
7. Mappers R. 1977. "Experiments on Excretion of Arsenic in Urine". International Archives of Occupational and Environmental Health, 1977, 40, 267-272.
8. Albert L.A. 1997. Arsénico. Curso Básico de Toxicología Ambiental, pp 85-93. Editorial Limusa. OPS-OMS. Mexico.
9. Hsueh Y. 1997 "Serum β -carotene level, arsenic methylation capability, and incidence of skin cancer". Cancer Epidemiology, Biomarkers and Prevention. 6: 589-596.
10. Hopenhayn-Rich Claudia, Biggs Mary Lou, Smith Allan H., Kalman David A. and Moore Lee E. 1996. "Methylation Study of a Population Environmentally Exposed to Arsenic in Drinking Water". Environmental Health Perspectives. 104, 6 pp 620-628,
11. Styblo, M., Delnomdedieu, M.,Thomas, D.J., 1995. "Biological mechanisms and toxicological consequences of the methylation of arsenic". In: Toxicology of metals-biochemical aspects, Handbook of experimental pharmacology.

12. Toxicological Profile for Arsenic. 2000. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). U.S. Department Of Health and Human Services. Public Health Service. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>.)
13. ATSDR. 2000. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Toxicological Profile for Arsenic. U.S. Department Of Health and Human Services. Public Health Service. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>.) [Accesado 2008-09-18].
14. Gisbert, J. A. ,Villanueva, C. 2004. Intoxicación por Arsénico en Medicina Legal y Toxicología. 4^{ta} ed. Editorial Masson, España, pp 708-718.
15. Josephson J. 2001. Arsenic and Endocrines. Environmental Health Perspectives 109:3 <http://ephnet1.niehs.nih.gov/docs/2001/109-3/ss.html>.
16. Suarez, M.L., Gonzalez, F.J., Delgado, D., Gonzalez, W., Rubio ,C., Hardisson, A. 2004. Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. Cuad. med. forense, no. 35 pp. 05-14. <http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1135-76062004000100001&lng=es&nrm=iso>. ISSN 1135-7606 [Accesado 2009-02-12].
17. Varela,J., López,L., Montiel, A. 2003. El arsénico y sus riesgos. Revista Universidad de Sonora, pp 46-48. <http://www.revistauniversidad.uson.mx/revistas/20-20articulo%2013.pdf>
18. Mathew J. 1994. Arsénico. Toxicología Moderna pp 138-142. Ed. Doyma S.A.
19. Corey G, Galvão L. 1997. Arsénico. Serie Vigilancia 3. OPS, OMS, CPEHSPA. Metepec, Mexico.p.1-22.
20. Castro M.L., Wong M. 1999. Remoción de Arsénico a Nivel Domiciliario. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS). <http://cepis.ops-oms.org/index.html>. [Accesado 2009-03-06].
21. Foa, V.,Colombi, A.,Marrón,M.,Buratti,M.1987. Indicadores Biológicos para la valoración de la exposición humana a los compuestos químicos industriales: Arsénico. pp 21. <http://publicaciones.san.gva.es/publicaciones/documentos/V.3702-1994.pdf>. [Accesado 2008-10-30].

22. Grown Water and Drinking Water 1997.
(http://es.eca.gov/ncerga_abstract/grants/97/arsenic.). [Accesado 2008-08-18].
23. Lillo, J. 2005. Peligros Geoquímicos: Arsénico de Origen Natural en las Aguas. http://www.ucm.es/info/crismine/Ambiente_Serena/Tema_As.html. [Accesado 2008-12-09].
24. EPA. Office of water. 2000. <http://www.epa.gov/safewater/agua/estandares.html>. [Accesado 2008-10-25].
25. Anawar, H.M., Akai, J., Komaki, K., terao, H., Yosioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S., Kikuo, K. 2003. "Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh sources and mobilization processes". *J. Geochem. Explor.* 77, 109-131.
26. Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
27. Wang, L., Huang, J. 1994. "Chronic arsenism from drinking water in some areas of Xinjiang, China. In: Nriagu," J.O. (ed.). *Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects*. John Wiley, New York, pp.159-172.
28. Berg, M., Tran ,H. C., Nguyen, T. C., Pham, H.V., Schertenleib, R., Giger, W., 2001. "Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat". *Environ.Sci.Technol.* 35, 2621-2626.
29. Sancha, A.M., Castro, M.L. 2001. "Arsenic in Latin America: occurrence, exposure, health effects and remediation".
30. Del Razo, L.M., Hernández, J.L., García-Vargas, G.G., Ostrosky-Wegman, P., Cortinas de Nava, C., Cebrián, M.E. 1994. "Urinary excretion of arsenic species in a human population chronically exposed to arsenic via drinking water". A pilot study In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O., Cothorn.
(http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bull4333/Spanish/article5_s p.pdf).
31. Wyatt C. Jane, Verónica López Quiroga, Rita Teresa Olivas Acosta and Rosa Olivia Méndez. 1998 "Excretion of Arsenic (As) in Urine of Children, 7-22 Years, Exposed to Elevated Levels of As in the City Water Supply in Hermosillo, Sonora, México". *Environmental Research, Section A* 78 , pp 19-24.

32. Espinoza E y E. Lugo 2006. "Evaluación del arsenómetro portátil WE10500 para la cuantificación de arsénico en agua." Biotecnia vol 8 N° 3 PP. 46-53.
33. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salubridad y Asistencia. <http://www.ssa.gob.mx/norm/127ssa14.html>.
34. NOM-117-SSA-1-1994. Bienes y servicios, método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Secretaría de Salubridad y Asistencia. <http://www.ssa.gob.mx/norm/117ssa14.html>.
35. NOM-CCA-031-ECOL/1993. "Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales Provenientes De La Industria, Actividades Agroindustriales, De Servicios Y El Tratamiento De Aguas Residuales A Los Sistemas De Drenaje Y Alcantarillado Urbano O Municipal". Secretaría De Salubridad Y Asistencia. <http://www.cepis.ops.oms.org/eswww/proyecto/repidisc/publica/repindex/rep066/diario.html>.
36. EPA-815-F-00-07. 2001. Environmental Protection Agency. <http://www.waternunc.com/gov/epa07.html>
37. EPA-816-K-02-018. Environmental Protection Agency. 1997. <http://www.epa.gov/safewater/ars/implement.html>
38. Castro M.L. 2006. Remoción el Arsénico en el agua de bebida y biorremediación de suelos. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS-SB/SDE/OPS) Urbanización Camacho, La Molina, Lima, Perú. Internacional Congress. Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. Mexico City.
39. Castro M.L., Wong, M. 1999. Remoción de Arsénico a Nivel Domiciliario. Hojas de Divulgación Técnica (HDT) CEPIS N° 74, pp 1-10. <http://www.cepis.org.pe/eswww/proyecto/repidisc/publica/hdt/hdt74/hdt74.html> [Accesado 2009-03-09].
40. Morand, E. 2004. Determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS).

41. Silva, P. 2008. Validación de la metodología para determinación cuantitativa de arsénico en aguas potables por generación de hidruros. *Revista Tecnología en Marcha*. Vol. 21-2. pp. 25-29. http://www.tec.cr/sitios/Vicerrectoria/vie/editorial_tecnologica/Revista_Tecnologia_Marcha/pdf/tecnologia...21-2/21-2%2025-29.pdf.
42. Grigolato, R. 2008. Metodología para la Determinación de Arsénico. El arsénico en el agua y su influencia en la salud humana. *Revista CNEA*. Vol 2 pp 23-25. www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/docs/Taller%20Arsenico/Presentación%20Santa%20Fé%202008.ppt [Accesado 2008-12-06].
43. Skoog D.A., Holler F.J. and Nieman T.A. 2001. *Principios de Análisis Instrumental* 6ª Edición p. 281-283. Editorial Mc Graw Hill.
44. Kosmos, W. 2000. "The evaluation of the arsenator". Department of Analytical Chemistry, Graz University, Austria. (<http://bicn.com/acic/resources/infobank/dch98-12conf/paper2-3,thm>).
45. NOM-014-SSA1-1993. "Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados". <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/014ssa13.html> - 50k.
46. Dharan, M. 2002. Comparación de Procedimientos. En *Control de Calidad en el Laboratorio Clínico*. 2ª. Edición. Ed. Reverte., pp:163-168.

ANEXO 1.

Los envases y material de vidrio fueron lavados con solución jabonosa de extran enjuagados perfectamente y reposados en una solución de HNO_3 al 5% por lo menos durante 2 horas. Se enjuagaron con agua deionizada según norma NOM-014-SSA1-1993 "Procedimientos sanitarios para el

muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados".

1. INTRODUCCIÓN.

El arsénico (As) es un elemento tóxico que aparece de manera natural y ubicua en el medio ambiente, en forma de diferentes compuestos inorgánicos y orgánicos, tanto en estado sólido como líquido y gaseoso. Aunque en algunas zonas geográficas la concentración puede ser más alta, su contenido medio en la corteza terrestre es de 5 gramos por tonelada, apareciendo normalmente combinado con algunos elementos (cobre, plomo, azufre, níquel, hierro, cobalto y zinc.).¹

La toxicidad de un compuesto con arsénico para los humanos depende en gran medida de su forma química, diferenciándose dos grupos de compuestos: inorgánicos y orgánicos. Los inorgánicos son los más tóxicos y aparecen sobre todo en aguas (su principal vía de transporte en el ambiente), donde se encuentran principalmente en forma de pentóxido de arsénico (As_2O_5) o trióxido de arsénico (As_2O_3). Aparece naturalmente en la corteza terrestre a bajas concentraciones, puede aparecer como derivado de contaminaciones industriales, uso de plaguicidas o deposición atmosférica.²

Los compuestos orgánicos, mucho menos tóxicos que los inorgánicos, se encuentran sobretodo en alimentos y suponen la principal vía de exposición de la población al arsénico. Sin embargo, la exposición al arsénico inorgánico por la ingesta es pequeña, salvo en regiones donde el arsénico inorgánico produce contaminación de aguas de bebida, pudiendo originar envenenamientos crónicos.¹ El arsénico inorgánico fue una de las primeras sustancias químicas consideradas carcinógena, habiéndose confirmado que su inhalación produce cáncer de pulmón y su ingestión cáncer de piel en humanos. Uno de los principales problemas en la

actualidad es la gran cantidad de arsénico presente en el agua, donde es más fácil su movilización.²

Debido a la gran toxicidad de este elemento es importante su determinación y cuantificación, para lo cual se cuenta con diferentes métodos. El método más exacto para cuantificar arsénico es el de espectrofotometría de absorción atómica, que es el método oficial en la normatividad de todos los países.

Aunque existen múltiples métodos de campo que incluyen instrumentos portátiles para dicha cuantificación no son aceptados, y su ventaja radica en los bajos costos por prueba y la comodidad de realizar el análisis bajo condiciones de campo. En este trabajo, se hace una revisión bibliográfica y un estudio estadístico comparativo del método de espectrofotometría de emisión atómica (ICP-HG) , con el arsenómetro portátil WagTech 10500 que es uno de los más usuales.

Debido al antecedente de que ya se han detectado concentraciones de arsénico en diversas partes de Sonora, por ejemplo, Hermosillo, Magdalena y H. Caborca, en este trabajo se eligió la región agrícola de Caborca, Sonora. En esta región el abatimiento de los mantos acuíferos ha obligado a profundizar más los pozos, aumentando así la posibilidad de extraer arsénico.

2. OBJETIVOS.

- Comparar el método de espectrofotometría de emisión atómica (ICP-HG) con el arsenómetro portátil WagTech 10500 para la cuantificación de arsénico en agua de diferentes pozos de la Costa Agrícola de Caborca.
- Determinar la concentración de arsénico en 84 pozos de la Costa Agrícola de Caborca, Sonora elegidos aleatoriamente.

3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

3.1.- Generalidades sobre Arsénico.

El arsénico es un elemento encontrado en la atmósfera, suelo, rocas, aguas naturales y organismos. Es movilizado en el medio ambiente a través de una combinación de procesos naturales tales como reacciones ambientales, actividad biológica y emisiones volcánicas, así como a través de un amplio rango de actividades antropogénicas. La problemática del arsénico es el resultado de su fácil movilización bajo condiciones naturales, pero el hombre ha tenido un importante impacto a través de la actividad minera, uso de combustibles fósiles, el uso de pesticidas orgánicos, herbicidas y desecantes agrícolas, así como el uso de arsénico como un aditivo de alimentos para ganado y aves de corral.²

Es este metaloide motivo de múltiples investigaciones, pues es agente causal de variados cuadros de intoxicación, especialmente de intoxicación crónica. Cada día se encuentran más relaciones que lo implican como un contaminante extremadamente nocivo para la salud y el medio ambiente, por lo que es necesario conocer su historia y propiedades.

