

**ENSAYO INTERLABORATORIO PARA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO
EMPLEANDO MUESTRAS REFERENCIA Y AGUAS SUBTERRÁNEAS DE
RAFAELA (SANTA FE) Y CINTRA (CÓRDOBA)**

Heredia, Angélica C.¹; Gómez Avila, Jenny¹; Crivello, Mónica E. ¹; Schierano, M. Celeste²; Griffa, Carina²; Boglione, Rosana²; Panigatti, M. Cecilia².

1: Centro de Investigación y Tecnología Química- CONICET – UTN - FRC
Facultad Regional Córdoba
Universidad Tecnológica Nacional
Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria.
e-mail: angelicaheredia@gmail.com

2: Grupo de Estudios de Medio Ambiente (GEM)
Facultad Regional Rafaela
Universidad Tecnológica Nacional
Acuña 49 (2300) Rafaela, Santa Fe
e-mail: labquimicautn@gmail.com, cecipanigatti@hotmail.com

Resumen *En el marco del Proyecto Integrador de determinación de la calidad de agua (PRODECA) de la UTN, se conformó una comisión con la finalidad de realizar ensayos en diferentes laboratorios para determinar Arsénico(III), Arsénico(V) y Arsénico total tanto en muestras referencias como en aguas subterráneas. Como material de referencia se prepararon dos soluciones de concentraciones conocidas de As(III) y As(V). Las muestras de agua subterráneas recolectadas pertenecieron, a la ciudad de Rafaela (Santa Fe) y la localidad de Cintra (Córdoba). Las mismas se preservaron empleando tres medios diferentes (ácido clorhídrico, ácido ascórbico y ácido nítrico). De la actividad participaron 12 laboratorios que utilizaron métodos analíticos de propia elección, conforme a sus procedimientos de rutina. La evaluación de desempeño de los laboratorios participantes se realizó mediante el cálculo del parámetro “z-score”. En la determinación de arsénico total de las soluciones referencia, todos los laboratorios, excepto uno, tuvieron desempeño satisfactorio ($|z| \leq 2$). En cuanto a la cuantificación de As_{total} en las muestras de agua subterránea se obtuvo un promedio de $160,3 \pm 24,4 \mu\text{g/L}$ para Rafaela y $2571,0 \pm 540,1 \mu\text{g/L}$ para Cintra, descartando valores informados como no detectado o mayores a un valor. En cuanto a la cuantificación de As(V) y As(III), no fue realizada por todos los laboratorios en las muestras de agua subterránea, obteniéndose diferencias según la técnica empleada y el modo de conservación. La diferencia entre los valores obtenidos por la misma técnica puede ser atribuida a la variación en la composición de las matrices acuosas, encontrándose altas concentraciones de sólidos y sulfato en el agua de Cintra, mientras que en la de Rafaela es mayor la dureza y el contenido de nitratos.*

Palabras clave: Interlaboratorio, Arsénico, Especiación, Agua subterránea.

1. INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza. Este metaloide presenta una acción tóxica comprobada en el ser humano, dentro de las que se destacan su acción carcinogénica (P. Mondal et al. 2006; Mandal and Suzuki 2002). La contaminación natural del agua con As es causa de preocupación en varios países como Argentina, Chile, Bangladesh, China, India, México, Tailandia y los Estados Unidos, entre otros (Smith, A.H. et al. 2000; Mazumder, D.N. et al. 2000).

Los ríos y lagos constituyen menos del 3% del agua dulce fluida de nuestro planeta, mientras que el 97% restante (unos 1230 km³ de agua) se encuentran en el subsuelo. Estos cuerpos de agua están en contacto con rocas que presentan contenidos de sales inorgánicas de As en concentración variable. De esta manera, el As pasa al agua por procesos de solubilización o lixiviación, contaminando los acuíferos.

El arsénico tiene múltiples estados de oxidación (+5, +3, 0 y -3). Entre ellos, As (III) y As (V) son las especies más comunes de arsénico inorgánico en ambientes naturales. La especiación y solubilidad del mismo es sensible tanto a las condiciones redox como al pH del entorno, lo que afecta la toxicidad y movilidad del arsénico en los suelos (Violante et al. 2002). En sistemas anóxicos como el agua subterránea, la forma estable de arsénico es As (III) que tiene mayor toxicidad y movilidad que As (V) (Chang et al. 2009)

En varias regiones de Argentina el arsénico se encuentra en concentraciones superiores a las recomendadas por la OMS (2011) y el Código Alimentario Argentino (2007), 10 µgAs/L. El consumo regular de este metaloide resulta tóxico para el organismo humano y puede conducir a una serie de manifestaciones dermatológicas y viscerales que se denominan Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Particularmente, en la región sudeste de la provincia de Córdoba y Centro Oeste de la provincia de Santa Fe se encuentra los acuíferos Pehuelche y pampeano afectados por la presencia de arsénico.