3.1.1. Uso histórico del Arsénico.

A lo largo de la historia el uso del arsénico y sus compuestos ha estado ligado a las actividades humanas. El As es conocido popularmente desde la antigüedad por su uso criminal. Con esta finalidad se usaba principalmente el anhídrido arsenioso, ya que carece de sabor y olor y se mezcla fácilmente con los líquidos, bebidas o alimentos sin que la víctima se aperciese del mismo. Así vemos como en Roma se utilizó con bastante frecuencia y bajo sus efectos murieron varios emperadores entre los que

destaca Augusto.³ También se ha debatido mucho sobre el envenenamiento crónico de Napoleón, no obstante, científicos franceses han publicado recientemente un estudio en el que demuestran que las altas concentraciones de As detectadas en los cabellos de Napoleón no se deberían a una ingesta, sino probablemente, a la utilización de este elemento químico para el cuidado capilar. Es a partir de 1836, y gracias a Marsh cuando se logra la determinación de As, incluso largo tiempo después del fallecimiento, lo que llevó a una reducción del número de envenenamientos criminales.³

El uso medicinal del arsénico data del año 400 A.C. cuando fue prescrito por Hipócrates, quien lo utilizaba en forma de pomada para tratar úlceras cutáneas. Durante la primera guerra mundial se produjo el gas lewisita (clorovinildicloroarsina), que es un vesicante, irritante local y tóxico sistémico. En la actualidad su uso con fines militares está prohibido. Sus sales orgánicas se utilizaron como tónico, para el control de procesos febriles y como sedante unido a mezclas bromuradas. Hutchinson lo utilizó como antianémico. Se utilizó contra el paludismo, enfermedad de Hodkin y los dermatólogos lo usaron en psoriasis, liquen, eczemas y lupus eritematoso. En su época fue el más útil remedio contra la sífilis ya que atraviesa la barrera hematoencefálica. El arseniato de sodio (atoxol) se utilizó contra la tripanosomiasis. El arsénico inorgánico trivalente en forma de arsenito de potasio (K_3AsO_3) o licor de Fowler, fue utilizado durante décadas en el tratamiento de la psoriasis y como tónico.³ En 1960 fue introducido a la clínica como amebicida. Actualmente se han reconsiderado el uso de trióxido de arsénico en combinación con ácido retinoico para tratar la leucemia promielocítica aguda refractaria.⁴ Aún en este tiempo forma parte de la medicina tradicional china y todavía se encuentran remedios en uso en Extremo Oriente y Asia Central.

3.1.2. Aspectos químicos del arsénico.

El arsénico es un metaloide del grupo V A de la Tabla Periódica, con número atómico 15 y peso atómico de 30.974. Tiene propiedades químicas que le permiten formar compuestos con varios metales, y unirse covalentemente con el carbono, hidrogeno, oxígeno y azufre. Puede presentarse en valencias +5, +3, 0 y -3. Los estados de oxidación y los orbitales electrónicos son similares entre el arsénico y el fósforo pues tienen un último orbital idéntico 3s-3p para el fósforo y 4s-4p para el arsénico. La afinidad electrónica de ambos presenta una notable relación: para una misma configuración del último orbital, el arsénico tiene mayor afinidad electrónica que el fósforo.⁵

Los minerales más abundantes en los que se encuentra arsénico en la naturaleza son: cobaltina o esmaltina (CoAsS), arsenopirita (FeAs_2), mispiquel (FeAs), rejalgar o sulfuro rojo (As_2S_2), y oropimente o sulfuro amarillo. Otros compuestos arsenicales inorgánicos de importancia son: con valencia -3 la arsina, con valencia +3 el óxido de arsénico o anhídrido arsenioso (As_2O_3), arsenito de cobre o verde de Scheele [$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$] y el cloruro de arsénico (AsCl_3). Dentro de los compuestos que se forman con arsénico actuando con valencia +5 destacan: anhídrido arsénico u óxido de arsénico V (As_2O_5). El arseniato de plomo $\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$ y el arseniato de calcio [$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)$]. Los arsenicales orgánicos más comunes son el compuesto aromático salvarsán ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$), el ácido arsanílico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{-AsNO}_3$), los derivados alifáticos trimetilarsina [$\text{As}(\text{CH}_3)_3$] y el ácido dimetilarsínico [$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$].⁶

3.2. Metabolismo y Eliminación de Arsénico en el Organismo.

Una vez que ingresa el arsénico por vía digestiva, inhalada o cutánea, permanece brevemente en la sangre para distribuirse mayormente en hígado, riñones y tracto digestivo, pero una porción del arsénico es eliminado por la orina en forma inorgánica.⁷ Se considera que la principal respuesta defensiva del organismo es inactivarlo mediante mecanismos de metilación.

3.2.1. Mecanismo de metilación del arsénico.

La metilación de arsénico en el organismo consta de dos etapas fundamentales:

- 1.- Reacciones de reducción para convertir el As^{+5} a As^{+3} .
- 2- Reacciones de metilación oxidativa que transforman el As^{+3} en un compuesto orgánico metilado.

La metilación del arsénico requiere una reducción de As^{+5} a As^{+3} , enseguida la adición del primer grupo metilo para obtener ácido monometil arsónico (MMA), esta es seguida por una segunda reducción de MMA^{+5} a MMA^{+3} previa a la segunda metilación en la que se obtiene ácido dimetil arsónico (DMA). Se propone a la s-adenosilmetionina como donador de los grupos metilo y el glutatión reducido (GSH) como principal agente reductor transformador de arsénico ⁸ (Figura 1). Entre los factores que pueden influir en la capacidad de metilación está la dosis de exposición, una dieta alta en metionina y proteínas y el probable polimorfismo genético unido al sexo y de las enzimas metilantes (metiltransferasa), pues se ha encontrado mayor inducción en mujeres. Cuando la capacidad de este mecanismo de destoxificación es rebasado se presentan efectos tóxicos.⁹ Se ha

encontrado un incremento significativo de la cantidad de MMA y una disminución de DMA que son excretados en la orina de individuos que han estado expuestos crónicamente a altas concentraciones de arsénico en agua de bebida, lo que se interpreta como un factor para adquirir mayor tolerancia al arsénico.¹⁰

Aunque se acepta que la metilación del arsénico inorgánico es un mecanismo de detoxificación, se ha observado que algunas especies orgánicas del arsénico presentan efectos tóxicos. Esto sucede con DMA, el cuál es un agente teratogénico en ratas, causa daño pulmonar, degeneración de la corteza renal y necrosis de los túbulos proximales. El DMA ocasiona ruptura del ADN probablemente por la formación de radicales peróxidos, así como por entrecruzamiento del ADN y proteínas. Estos datos sugieren que mediante el proceso de metilación, pueden formarse metabolitos reactivos capaces de afectar macromoléculas críticas, por lo cual es necesario realizar estudios específicos para establecer su toxicidad.⁸

Una vez metilado el arsénico es eliminado por orina en forma de DMA (50-70%), una parte se excreta sin metilar, y otra más queda asociada a proteínas. Mediante estudios de orina de hámster, el tiempo de residencia del tóxico es de 28.6 hrs para arsénico inorgánico, 7.4 hrs para MMA y 5.6 hrs para DMA.¹¹

La capacidad de detoxificación mediante metilación se sobrepasa cuando la dosis administrada es mayor de 0.05 µg/kg/día en forma de As⁺³ y sobreviene la intoxicación.¹²

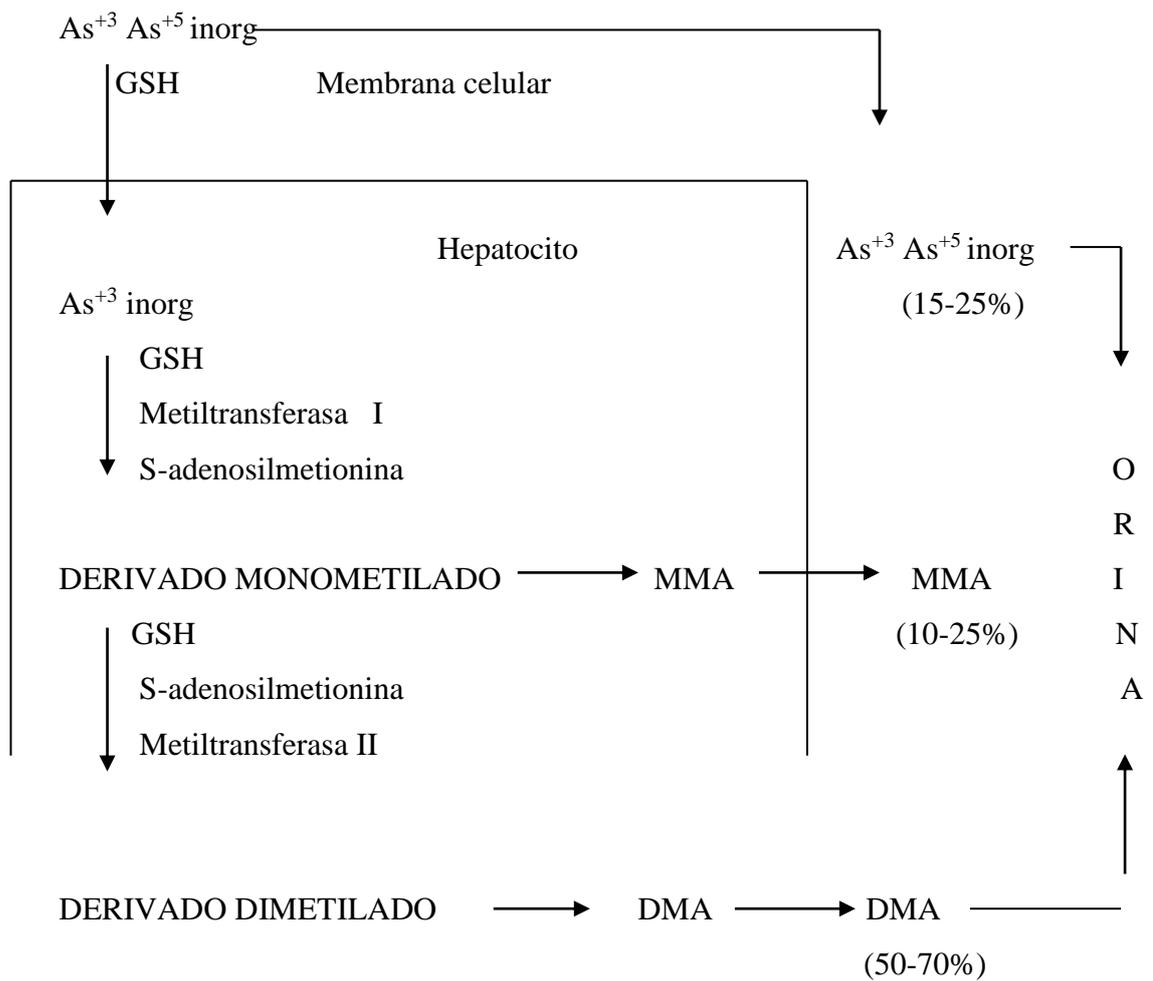


Figura 1. Biotransformación del Arsénico Inorgánico
 Fuente: Albert 1997

3.3. Toxicidad y Efectos sobre la salud del Arsénico.

Las principales vías de ingreso al organismo en orden de importancia son la digestiva, la inhalatoria y la vía cutánea especialmente tratándose de cloruro de arsénico. Actualmente están completamente definidos sus efectos adversos a la salud y su incidencia alcanza ya cifras muy altas.¹³

La toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación y de la dosis suministrada, manifestándose como intoxicación aguda o intoxicación crónica. La forma más tóxica es la de arsenicales solubles pues la forma trivalente es más tóxica que la pentavalente. Tiene muchos órganos blanco, entre ellos la piel, tracto respiratorio, sistema cardiovascular, sistema inmune, aparato genitourinario, aparato reproductivo, aparato gastrointestinal y sistema nervioso. La dosis letal para seres humanos se ha establecido en 20 µg/kg.¹⁴

Se ha encontrado también que el arsénico en forma de arsenito afecta a los receptores de glucocorticoides bloqueando su actividad, esto incluye al mecanismo hormonal que regula la glucosa sanguínea, y por lo tanto puede ser factor que predisponga a diabetes.¹⁵

3.3.1.- Etiología de las intoxicaciones por arsénico.

Las intoxicaciones accidentales con arsénico se han producido con relativa frecuencia debiéndose generalmente a errores o equivocaciones, así vemos como se han descrito confusiones de insecticidas en polvo con harina o azúcar.

Las intoxicaciones alimentarias son consecuencia del consumo de alimentos y aguas contaminadas por este elemento. Muchos compuestos arsenicales son solubles en el agua. Las concentraciones más elevadas, aparte de las que se presentan en aguas de manantial de forma natural, se dan en las zonas de intensa actividad industrial. Fundamentalmente lo que aparece en el agua es As inorgánico, se han descrito zonas endémicas de arsenicismo hídrico en la India, Canadá, Alemania y Argentina. Las aguas de los Andes, Taiwán y África del Norte, etc, también son aguas muy ricas en este elemento. Los mariscos, también pueden contener componentes orgánicos de As, aunque es importante destacar que estos son menos tóxicos que los inorgánicos y se eliminan más fácilmente del organismo. A pesar de que la mayor fuente dietética de As la constituyen el pescado y la carne, no existe limitación para el contenido de As en pescados. También los vinos provenientes de cultivos tratados con insecticidas arsenicales contribuyen a la ingesta dietética de As.

Las intoxicaciones profesionales suelen darse en actividades laborales que utilizan productos arsenicales tales como colorantes, metalúrgica, fabricación de semiconductores y en los productos fitosanitarios. La principal fuente de exposición laboral a arsénico es la elaboración de plaguicidas, herbicidas y productos agrícolas.¹⁶

3.3.2. Tipos de Intoxicaciones.

Los efectos del arsénico pueden ser inmediatos si la dosis es alta o a largo plazo si la dosis es baja. Para este efecto la toxicidad del arsénico se estudia bajo diferentes formas.¹⁷

a. Intoxicación sobreaguda. Se produce por rápida absorción de una gran cantidad de producto, se manifiesta 1 hora tras la exposición como cuadro neurológico paralítico sin vómitos ni diarrea.¹⁸

b. Intoxicación aguda. Aparece como un cuadro gastrointestinal coleriforme, con vómitos, diarreas e intensos dolores abdominales, fiebre, insomnio, anemia, hepatomegalia, melanosis, alteraciones cardiacas. La pérdida de sensibilidad en el sistema nervioso periférico es el efecto neurológico más frecuente; aparece una a dos semanas después de exposiciones grandes, y consta de degeneración walleriana de axones, un estado reversible si se suspende la exposición. Los síntomas de la intoxicación aguda pueden aparecer en minutos o bien muchas horas después de la ingestión de entre 100 y 300 mg de As, aunque también es posible la inhalación de polvo de As o la absorción cutánea. Las manifestaciones clínicas difieren si es As o arsina. Los síntomas observados en la intoxicación aguda por arsina difieren de los expuestos anteriormente para el resto de los compuestos de As. Al carecer de efecto irritante no produce síntomas de forma inmediata y casi no se percibe olor alguno en la exposición salvo, en algunos casos, un olor a ajo en el ambiente. Tras 2-24 h aparece una hemólisis grave, cuyos síntomas tempranos son dolor de cabeza, debilidad, disnea, dolor abdominal, hemoglobinuria e ictericia. La oliguria y la insuficiencia renal pueden aparecer 1-3 días después de la intoxicación.¹⁸

c. Intoxicación subcrónica o por dosis repetidas. Se producen cuadros irritativos cutáneos eczematoideos con melanosis e hiperqueratosis, y mucosas con conjuntivitis, necrosis corneal y la típica perforación del tabique nasal. Aunque también se origina anemia y alteraciones hepáticas y cardiovasculares, con gangrena de extremidades, el cuadro más importante es la neuritis periférica. La lesión hepática característica de la exposición a plazo más largo, se manifiesta por sí misma al principio por ictericia, y puede progresar hacia cirrosis y ascitis. Los efectos tóxicos sobre las células del parénquima hepático generan aumento de las enzimas hepáticas de la sangre.

e. Intoxicación crónica. Produce efectos multisistémicos, tales como: fatiga, gastroenteritis, leucopenia, anemia, elevación de las transaminasas, hipertensión portal no cirrótica, neuropatía periférica sensoriomotora, insuficiencia vascular periférica, líneas de Mees-Aldrich, etc. Asimismo se han descrito alteraciones cutáneas 3-7 años después de comenzar una exposición (hipopigmentación e hiperpigmentación, hiperqueratosis, etc.) y cáncer de pulmón en quienes inhalan crónicamente As. Se han descrito otras neoplasias en la vejiga, el riñón y el hígado. La neuropatía periférica llega a ser progresiva y afectar neuronas tanto sensitivas como motoras; conduce a desmielinización de fibras nerviosas de axones largos, pero los efectos están relacionados con la dosis. Estas exposiciones crónicas que causan efectos más graduales e insidiosos, pueden ocurrir durante un periodo de años y ha sido difícil establecer relaciones entre dosis-respuesta.¹⁹

3.3.3. Carcinogenicidad.

Durante mucho tiempo al arsénico no se relacionó con cáncer, pero actualmente ya se clasifica como un agente carcinógeno por la Internacional Agency for Research on Cancer (IARC) en el grupo A desde 1987. La exposición a 0.05 mg/L en agua potable puede causar 31.33 casos de cáncer de piel por cada 1000 habitantes.²⁰

El arsénico no parece entrar directamente el ADN, sino que inhibe una o más de las enzimas que intervienen en su replicación y reparación. También se le considera involucrado como formador de radicales libres por su poder oxidante.¹²

La acción carcinógena del arsénico se deriva de que el organismo lo elimina mediante metilación. El ADN es metilado como una forma de

control de su expresión, incluyendo a los oncogenes, y requiere a los mismos donadores de grupo metilo que el arsénico. Ante la presencia del tóxico hay competencia por los donadores y el ADN es metilado ineficientemente presentándose un fallo en el gen regulador; se afecta el control del oncogen y provoca el desarrollo de tumores. De esta forma el arsénico pasa a ser carcinógeno indirecto pero de cualquier forma efectivo. Se ha establecido definitivamente que el arsénico no provoca mutaciones puntuales del ADN ni forma aductos con éste, pero si potencia la actividad mutagénica de otros compuestos químicos.

Se tiene información sobre efectos mutagénicos y teratogénicos, que se manifiesta por abortos espontáneos, muerte fetal y malformaciones. Además hay riesgo de vejez prematura, esterilidad y transmisión hereditaria de malformaciones.³ Los trabajadores expuestos por vía respiratoria tienen riesgo a cáncer de pulmón, vejiga, riñón e hígado.

3.4. Indicadores Biológicos de Arsénico.

Los mejores indicadores biológicos para la cuantificación de As en orden de importancia son orina, sangre, pelo y uñas.

3.4.1. Orina.

Para medir una exposición actual o reciente el mejor indicador que podemos usar es el arsénico urinario. El arsénico en la orina se puede separar en fracciones orgánicas e inorgánicas para ayudar a determinar la fuente de contacto y ayudar con la guía del tratamiento. Algunos autores relacionan la concentración de arsénico en orina con la excreción de creatinina en este caso se considera normal hasta 0.05 mg/g. Las concentraciones de arsénico en la sangre, orina y otros materiales

biológicos se pueden medir por medio de incineración seca o húmeda, seguido de una espectrometría de absorción atómica. Este último método es el preferido. En donde los niveles de arsénico urinario en individuos no expuestos son menores a 10 µg/L.²¹

3.4.2. Sangre.

Los niveles sanguíneos son muy variables y, por tanto, poco útiles en el seguimiento de la intoxicación. Aunque el As en sangre total es normalmente inferior a 30 µg/L, se eleva de forma precoz en la intoxicación aguda y desciende rápidamente hasta niveles normales a pesar de la persistencia de síntomas clínicos y de una excreción urinaria elevada.¹⁹ No obstante es importante para detectar un incremento de arsénico por exposición laboral, ya que un aumento de As en sangre indica exposición reciente a elevadas concentraciones del tóxico.²¹

3.4.3. Pelo y Uñas.

Para la valoración de exposiciones pasadas el mejor indicador es el As en el pelo, o incluso en las uñas, aunque la interpretación de los datos se podría complicar dándonos resultados erróneos debido a posibles contaminaciones externas de la muestra. En pelo los niveles normales son inferiores a 1 µg/L pueden persistir durante meses después de normalizarse los niveles en orina, por lo que pueden ser útiles para evaluar exposiciones pasadas. No obstante, la interpretación es difícil por la necesidad de distinguir el arsénico procedente de contaminación exógena.²¹

3.5. Arsénico en el Agua.

El arsénico se presenta en forma natural en rocas sedimentarias y rocas volcánicas, y en aguas geotermales. Se presenta en la naturaleza con mayor frecuencia como sulfuro de arsénico y arsenopirita, que se encuentran como impurezas en los depósitos mineros, o como arsenato y arsenito en las aguas superficiales y subterráneas.²²

El arsénico está presente en el agua por la disolución natural de minerales de depósitos geológicos, la descarga de los efluentes industriales y la sedimentación atmosférica. En aguas superficiales con alto contenido de oxígeno, la especie más común es el arsénico con estado de oxidación +5 (As^{+5}). Bajo condiciones de reducción generalmente en los sedimentos de los lagos o aguas subterráneas, predomina el arsénico con estado de oxidación +3 (As^{+3}), pero también puede existir el As^{+5} . Sin embargo, la conversión de As^{+3} a As^{+5} o viceversa es bastante lento. Los compuestos reducidos de As^{+3} pueden ser encontrados en medios oxidados y los compuestos oxidados de As^{+5} en medios reducidos. Los microbios, plantas y animales pueden convertir todos estos compuestos químicos de arsénico inorgánico en compuestos orgánicos (comprometiendo átomos de carbono e hidrógeno).²³

3.6. Principales áreas en el mundo contaminadas con arsénico.

Una gran cantidad de mantos acuíferos en muchas partes del mundo han sido identificados con problemas de concentraciones de arsénico superiores a $0.5 \mu\text{g/L}$.²⁴ Los casos más notables son: Bangladesh, Taiwán, Mongolia, Norte de China, Vietnam, Chile, Argentina, México y muchos lugares de Estados Unidos de Norteamérica, particularmente en la parte sur.

- a. Bangladesh. La población de este país se calcula en 120 millones de habitantes. Es un país en pobreza extrema y por tanto carente de sistemas de salud que puedan proporcionar datos reales pero se sabe que el área afectada que comprende 150,000 km², las concentraciones de arsénico alcanzan los 25 µg/L.²⁵
- b. Taiwán. El área afectada comprende 4000 km² la concentración de arsénico varía de 0.1 a 18 µg/L. Las manifestaciones más abundantes son el síndrome del pie negro, cáncer y problemas hepáticos. Se encuentra mayoritariamente como As⁺³.²⁶
- c. Mongolia. El área afectada es de aproximadamente 30,000 km² en la región de Ba Men y la llanura de Tumet-cuenca donde la concentración de arsénico es hasta 24 µg/L. El arsénico está mayoritariamente como As⁺³.²⁶
- d. Norte de China. Las provincias afectadas son principalmente Xinjiang y la cuenca de Dzungaria y Shanxi abarcando un área de 38,000 km². Las concentraciones varían de 0.4 a 12 µg/L en pozos profundos y en pozos superficiales 0 a 0.68 µg/L. Las concentraciones más altas de arsénico se asocian a aguas artesianas obtenidas en sondeos profundos (0.4-7.5 µg/L) en contraste con los pozos superficiales donde se han obtenido valores <0.1 µg/L.²⁷
- e. Vietnam. El área afectada abarca principalmente el delta del río Rojo 1,200 km² los rangos de concentración de As alcanza en algunas regiones 30 µg/L. Esto debido aparentemente a las condiciones fuertemente reductoras, alta alcalinidad, y concentraciones altas de Fe, Mn y NH₄, así como alta salinidad en el acuífero superficial.²⁸
- f. Chile. El área afectada abarca las regiones de Antofagasta y Coquimbo 125,000 km² el rango de concentración de arsénico van de los 1 a 10 µg/L mayormente en las regiones de Antofagasta y Coquimbo, la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As⁺⁵.²⁹

g. Argentina. El área afectada mayormente abarca la llanura Chaco-pampeana de aproximadamente 100,000 km² las concentraciones de arsénico en algunas regiones alcanza hasta los 53 µg/L la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As⁺⁵.²⁶

h. Estados Unidos. Los estudios realizados demuestran que existen altas concentraciones de arsénico principalmente en los estados de Nevada, California y Arizona. Afecta 350.000 km² la concentración alcanza los 26 µg/L en Nevada y California.³⁰

3.7. Contaminación de Arsénico en México.

En México la Norma Oficial establece como límite 0.5 µg/L de arsénico para agua potable (NOM-127-SSA1-1994), sin embargo, la población expuesta a beber agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su salud asciende a más de 2 millones de habitantes, localizados principalmente en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Hidalgo, Nuevo León, Puebla y Sonora. El área afectada es de 3200 km² mayormente en la región lagunera, las concentraciones arsenicales pueden alcanzar 6.2 µg/L. Debido a las condiciones oxidantes. pH entre 6.3 y 8.9 la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As⁺⁵.³⁰ En la región norte del país, en el estado de Sonora se determinaron concentraciones de 0.02 a 3.05 µg/L. (76 muestras) encontrándose las mayores concentraciones de arsénico en Hermosillo, Etchojoa, Magdalena de Kino y H. Caborca.³¹⁻³²

3.7.1. Normatividad.

En este rubro, en nuestro país no hay más antecedentes que la adopción de los límites establecidos en Estados Unidos sin que se hayan hecho investigaciones pertinentes para tomar una decisión. A su vez, este límite fue establecido en 1942 por consenso entre un grupo de científicos y permanece vigente hasta la fecha. Existen en nuestro país las normas

para aguas residuales y agua potable, y aunque también se cuenta con las dependencias gubernamentales encargadas de que se cumplan, no hay información disponible de que se estén llevando a cabo, ni si cuentan con equipo suficiente para llevar un control sistemático de empresas contaminantes o de organismos encargados del agua potable.

A continuación se citan las normas establecidas al respecto:

a) NOM-127-SSA1-1994.

La ley que regula el contenido de arsénico en agua potable es la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización”.

En su punto 1 dice:

1.- Objetivo y campo de aplicación.

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional.

En el punto 4.3 se presenta una tabla que establece el límite permisible para varios elementos, y en el segundo renglón indica que el límite permisible para arsénico es de 0.05 µg/L, es decir, 50 ppb.³³ La fecha de emisión de esta norma fue del 30 de noviembre de 1995, siendo Director General de Salud Ambiental el Sr. Gustavo Olaiz Fernández. Se publicó en el diario oficial de la federación CVIII 13, 18 de enero de 1996, p.6.

b) NOM-117-SSA1-1994.

La ley que determina el método oficial de prueba para la determinación de arsénico en agua es la NOM-117-SSA1-1994. "Bienes y Servicios, método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica".³⁴

Fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el 29 de junio de 1995 para ser efectiva a partir de los treinta días después de su publicación.

c) NOM-CCA-031-ECOL/1993.

Esta norma oficial mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes entre los que se incluye arsénico en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios el tratamiento de aguas residuales los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal, indica que el máximo permisible para arsénico es de 0.5 µg/L.³⁵ Se publicó en el diario oficial del 14 de octubre de 1993 para ser aplicada en las mismas condiciones que la anterior norma.

d) EPA-815-F-00-007.

Para los Estados Unidos de Norteamérica, la dependencia que reglamenta la calidad del agua potable es la Environmental Protection Agency (EPA). Office of Water, y en la norma EPA-815-F-00-007 de abril del 2000 aparece en el cuadro de contaminantes, en el segundo renglón el arsénico y la concentración permisible establecida en 0.05 µg/L o sea 50 ppb.³⁶

e) EPA-816-K-02-018.

La reforma más reciente data del 22 de febrero del 2002 en que se aprobó esta norma, y en ella se establece que el nuevo límite para la concentración de arsénico para agua potable es de 0.1 µg/L.³⁷

3.8. Métodos para Remoción de Arsénico en el Agua.

Existen alrededor de 14 tecnologías para remover arsénico del agua con eficiencias que van desde 70 hasta 99%. Los métodos de coagulación – floculación y ablandamiento con cal, son los más usados en grandes sistemas y no exclusivamente para remover el arsénico. . En pequeños sistemas pueden aplicarse el intercambio iónico, alúmina activada, ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis inversa. Las tecnologías emergentes son las de arena recubierta con óxidos de hierro, hidróxido férrico granular, empaques de hierro, hierro modificado con azufre, filtración con zeolita, adición de hierro con filtración directa y remoción convencional de hierro y manganeso. ³⁸

En la mayoría de los casos la eficiencia del proceso elegido depende de la concentración inicial, estado de oxidación del arsénico y el pH. También se está estudiando la acción catalítica de la luz y el uso de bacterias y esporas.

A continuación se describen algunos métodos para remover arsénico.

- h) Oxidación/Reducción. Mediante este proceso se oxida el arsenito a arsenato para mejorar su remoción en procesos complementarios. Se puede usar cloro, dióxido de cloro, ozono y permanganato de potasio. La oxidación catalítica del As^{+3} es posible en presencia de óxido de cobre, carbón activado y radiación UV. Uno de los inconvenientes de este proceso es el tiempo de reacción. También es posible su oxidación biológica y por medio de la acción catalítica de la luz. ³⁸

- i) Separación sólido/líquido. Los procesos de precipitación, coprecipitación, adsorción e intercambio iónico pueden transferir el arsénico de la fase disuelta a la fase sólida. En algunos casos el sólido que provee la superficie de adsorción es grande y fijo, por ejemplo, granos de resina de intercambio iónico, por lo cual se requiere una separación adicional. Los sólidos formados in situ (a través de precipitación o coagulación) deben separarse del agua por sedimentación ó filtración.

Precipitación: El arsénico disuelto es transformado en un sólido de baja solubilidad y removido por sedimentación y filtración, por ejemplo la precipitación del arsenato de calcio; también durante la coagulación y floculación pueden coprecipitar algunos compuestos disueltos como el arsénico, para luego ser removidos por filtración.

Adsorción e intercambio iónico: Diversos materiales sólidos incluidos flóculos de hidróxido de hierro y aluminio pueden adsorber el arsénico por un mecanismo de adsorción de las superficies y de esta manera ser removidos del agua. El intercambio iónico involucra el desplazamiento reversible de un ión ligado a una superficie sólida por los iones As^{+5} y As^{+3} . Puede considerarse como una forma especial de adsorción, aunque con frecuencia se examina en forma separada.³⁹

- j) Ablandamiento con cal. El ablandamiento con cal es un proceso similar a la coagulación con sales metálicas. La cal $Ca(OH)_2$ se hidroliza y reacciona con el ácido carbónico para formar carbonato de calcio, el cual actúa como el agente adsorbente en la remoción de arsénico. Este proceso es típicamente usado solo con aguas muy duras y con tratamiento a pH en el rango de 10 a 12 Esta técnica no es apropiada para sistemas pequeños debido al alto costo.

La remoción (pruebas de jarras) de arsénico As^{+5} del agua (río, pozo y corriente) con una concentración desde 0,1 a 20 mg/L es de 40-70%. Para un rango de pH 9-10 incrementa la eficiencia de la remoción

cuando el ablandamiento con cal es seguido por coagulación con hierro.³⁹

- k) Coagulación-filtración-adsorción. La remoción de arsénico mediante la coagulación puede aplicarse combinando con filtración y/o con adsorción, para lo cual hay que estudiar las mejores condiciones de aplicación según las características del agua a tratar.
- l) Coagulación-filtración. En las plantas de tratamiento de agua, el As^{+5} puede ser removido en forma efectiva tanto por coagulación con sulfato de aluminio o hierro, como por los procesos de ablandamiento con cal y soda. Los coagulantes señalados se hidrolizan formando hidróxidos, sobre los cuales el As^{+5} se adsorbe y coprecipita con otros iones metálicos. La remoción de arsénico con procesos convencionales de coagulación con sales de aluminio y hierro y ablandamiento con soda son dependientes de la concentración inicial de este elemento, el pH del agua tratada, y el tipo y la dosis del coagulante.
- m) Coagulación- adsorción. La coagulación-adsorción con sales de hierro o aluminio es el método de tratamiento más documentado tanto para la remoción de arsénico, como de los compuestos disueltos y suspendidos del agua (arsénico, turbiedad, hierro, manganeso, fosfato y flúor). Con este método también se pueden obtener reducciones significantes de olor, color y precursores de trihalometanos. Sin embargo, las condiciones óptimas para remoción del arsénico dependerán de las características del agua y del proceso de tratamiento. Debido a la dificultad de remover As^{+3} por coagulación, se requiere de su oxidación a As^{+5} . En rangos de pH alto y bajo, la eficiencia de este método disminuye significativamente. Para asegurar la remoción del arsénico, un paso importante es la filtración (ej. uso de filtros de arena). El sulfato de aluminio es el coagulante más usado en el tratamiento del agua debido a

su bajo costo y manejo relativamente sencillo, aunque también se usan otros productos como el sulfato ferroso y férrico, clorosulfato férrico, cloruro férrico, alumbre, y carbonato de magnesio.

- n) Remoción in situ de Arsénico. El arsénico en aguas subterráneas es móvil en condiciones reductoras, pero es posible su inmovilización creando condiciones oxidantes en la superficie del acuífero. El acuífero subterráneo ha sido usado como un reactor bioquímico natural, que no genera residuos y lodos contaminados. La técnica es ideal para arsénico, hierro, manganeso, amonio y otras sustancias orgánicas. Se ha probado la eficiencia de la remoción del arsénico de una fuente de agua por coagulación con sales de hierro y aluminio, en dos situaciones: con formación de los sólidos in situ, y con adición de hidróxidos preformados al agua. En donde la remoción de As^{+5} in situ es cinco veces más eficiente que con el uso de los hidróxidos preformados. Esto sugiere que in situ el mecanismo de remoción del arsénico es a través del sólido formado con una gran superficie de adsorción o por coprecipitación.³⁹

3.9. Métodos Analíticos para Cuantificar Arsénico.

Hay distintos métodos para cuantificar arsénico y cada uno de ellos se utiliza dependiendo de las necesidades experimentales y según el tipo de muestra. A continuación se describen los más comunes.

3.9.1. Espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros.

La Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) es una técnica sencilla, conocida desde hace mucho tiempo y claramente "arsenoselectiva", sin embargo, los límites de detección con esta técnica no

son lo suficientemente bajos como para llevar a cabo la determinación de arsénico en la mayoría de las muestras reales.⁴⁰

El acoplamiento de un generador de hidruros al espectrómetro de absorción atómica (EAA-GH) aporta la sensibilidad requerida (Figura 2). La técnica de Generación de Hidruro, basada en la reacción de Marsh y Gutzeit en la cual se emplea zinc como reductor, se conoce bien desde hace años.⁴⁰ Ya en 1969, Holak la utilizó para mejorar la determinación de arsénico, cuya longitud de onda baja (193,7nm) dificulta su análisis por EAA. En la actualidad se usa con éxito para reducir los límites de detección.

Fundamento. La técnica consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrómetro de AA. La generación del hidruro, se consigue tratando la muestra que contiene arsénico con una disolución de borohidruro de sodio (NaBH_4) en medio ácido (HCl).

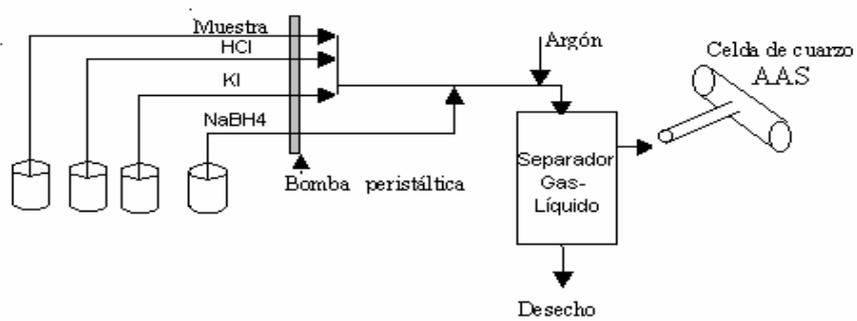


Figura 2. Representación esquemática del acoplamiento EAA-GH.

El reductor es el borohidruro de sodio, la reacción es completa y rápida cuando se trata de la especie inorgánica As^{+3} . En el caso de As^{+5} y las especies orgánicas monometilarsénico (MMA) y dimetilarsénico (DMA), la reacción es muy lenta por lo que es necesaria una reducción previa, para lo cual se utiliza yoduro de potasio (KI)-cisteína. Entre los sistemas de generación de hidruros, los que combinan las ventajas de la inyección en flujo, con la posterior detección por espectrometría por absorción atómica, es de las más usadas en la determinación total de arsénico, por que es sensible, rápido y minimiza los efectos de las interferencias, además resulta ser más cómodo de usar y apropiado para el análisis.⁴¹

3.9.2. Espectrometría de Emisión Atómica con Horno de Grafito.

El método consiste en inyectar un volumen de muestra dentro de un tubo de grafito, el cual es calentado a sequedad, remueve la parte principal de la matriz y finalmente atomiza al arsénico. En este estado absorbe la radiación proveniente de la lámpara específica que emite la radiación propia del arsénico.

La señal correspondiente a la absorción atómica, es proporcional a la concentración de arsénico en la solución. El límite de detección es de 0.5 $\mu\text{g/L}$ y las mediciones se pueden realizar usando curva de calibración o adición estándar.⁴²

3.9.3. Voltametría.

El análisis se realiza por redisolución anódica mediante un instrumento portátil de voltametría con un procedimiento simple para el análisis de campo de As III y As V .

El As III es determinado a un potencial de deposición de -0.2 V, luego todo el arsénico es oxidado a As V, y el arsénico total es determinado a un potencial de deposición de -1.6 V. La concentración original de As V se calcula por diferencia. Esta técnica utiliza un electrodo de oro. El límite de detección obtenido para el arsénico trivalente y pentavalente es de 0.5 µg/L., aunque las principales especies interferentes pueden ser el cobre, mercurio, zinc y bismuto.⁴²

3.9.4. Espectroscopia de Emisión Óptica con Formación de Plasma Inductivamente Acoplado.

La espectroscopia de emisión de plasma ofrece varias ventajas con respecto a los métodos de absorción de flama y electrotérmico. Entre sus ventajas esta la menor interferencia entre elementos, que es una consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas. En segundo lugar, se obtienen buenos espectros de emisión para la mayoría de los elementos en unas mismas condiciones de excitación, en consecuencia, se pueden registrar simultáneamente espectros para muchos elementos. Esta propiedad tiene especial importancia en el análisis multielemento de muestras muy pequeñas. Desde este punto de vista, las fuentes de flama son menos satisfactorias, porque las condiciones óptimas de excitación varían mucho de un elemento a otro; necesitan altas temperaturas para la excitación de algunos elementos y bajas para otros; por último, la región de la flama que permite obtener intensidades ópticas de la línea analítica es distinta de un elemento a otro. Otra ventaja de las fuentes de plasma, más energéticas, es que permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios (es decir, compuestos que son muy resistentes a la descomposición térmica, tales como óxidos de boro, fósforo, wolframio, uranio, circonio y niobio). Además las fuentes de plasma permiten la determinación de no metales como cloro,

bromo, yodo y azufre. Finalmente, los métodos con fuentes de plasma tienen intervalos lineales de concentración que abarcan varias docenas de órdenes de magnitud, a diferencia de los métodos de absorción que abarcan dos o tres órdenes.

Los espectros de emisión obtenidos utilizando fuentes de plasma, arco o chispa, con frecuencia son más complejos, están constituidos por cientos o incluso miles de líneas. Esta cantidad de líneas que es muy ventajoso cuando se busca información cualitativa, aumenta la probabilidad de interferencias espectrales en el análisis cuantitativo. Consecuentemente, la espectroscopia de plasma requiere equipos ópticos de mayor resolución y más caros que los de absorción atómica de flama o electrotérmica.⁴²

A pesar de sus diversas ventajas, es poco probable que los métodos de emisión que utilizan fuentes de alta energía desplacen por completo a los procedimientos de absorción atómica de flama y electrotérmico. De hecho, los métodos de absorción resultan ser complementarios. Entre las ventajas de los procedimientos de absorción y emisión atómicos se encuentran las de requerir equipos más simples y menos caros, menores costos de operación, una precisión algo mayor y que para obtener resultados satisfactorios no se necesita gran habilidad por parte del operador. Respecto a límite de detección, puede cuantificar 32 elementos a concentraciones de 0.01 a 0.1 $\mu\text{g/L}$, lo que hace un buen método de cuantificación.⁴³

3.9.5. Métodos de Campo

Debido a las condiciones de pobreza en algunos países y falta de personal técnico especializado para operar espectroscopia de absorción atómica algunas empresas como Hach Tech, Merck y Wagtech han diseñado pruebas y equipos portátiles para obtener resultados sin la

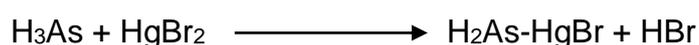
necesidad de transportar las muestras hasta laboratorios especializados, lo que trae consigo una reducción de costos y rapidez en obtención de resultados. La mayoría de estos métodos se basa en el método Gutzeit cuyo fundamento consiste en la formación de arsina que reacciona con bromuro mercúrico formando complejos coloreados. La intensidad de la mancha es proporcional a la concentración de As, la cual se compara con manchas estándar .

3.9.6. Arsenómetro Wagtech 10500

En esta investigación se utilizó este aparato, por lo tanto se describen sus características y manejo.

Fundamento:

Se basa en la producción de gas “arsina” y su cuantificación calorimétrica por medio de bromuro mercúrico (método de Gutzeit) utilizando un fotómetro para su lectura. Este método incluye la adición de ácido sulfámico para que el arsenato presente As^{+5} se reduzca a Arsenito As^{+3} , y la utilización de borohidruro de sodio para producir hidrógeno nascente, que reacciona con el As^{+3} liberando arsina H_3As y Ac. Sulfhídrico H_2S .⁴⁴ Antes de que los gases pasen por el detector de bromuro mercúrico el H_2S es capturado por un filtro que contiene acetato de plomo y es transformado en sulfuro de plomo. Finalmente la arsina reacciona con $HgBr_2$ para formar un complejo colorido:



La gama de colores que se produce va de amarillo a café cuya intensidad es proporcional a la cantidad de arsénico presente.³²

4.- MATERIALES Y MÉTODOS.

4.1. Equipo

- 1) Posicionador GPS de la marca Garmin III.
- 2) Termómetro de Mercurio marca Branam graduado de - 35° a 150° C.
- 3) Arsenómetro Wagtech mod 10500
- 4) Multipack para arsenómetro Wagtech mod 10500 para 5 muestras

4.2. Materiales

Pipeta automática de precisión marca LabMate 100/1000 µL

Recipientes de plástico de 250 y 500 ml boca ancha.

Guantes de látex

Cubreboca

Pipeta serológica de 10 ml pyrex

Matraces aforados de 50 ml de clase A pyrex

Vasos de precipitado de 250 ml Clase A pyrex

4.3. Reactivos

Los reactivos químicos utilizados fueron ácido nítrico de la marca Fermont de grado reactivo analítico y ácido clorhídrico de la marca Fermont que cumple con los requisitos de la ACS, patrón de Arsénico de 1000 ppm de la marca , extran para lavado del material, así como agua deionizada para lavado de equipo, y muestreo.

4.4. Definición del área de estudio

La elección de la zona de trabajo se hizo atendiendo indicaciones de los funcionarios del Distrito de Riego N° 037 con sede en H. Caborca, Sonora, tomando en cuenta su conocimiento de la zona. Este distrito de riego controla aproximadamente 840 pozos, pero la región de trabajo se limitó a un rectángulo definido por las longitudes 113°05' 112°25' y las latitudes 30°35' y 30°55'. El mapa de localización de los pozos muestreados se encuentra en el Anexo No 2.

4.5. Preparativos de muestreo

Los recipientes para recolección de agua se prepararon según la norma NOM-014-SSA1-1993 según se indica en el Anexo No 1.

4.5.1. Muestreo.

Para el muestreo se utilizaron los recipientes de plástico ya descritos, se tomaron muestras duplicadas marcando cada depósito con número de cuadro y número de pozo. Además se tomaron los siguientes datos:

- 1 Posición GPS
- 2 Datos de localización (poblado más cercano)
- 3 Uso.

Se introdujeron los frascos en bolsas selladas de plástico y se colocaron dentro de un depósito térmico.

Se tomó un total de 84 muestras seleccionadas aleatoriamente.

En estas condiciones se transportaron a un laboratorio de la Unidad Regional Norte de la Universidad de Sonora en donde fueron analizadas mediante el arsenómetro WagTech 10500. De cada muestra se hizo determinación doble y se reporta el promedio. Cada 10 muestras se corrió un patrón de 50 ppb para control de calidad. Para facilitar el análisis, se utilizó el aditamento multipack del arsenómetro con el cual se pueden correr 6 muestras simultáneamente y posteriormente su lectura consecutiva.

Las otras muestras se llevaron para su análisis a un laboratorio certificado en Hermosillo Sonora. Se participó en la práctica de las determinaciones en el espectrofotómetro de emisión atómica marca Perkin-Elmer Optima 2100DV.

4.6. Análisis con el Arsenómetro Portátil Wagtech 10500.

4.6.1. Preparación de la solución de arsénico de 0.05 µg/L.

El patrón poseía una concentración de 100,000 ppb de As. Se diluyó a una proporción 1:20,000 para obtener dos diluciones posteriormente:

1ª dilución: 10 µL en 1 L = 100 ppb de As

2ª dilución: 100 mL de la 1ª dilución en 200 mL de agua para obtener una concentración final de 50 ppb As.

1 ppb = 0.001 µg/L por lo tanto la concentración final (blanco) fue de 0.05 µg/L.

4.6.2. Preparación de la muestra y lectura en el arsenómetro.

En la Figura 3 se esquematiza el procedimiento para la preparación y lectura de la muestra problema. En un matraz de 125 mL se agregaron 50 mL de la muestra a analizar. Se le añadió después el contenido de un sobre

de ácido sulfámico (A1) y se agregó la tableta de borohidruro de sodio (A2). En la boca del matraz se colocó la trampa con los portafiltros correctamente ajustados. Después de permitir el transcurso de la reacción por un tiempo de 20 min, el filtro negro fue retirado y se procedió a realizar la lectura directamente en el arsenómetro, colocando el filtro en la ranura correspondiente. Antes de la lectura de cada muestra se corrió el blanco colocando el filtro negro limpio en la ranura del Arsenómetro.

El arsenómetro cuenta con un aditamento complementario que consiste en 5 matraces con sus trampas y portafiltros lo que permite preparar 5 muestras simultáneas para su lectura consecutiva permitiendo el ahorro de tiempo para el análisis de gran cantidad de muestras. A continuación se presentan los pasos para utilizar el arsenómetro en esta modalidad.

Para poner en marcha el arsenómetro se tomó un portafiltros negro con su filtro correspondiente, este sirvió como blanco. Para lecturas de una sola muestra se programó el equipo en la modalidad individual con el signo (*). Para varias lecturas se utilizó el programa para lecturas múltiples con el signo (#). En la pantalla del arsenómetro aparecerá muestra la indicación "Insert Slide" que permite insertar el portafiltros negro (usado como el blanco) y después de esperar varios segundos; aparece la indicación "Remove Slide" que indica que se debe retirar el portafiltros iniciando el conteo de 20 minutos. Transcurrido este tiempo los portafiltros fueron retirados de las trampas coladas en los matraces de reacción y se procedió a realizar las lecturas. Para concentración superiores a las 5 $\mu\text{g/L}$ fue necesario realizar diluciones.

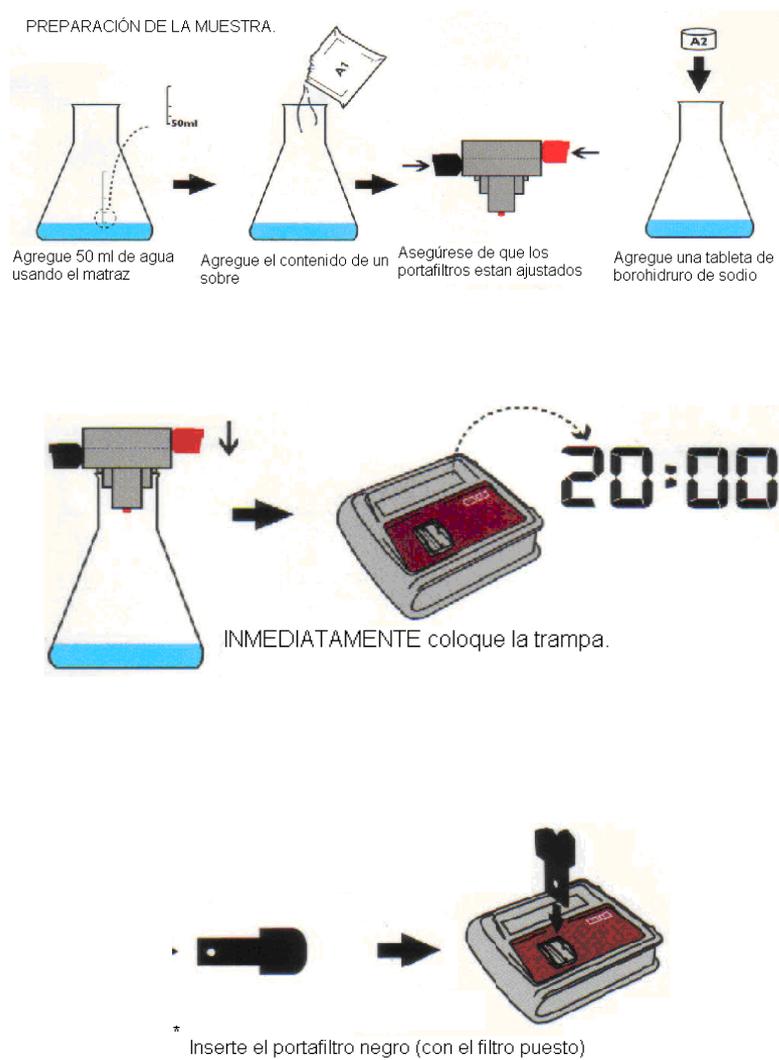


Figura 3. Preparación de la muestra y lectura en el Arsenómetro Wagtech.
Fuente: www.wagtech.co.uk

4.6.3. Análisis con el Espectrofotómetro de Emisión Atómica.

El análisis de las muestras por ICP-HG se realizó en el laboratorio de referencia Analítica del Noroeste ubicado en la Ciudad de Hermosillo Sonora. Las muestras fueron leídas directamente en el espectrofotómetro Perkin Elmer Optima 2100 DV.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El análisis en el APW fue un procedimiento de fácil manejo y operación, además, utilizando el complemento de muestras simultaneas fue posible analizar 5 muestras en 20 min, requiriendo 12 horas de trabajo efectivo para las 84 muestras por duplicado y con blancos respectivos. La técnica de ICP-HG requirió de mayor trabajo en la estabilización del equipo y la preparación de las muestras para su lectura. Este aparato determina los resultados de los análisis en unidades de partes por billón, por lo que fue necesario hacer las conversiones correspondientes a microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$) que son las reportadas por el método de referencia.

5.1. Análisis de Resultados

Los resultados del análisis por el método de ICP-HG y APW se encuentran en la Tabla 1. En total se analizaron 84 pozos distribuidos homogéneamente en la región agrícola de Caborca Sonora. Cada muestra se analizó por duplicado obteniéndose un promedio de cada análisis para los dos métodos utilizados. Solamente en las muestras (26, 28, 69, 70, 76 y 84) correspondiente a 6 pozos no se detectó As por ambos métodos. La mayor concentración detectada fue la correspondiente a la muestra número 39 con un valor de $0.115 \mu\text{g/l}$. De los 84 pozos analizados se observó que la concentración promedio de arsénico fue de $0.017 \pm 0.016 \mu\text{g/l}$. El resumen de la estadística descriptiva se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1. Análisis de arsénico ($\mu\text{g/l}$) por arsenómetro portátil WagTech 10500 (APW) y espectrofotometría de emisión atómica (ICP-HG).

Número de Muestra	Lectura en APW		Promedio APW	Lectura en ICP-HG Promedio
	Replica 1	Replica 2		
1	0,007	0,021	0,014	0,016
2	0,02	0,036	0,028	0,031
3	0,03	0,02	0,025	0,022
4	0,03	0,046	0,038	0,035
5	0,017	0,021	0,019	0,014
6	0,084	0,098	0,091	0,092
7	0,104	0,09	0,097	0,115
8	0,007	0,017	0,012	0,009
9	0,015	0,021	0,018	0,021
10	0,018	0,012	0,015	0,018
11	0,004	0,008	0,006	0,01
12	0,025	0,015	0,02	0,015
13	0,017	0,025	0,021	0,018
14	0,007	0,001	0,004	0,01
15	0,001	0,001	0,001	0,006
16	0	0,002	0,001	0,009
17	0,014	0,018	0,016	0,012
18	0,018	0,01	0,014	0,012
19	0,009	0,013	0,011	0,006
20	0,016	0,02	0,018	0,022
21	0,013	0,015	0,014	0,011
22	0,017	0,019	0,018	0,014
23	0,029	0,017	0,023	0,019
24	0,026	0,012	0,019	0,017
25	0,019	0,015	0,017	0,013
26	N.C	N.C	N.C	N.C
27	0,013	0,011	0,012	0,008
28	N.C	N.C	N.C	N.C
29	0	0,002	0,001	0,008
30	0,01	0,002	0,006	0,001
31	0,033	0,037	0,035	0,036
32	0,027	0,031	0,029	0,027
33	0,015	0,017	0,016	0,018
34	0,022	0,016	0,019	0,017
35	0,028	0,024	0,026	0,023

Continuación de la Tabla 1.

Número de Muestra	Lectura en APW		Promedio APW	Lectura en ICP-HG Promedio
	Replica 1	Replica 2		
36	0,022	0,036	0,029	0,026
37	0,029	0,035	0,032	0,029
38	0,035	0,029	0,032	0,035
39	0,072	0,058	0,065	0,061
40	0,009	0,013	0,011	0,008
41	0,017	0,023	0,02	0,016
43	0,028	0,016	0,022	0,021
44	0,012	0,026	0,019	0,016
45	0,015	0,017	0,016	0,012
46	0,001	0,001	0,001	0
47	0,01	0,016	0,013	0,014
48	0,008	0,014	0,011	0,008
49	0,007	0,011	0,009	0,008
50	0,015	0,005	0,01	0,01
51	0,008	0,012	0,01	0,007
52	0,003	0,005	0,004	0,006
53	0,028	0,014	0,021	0,018
54	0,026	0,014	0,02	0,017
55	0,023	0,027	0,025	0,022
56	0,018	0,026	0,022	0,023
57	0,005	0,009	0,007	0,009
58	0,03	0,036	0,033	0,032
59	0,006	0,01	0,008	0,005
60	0,007	0,001	0,004	0,006
61	0,015	0,019	0,017	0,011
62	0,008	0,014	0,011	0,007
63	0,019	0,001	0,017	0,014
64	0,003	0,005	0,004	0,006
65	0,008	0,01	0,009	0,006
66	0,008	0,008	0,008	0,006
67	0,016	0,008	0,012	0,008
68	0,018	0,014	0,016	0,014
69	N.C	N.C	N.C	N.C
70	N.C	N.C	N.C	N.C

Continuación de la Tabla 1.

Número de Muestra	Lectura en APW		Promedio APW	Lectura en ICP-HG Promedio
	Replica 1	Replica 2		
71	0,026	0,024	0,025	0,024
72	0,018	0,028	0,023	0,022
73	0,001	0,001	0,001	0
74	0,017	0,023	0,02	0,017
75	0,016	0,02	0,018	0,021
76	N.C	N.C	N.C	N.C
77	0,015	0,025	0,02	0,017
78	0,025	0,015	0,02	0,022
79	0,02	0,028	0,024	0,021
80	0,021	0,015	0,018	0,015
81	0,02	0,026	0,023	0,025
82	0,018	0,014	0,016	0,018
83	0,03	0,032	0,031	0,026
84	N.C	N.C	N.C	N.C
Promedio	0,0173	0,0178	0,0175	0,0168
DS	0,016	0,016	0,016	0,017

*N.C = Límite No Cuantificable

Tabla 2. Estadística descriptiva para los 84 muestras analizadas por el Arsenómetro Portátil Wagtech 10500 (APW) y Espectrofotómetro de Emisión Atómica (ICP-HG).

	APW	ICP-HG
Media	0.0177	0.0168
Error típico	0.0017	0.0018
Mediana	0.0165	0.014
Moda	0.02	0
Desviación estándar	0.0161	0.0171
Varianza de la muestra	0.00026	0.00029
Curtosis	11.239	16.341
Coficiente de asimetría	2.793	3.479
Rango	0.097	0.115
Mínimo	0	0
Máximo	0.097	0.115
Suma	1.487	1.416
Cuenta	84	84

5.2. Análisis de la exactitud.

Para la comparación de la exactitud entre dos métodos se utilizó la prueba t de student, o simplemente la prueba t que generalmente se recomienda para este objetivo. La prueba t se basa en la formulación de la hipótesis nula e inicialmente asume que no existe diferencia significativa entre los dos métodos. Después del cálculo final y la comparación de los valores t , la hipótesis es rechazada o aceptada. Si los cálculos indican un rechazo, la exactitud del nuevo método es significativamente diferente de la del método de referencia.⁴⁶

En este trabajo se compararon los resultados de los análisis practicados a los 84 muestras de los diferentes pozos por ambos métodos: ICP-HG y APW.

El valor t se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$t_{calc} = (n)^{1/2} * d_{prom} / DS_d \quad (1)$$

Donde: n = número de muestras analizadas

d_{prom} = media de las diferencias entre los resultados de ambos métodos.

DS_d = Desviación estándar de las diferencias.

La desviación estándar de las diferencias puede ser calculada con la siguiente ecuación:

$$DS_d = [\sum (d - d_{prom})^2 / n - 1]^{1/2} \quad (2)$$

Donde d es la diferencia entre los análisis de cada muestra obtenidos por los dos métodos.

Entonces la desviación estándar resultó:

$$DS_d = 0.00367$$

Sustituyendo este valor en la ecuación 1 se obtiene:

$$t_{calc} = (84)^{1/2} \frac{0.000845}{0.003675}$$

$$\underline{t_{calc} = 2.1079}$$

Valor t_{crit} obtenido directamente con el programa Excel para 83 grados de libertad y un valor de $\alpha = 0.05$.

$$\underline{t_{crit} = 0.7425}$$

El valor t_{calc} se comparó con el valor de la t_{crit} obtenida por Excel (t de tabla) obteniéndose que el valor t_{calc} es mayor que el valor t de la t_{crit} de tablas. Por lo tanto se decide que la hipótesis se debe rechazar. Esto indica que si existe diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) de exactitud entre las lecturas del método de APW comparadas con el ICP-HG.

5.3. Análisis de la Precisión

Después de establecer la exactitud del método, se comparó la precisión de los dos métodos para completar la comparación de procedimientos. Primeramente se determinó la desviación estándar de cada método utilizando los duplicados del análisis. El APW mostró una desviación estándar para las diferencias de cada par de replicas de 0.0075, esto implica un alto valor comparado con las lecturas originales arrojando un coeficiente de variación muy alto (9.8). La prueba F, que se basa en una comparación de la varianza o bien el cuadrado de las desviaciones estándar de los dos métodos.⁴⁶

$$F = S_1^2 / S_2^2 \quad (3)$$

donde: S_1 = desviación estándar del método 1

S_2 = desviación estándar del método 2

Debido a la falta de los datos de cada duplicado en el análisis de ICP-HG, esta prueba no fue posible completarla. Sin embargo, se realizó un análisis de regresión lineal para las lecturas en ambos métodos como se muestra a continuación.

5.4. Análisis de Regresión Lineal

Cuando se analizan los resultados de una prueba de laboratorio por dos métodos diferentes, probablemente un nuevo método y el existente, podría ser más fácil observar la correlación en forma gráfica. Los resultados obtenidos por un método pueden ser trazados frente a los obtenidos por un segundo método y así obtener una gráfica de dispersión de los datos experimentales.

En la Figura 4 se graficaron los datos experimentales obtenidos por el APW contra los analizados por ICP-HG. Los símbolos representan los datos experimentales mientras que la línea sólida representa a la regresión lineal. Cuando existe una perfecta correlación, todos los puntos caen en una línea recta que parte del origen con un ángulo de 45°, como muestra la línea de trazos. La ecuación de regresión obtenida para la comparación de ambos métodos es:

$$y = 0.9206x + 0.0021$$

Con un coeficiente de regresión lineal $R^2 = 0.95$, lo cual implica que los datos se encuentran dentro de una línea recta con un nivel de confianza aceptable ($p < 0.05$).

La desviación del valor de la intersección con respecto a cero es una estimación del grado de inexactitud. Cuando los dos métodos no son idénticos, la intersección no será cero y la pendiente será distinta de uno. En este trabajo se encontró que la dispersión de los datos analizados por APW presenta una intersección de 0.0021 diferente del origen (cero). Esto indica una inexactitud positiva ya que el valor es mayor que cero. Esto es, los resultados obtenidos por el método APW son constantemente mayores o menores a los obtenidos por el método ICP-HG, esta diferencia se debe a la inexactitud del método APW.⁴⁶ Esta inexactitud puede deberse a la química de la reacción o a la técnica utilizada en la realización de la prueba.

Una pendiente próxima al valor de uno indica una buena correlación entre los dos métodos. Cuando hay una pobre correlación entre los dos métodos, la pendiente será significativamente más baja o más alta que uno.

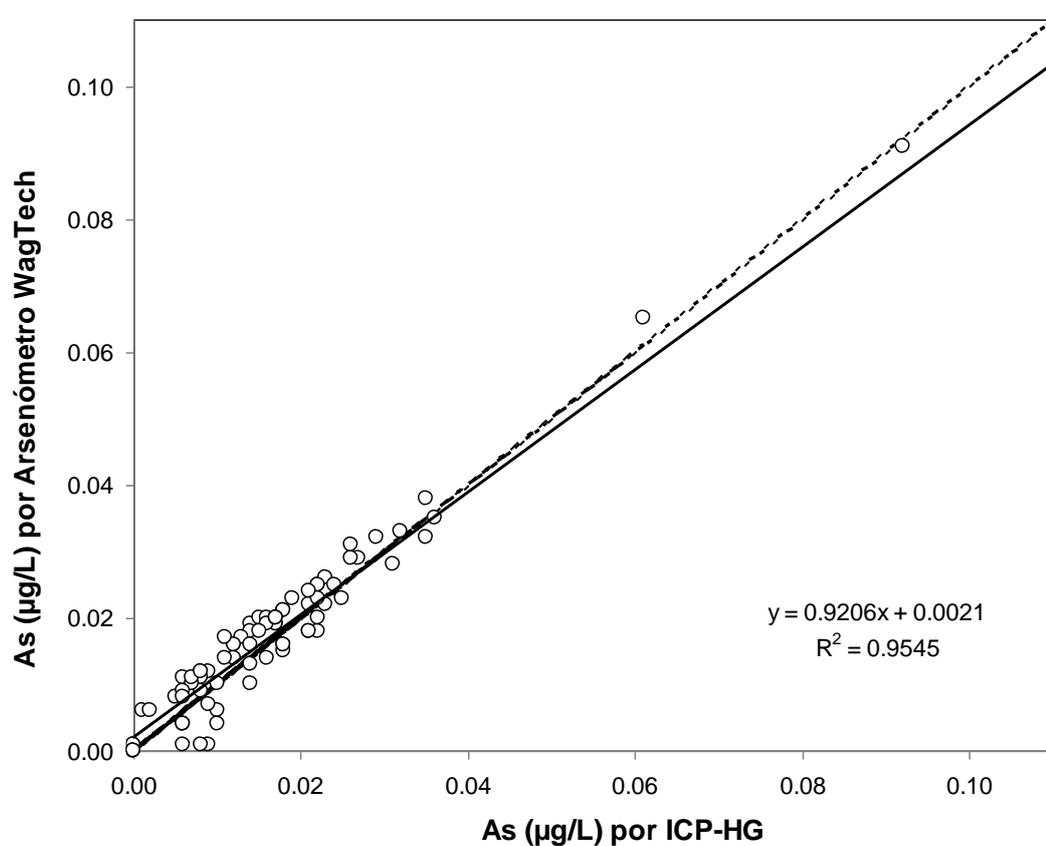


Figura 4. Gráfica de la correlación entre el método del arsenómetro portátil Wagtech (APW) y el método de espectrofotometría de emisión atómica (ICP-HG).

En lugar de una línea recta se podría observar una tendencia a la curvatura que indicaría una falta de linealidad más allá de un cierto valor en la medición. El punto de desviación puede indicar el límite superior de la linealidad en el análisis.

En este trabajo se encontró que la correlación de los métodos presenta una pendiente de 0.92, lo cual es significativamente menor ($p < 0.05$). Sin embargo, no existe diferencia significativa si se fija el valor de $\alpha = 0.10$. Observando que la línea de regresión se desvía de la linealidad en función de la concentración se concluye que los errores del método APW son del tipo proporcional. Esto implica que a mayor concentración el APW arroja valores menores a los reportados por el método de referencia ICP-HG.

5.5 Histograma.

En este trabajo fue posible establecer los valores normales de As en las muestras de agua de los pozos analizados, calculando y representando la frecuencia de los valores. Para la construcción del histograma de distribución de frecuencias se definieron clases con un intervalo de 0.01 $\mu\text{g/l}$.

Se obtuvo una curva de distribución como se muestra en la Figura 5 que representa la población en la cual los valores son normales. Los resultados de la prueba con valores más altos que la media + 4 DS y más bajos que la media - 4 DS se eliminaron por visualización. La media y desviación estándar se recalcularon con los datos restantes. De esta forma se puede observar que los datos se distribuyen normalmente con una media de 0.014 $\mu\text{g/l}$ y desviación estándar de 0.009 $\mu\text{g/l}$. El coeficiente de variación de los datos resultó de 0.64.

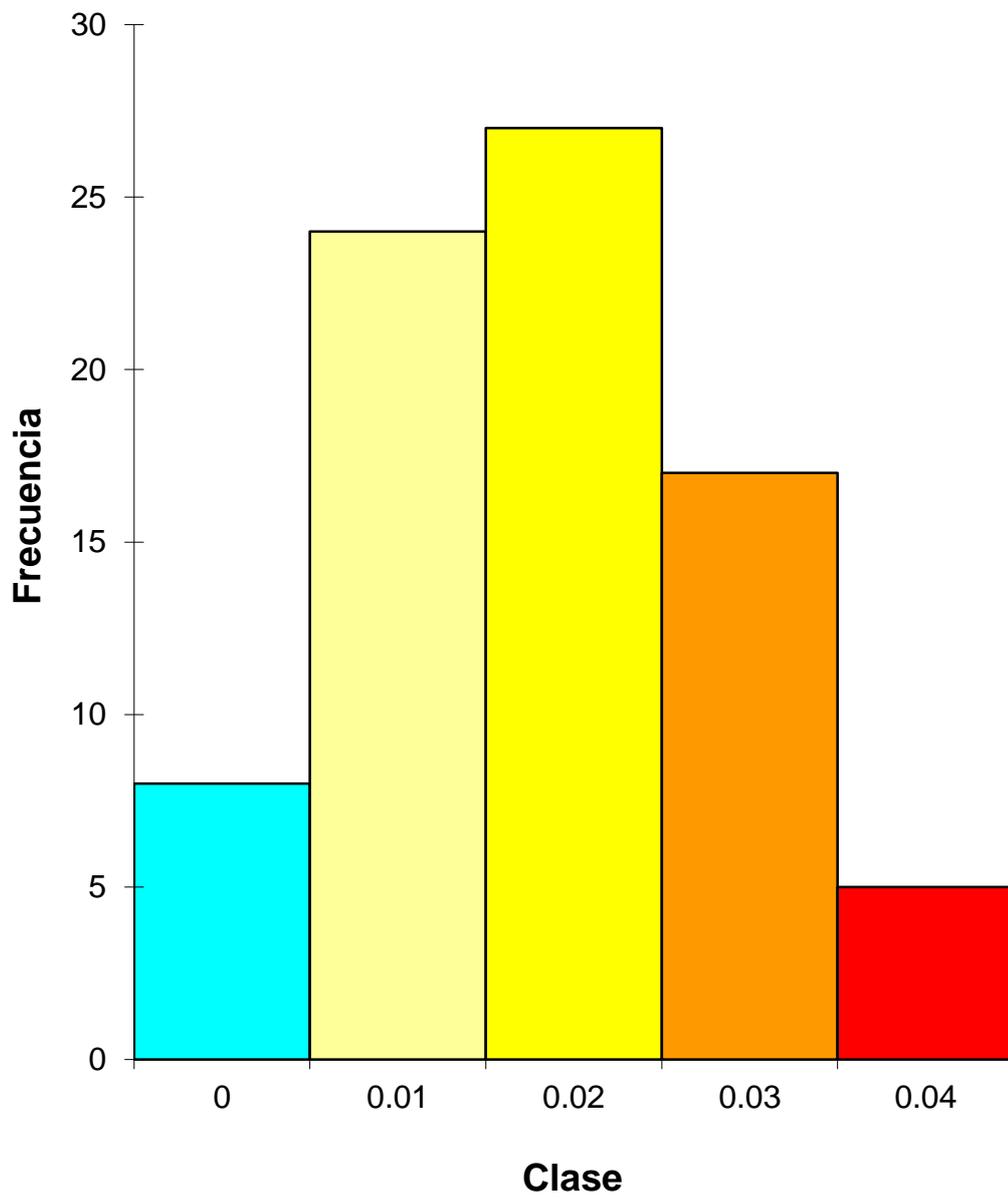


Figura 5. Histograma de Frecuencias que muestra una distribución normal de los datos.

Tomando los valores incluidos en esta curva se determinó el intervalo normal considerado como $\text{media} \pm 2 \text{ DS}$. Por lo tanto los niveles normales de arsénico en los pozos de la costa agrícola se encontraron de 0 a 0.032 $\mu\text{g/l}$.

La Figura 6 muestra la gráfica de Pareto para el total de datos obtenidos, observándose la distribución de la frecuencias acumuladas. Existen 3 valores (0.115, 0.092 y 0.061 $\mu\text{g/L}$) que sobrepasan el límite establecido por la norma que es de 0.05 $\mu\text{g/L}$ (NOM 127 SSA. 1994), representados por un color oscuro.

La Figura 7 muestra la distribución de As en los pozos de la zona agrícola de Caborca. Los puntos de color rojo indican los pozos con un valor superior a los límites establecidos por la Norma Mexicana ($> 0.050 \mu\text{g/l}$). Los puntos de color azul son aquellos que presentaron concentraciones mínimas de As ($< 0.010 \mu\text{g/l}$), mientras que los puntos naranja y amarillos sus concentraciones oscilan entre 0.020 a 0.040 $\mu\text{g/l}$ de As. En esta figura se puede observar las regiones críticas de concentración de As en la región. Las mayores concentraciones de As se encontraron en las coordenadas de Altitud N $30^\circ 50'$; Longitud W $112^\circ 40'$ (cuadrante 34) y en Altitud N $30^\circ 55'$; Longitud W $113^\circ 00'$ (cuadrante 16). Además, se observa una línea diagonal de concentración intermedia de arsénico que se encuentran hacia el noreste desde la coordenada Altitud N $30^\circ 55'$ (cuadrante 16); Longitud W $113^\circ 00'$ hasta Altitud N $30^\circ 45'$; Longitud W $112^\circ 25'$ (cuadrante 52). También es claro observar que los pozos con menor concentración de arsénico se distribuyen hacia el suroeste de esta diagonal desde las coordenadas Altitud N $30^\circ 50'$; Longitud W $113^\circ 00'$ (cuadrante 31), hasta Altitud N $30^\circ 40'$; Longitud W $112^\circ 25'$ (cuadrante 67).

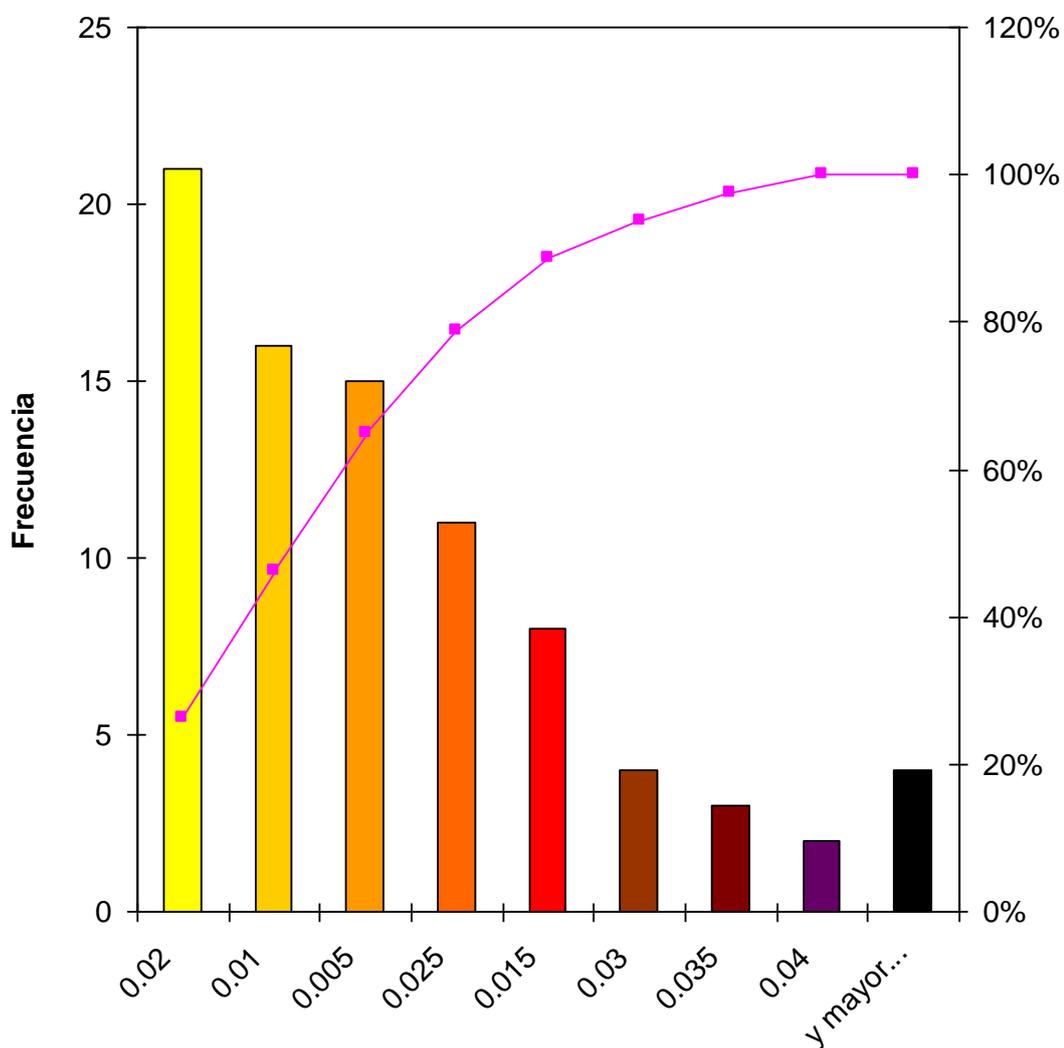


Figura 6. Gráfica de Pareto que muestra el comportamiento de los análisis realizados por el método de Arsenómetro portátil Wagtech (APW).

AQUÍ VA EL MAPA tamaño carta NO QUITAR ESTA HOJA.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró obtener información sobre el contenido de arsénico de 84 pozos de la región agrícola de Caborca, Sonora. Los análisis fueron realizados por dos metodologías, validando los resultados del arsenómetro portátil con un equipo de espectrometría de emisión atómica.

Aun cuando el análisis estadístico de la exactitud y precisión del método APW mostró una diferencia significativa, las ventajas del uso del arsenómetro portátil sugieren su aplicación en estudios de campo, donde no se cuente con los recursos y los equipos sofisticados de análisis como el ICP-GH o EAA-GH.

Del total de pozos analizados en la costa agrícola de Caborca, Sonora solamente se encontraron 3 pozos que sobrepasan las normas establecidas para el uso y consumo humano. Esto representa solamente el 3.5% de casos con alto contenido de As.

Se logró determinar que los niveles normales de arsénico en los pozos de la costa agrícola de Caborca se encuentran de 0 a 0.032 $\mu\text{g/l}$ de los cuales corresponde al 95% de los casos.

Se realizó una cartografía gráfica de la distribución de arsénico en el área de muestreo, resaltando las zonas de mayor riesgo basadas en las concentraciones encontradas. Se encontraron dos cuadrantes con mayor concentración de arsénico (16 y 34).

7. BIBLIOGRAFÍA

47. Aragonés, S.N.2001. Nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo en la comunidad de Madrid. Rev. Esp. Salud Pública ,75:421-432.
48. Galindo, G. 2005. Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II seminario Hispano Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea.
http://www.producciónbovina/agua_bebida/arsénico. [Accesado 2008-11-08],
49. Córdova D. 2000. Metales y Metaloides: Arsénico. Toxicología. Manual Moderno. 4ª edición. pp. 248-252.
50. Steven, L., Maslak. P., Wang, Z.G.1998. "Complete Remission After Treatment of Acute Promyelocytic Leukemia with Arsenic Trioxide" H.J G. The New England Journal of Medicine.339;19.
51. Cotton, F.A. and Wilkinson G. 1998. Química Orgánica Avanzada 7 ed, pp 91. Ed. Limusa.
52. IRIS. "Integrated Risk Information System" 2003. (<http://www.epa.gov/iriswebp/iris/index.htm>. [Accesado 2008-10-28].
53. Mappers R. 1977. "Experiments on Excretion of Arsenic in Urine". International Archives of Occupational and Environmental Health, 1977, 40, 267-272.
54. Albert L.A. 1997. Arsénico. Curso Básico de Toxicología Ambiental, pp 85-93. Editorial Limusa. OPS-OMS. Mexico.
55. Hsueh Y. 1997 "Serum β -carotene level, arsenic methylation capability, and incidence of skin cancer". Cancer Epidemiology, Biomarkers and Prevention. 6: 589-596.
56. Hopenhayn-Rich Claudia, Biggs Mary Lou, Smith Allan H., Kalman David A. and Moore Lee E. 1996. "Methylation Study of a Population Environmentally Exposed to Arsenic in Drinking Water". Environmental Health Perspectives. 104, 6 pp 620-628,
57. Styblo, M., Delnomdedieu, M., Thomas, D.J., 1995. "Biological mechanisms and toxicological consequences of the methylation of arsenic". In: Toxicology of metals-biochemical aspects, Handbook of experimental pharmacology.

58. Toxicological Profile for Arsenic. 2000. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). U.S. Department Of Health and Human Services. Public Health Service. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>.)
59. ATSDR. 2000. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Toxicological Profile for Arsenic. U.S. Department Of Health and Human Services. Public Health Service. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>.) [Accesado 2008-09-18].
60. Gisbert, J. A. ,Villanueva, C. 2004. Intoxicación por Arsénico en Medicina Legal y Toxicología. 4^{ta} ed. Editorial Masson, España, pp 708-718.
61. Josephson J. 2001. Arsenic and Endocrines. Environmental Health Perspectives 109:3 <http://ephnet1.niehs.nih.gov/docs/2001/109-3/ss.html>.
62. Suarez, M.L., Gonzalez, F.J., Delgado, D., Gonzalez, W., Rubio ,C., Hardisson, A. 2004. Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. Cuad. med. forense, no. 35 pp. 05-14. <http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1135-76062004000100001&lng=es&nrm=iso>. ISSN 1135-7606 [Accesado 2009-02-12].
63. Varela,J., López,L., Montiel, A. 2003. El arsénico y sus riesgos. Revista Universidad de Sonora, pp 46-48. <http://www.revistauniversidad.uson.mx/revistas/20-20articulo%2013.pdf>
64. Mathew J. 1994. Arsénico. Toxicología Moderna pp 138-142. Ed. Doyma S.A.
65. Corey G, Galvão L. 1997. Arsénico. Serie Vigilancia 3. OPS, OMS, CPEHSPA. Metepec, Mexico.p.1-22.
66. Castro M.L., Wong M. 1999. Remoción de Arsénico a Nivel Domiciliario. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS). <http://cepis.ops-oms.org/index.html>. [Accesado 2009-03-06].
67. Foa, V.,Colombi, A.,Marrón,M.,Buratti,M.1987. Indicadores Biológicos para la valoración de la exposición humana a los compuestos químicos industriales: Arsénico. pp 21. <http://publicaciones.san.gva.es/publicaciones/documentos/V.3702-1994.pdf>. [Accesado 2008-10-30].

68. Grown Water and Drinking Water 1997.
(http://es.eca.gov/ncerga_abstract/grants/97/arsenic). [Accesado 2008-08-18].
69. Lillo, J. 2005. Peligros Geoquímicos: Arsénico de Origen Natural en las Aguas. http://www.ucm.es/info/crismine/Ambiente_Serena/Tema_As.html. [Accesado 2008-12-09].
70. EPA. Office of water. 2000. <http://www.epa.gov/safewater/agua/estandares.html>. [Accesado 2008-10-25].
71. Anawar, H.M., Akai, J., Komaki, K., terao, H., Yosioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S., Kikuo, K. 2003. "Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh sources and mobilization processes". J. Geochem. Explor. 77, 109-131.
72. Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". Applied Geochemistry, 17, 517-568.
73. Wang, L., Huang, J. 1994. "Chronic arsenism from drinking water in some areas of Xinjiang, China. In: Nriagu," J.O. (ed.). Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects. John Wiley, New York, pp.159 .172.
74. Berg, M., Tran ,H. C., Nguyen, T. C., Pham, H.V., Schertenleib, R., Giger, W., 2001. "Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat". Environ.Sci.Technol.35, 2621-2626.
75. Sancha, A.M., Castro, M.L. 2001. "Arsenic in Latin America: occurrence, exposure, health effects and remediation".
76. Del Razo, L.M., Hernández, J.L., García-Vargas, G.G., Ostrosky-Wegman, P., Cortinas de Nava, C., Cebrián, M.E. 1994. "Urinary excretion of arsenic species in a human population chronically exposed to arsenic via drinking water". A pilot study In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O., Cothorn.
(http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bull4333/Spanish/article5_s_p.pdf).
77. Wyatt C. Jane, Verónica López Quiroga, Rita Teresa Olivas Acosta and Rosa Olivia Méndez. 1998 "Excretion of Arsenic (As) in Urine of Children, 7-22 Years, Exposed to Elevated Levels of As in the City Water Supply in Hermosillo, Sonora, México". Environmental Research, Section A 78 , pp 19-24.

78. Espinoza E y E. Lugo 2006. "Evaluación del arsenómetro portátil WE10500 para la cuantificación de arsénico en agua." Biotecnia vol 8 N° 3 PP. 46-53.
79. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salubridad y Asistencia. <http://www.ssa.gob.mx/norm/127ssa14.html>.
80. NOM-117-SSA-1-1994. Bienes y servicios, método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Secretaría de Salubridad y Asistencia. <http://www.ssa.gob.mx/norm/117ssa14.html>.
81. NOM-CCA-031-ECOL/1993. "Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales Provenientes De La Industria, Actividades Agroindustriales, De Servicios Y El Tratamiento De Aguas Residuales A Los Sistemas De Drenaje Y Alcantarillado Urbano O Municipal". Secretaría De Salubridad Y Asistencia. <http://www.cepis.ops.oms.org/eswww/proyecto/repidisc/publica/repindex/rep066/diario.html>.
82. EPA-815-F-00-07. 2001. Environmental Protection Agency. <http://www.waternunc.com/gov/epa07.html>
83. EPA-816-K-02-018. Environmental Protection Agency. 1997. <http://www.epa.gov/safewater/ars/implement.html>
84. Castro M.L. 2006. Remoción el Arsénico en el agua de bebida y biorremediación de suelos. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS-SB/SDE/OPS) Urbanización Camacho, La Molina, Lima, Perú. International Congress. Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. Mexico City.
85. Castro M.L., Wong, M. 1999. Remoción de Arsénico a Nivel Domiciliario. Hojas de Divulgación Técnica (HDT) CEPIS N° 74, pp 1-10. <http://www.cepis.org.pe/eswww/proyecto/repidisc/publica/hdt/hdt74/hdt74.html> [Accesado 2009-03-09].
86. Morand, E. 2004. Determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS).

87. Silva, P. 2008. Validación de la metodología para determinación cuantitativa de arsénico en aguas potables por generación de hidruros. *Revista Tecnología en Marcha*. Vol. 21-2. pp. 25-29. http://www.tec.cr/sitios/Vicerrectoria/vie/editorial_tecnologica/Revista_Tecnologia_Marcha/pdf/tecnologia...21-2/21-2%2025-29.pdf.
88. Grigolato, R. 2008. Metodología para la Determinación de Arsénico. El arsénico en el agua y su influencia en la salud humana. *Revista CNEA*. Vol 2 pp 23-25. www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/docs/Taller%20Arsenico/Presentación%20Santa%20Fé%2008.ppt [Accesado 2008-12-06].
89. Skoog D.A., Holler F.J. and Nieman T.A. 2001. *Principios de Análisis Instrumental* 6ª Edición p. 281-283. Editorial Mc Graw Hill.
90. Kosmos, W. 2000. "The evaluation of the arsenator". Department of Analytical Chemistry, Graz University, Austria. (<http://bicn.com/acic/resources/infobank/dch98-12conf/paper2-3,thm>).
91. NOM-014-SSA1-1993. "Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados". <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/014ssa13.html> - 50k.
92. Dharan, M. 2002. Comparación de Procedimientos. En *Control de Calidad en el Laboratorio Clínico*. 2ª. Edición. Ed. Reverte., pp:163-168.

ANEXO 1.

Los envases y material de vidrio fueron lavados con solución jabonosa de extran enjuagados perfectamente y reposados en una solución de HNO₃ al 5% por lo menos durante 2 horas. Se enjuagaron con agua deionizada según norma NOM-014-SSA1-1993 "Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados".

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Análisis de As ($\mu\text{g/L}$) por arsenómetro portátil Wagtech 10500 (APW) y espectrometría de emisión atómica (ICP-HG).....	38
2. Estadística descriptiva para las 84 muestras analizadas por APW y por ICP-GH.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura		
Página		
	1. Biotransformación del arsénico inorgánico.....	9
	2. Representación esquemática del acoplamiento EAA- GH.....	26
	3. Preparación de la muestra y lectura en el arsenómetro WagTech.....	35
	4. Gráfica de correlación entre al ICP-HG y APW.....	46
	5. Histograma de Frecuencias que muestra una distribución normal de los datos.....	48
	6. Gráfica de Pareto que muestra los resultados obtenidos por el método de APW.....	50
	7. Distribución de arsénico en los pozos muestreados.....	51

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<i>ADN</i>	Ácido Desoxirribonucleico.
<i>APW</i>	Arsenómetro portátil WagTech.
<i>As</i>	Arsénico.
<i>DMA</i>	Ácido dimetil arsénico
<i>EAA</i>	Espectrofotometría de absorción atómica
<i>GPS</i>	Geographic position system
<i>GSH</i>	Glutación reducido.
<i>MMA</i>	Ácido monometilarsónico
<i>pH</i>	potencial Hidrógeno
<i>ppb</i>	partes por billón