El objetivo del trabajo fue realizar ensayos en distintos laboratorios para determinar As(III), As(V) y As total tanto en muestras referencias como en aguas subterráneas, evaluando el desempeño de los laboratorios participantes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron un ensayos en diferentes laboratorios, donde participaron 12 Centros y/o Universidades analizando Arsénico Total, As(III) y As(V) en muestras referencia y aguas subterráneas de dos localidades, Rafaela (Santa Fe) y Cintra (Córdoba). Cada laboratorio participante empleó la técnica que utiliza rutinariamente en su laboratorio, los mismos fueron por triplicado.

2.1. Preparación de muestras de referencia

Como material de referencia se prepararon dos soluciones de concentraciones conocidas, una de As(III) y otra de As(V). La solución de As(III), de concentración 150 µg/L, se llevó a cabo a partir de la pesada de óxido de arsénico (III) anhidro (As₂O₃, Cicarelli). La solución de As(V) de 180 µg/L se preparó a partir de una solución referencia de As(V) de concentración 1000 mg/L (H₃AsO₄ en HNO₃ 0,5 mol/L, Merck). Los laboratorios participantes realizaron la determinación de arsénico total en ambas muestras, desconociendo los valores de las concentraciones.

2.2. Toma de muestra de aguas subterráneas y caracterización fisicoquímica

Se tomaron dos muestras de agua subterránea, una en la localidad de Cintra (Córdoba) y otra en Rafaela (Santa Fe) (Figura 1), utilizando la metodología propuesta por APHA (2012). Las mismas se acondicionaron mediante un filtro de 0,45 μm de diámetro de poro y se acidificaron empleando tres ácidos diferentes (nitríco, ascórbico y clorhídrico).

Se realizó la caracterización fisicoquímica de las aguas subterráneas, a través de los siguientes análisis: pH (método electrométrico), sólidos totales (evaporación y secado en estufa a 105 °C), cloruro (titulación argentométrica), dureza total (titulación con EDTA), sulfato (turbidimétrico), nitrato (electrodo selectivo), nitrito (método colorimétrico con alfa-naftil amina), amonio (método de Nessler) y flúor (electrodo selectivo). La metodología utilizada para los análisis corresponde a la propuesta por APHA, 2017.

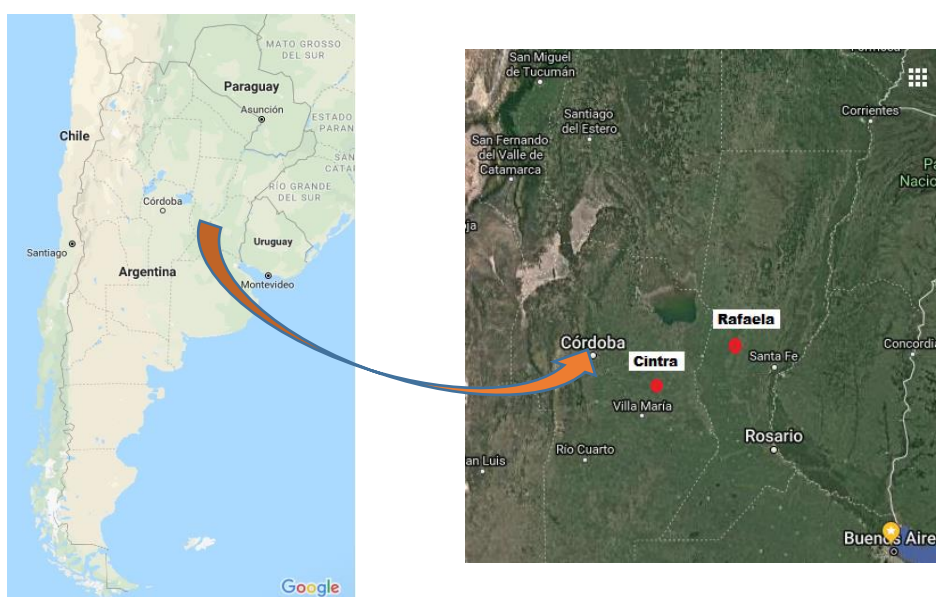


Figura 1: Mapa con los sitios de muestreo de agua subterránea.

Cada muestra fue rotulada de acuerdo al origen y forma de conservación. Finalmente, todas las muestras fueron enviadas a los diferentes laboratorios de análisis el mismo día de preparación, en conservadoras con refrigerantes. Cada laboratorio definió en qué muestras realizar el análisis de acuerdo a la técnica analítica empleada.

2.3 Técnicas analíticas para determinación de arsénico

Las concentraciones de arsénico en las muestras se analizaron mediante diferentes técnicas analíticas detalladas por su nombre completo y siglas en la Tabla 1.

Tabla 1: Metodologías analíticas empleadas por los diferentes laboratorios participantes del interlaboratorio.

TÉCNICA ANALÍTICA	NÚMERO DE LABORATORIO
Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)	Laboratorio 1
Espectrometría de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF)	Laboratorio 7
Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS)	Laboratorios 3 y 10
Voltimetría de redisolución catódica de onda cuadrada (SW-CSV), sobre el electrodo de gota suspendida de mercurio (HMDE).	Laboratorio 6
Espectrometría de absorción atómica con Generación de hidruro (HG-AAS)	Laboratorios 2, 9 y 12
Cromatografía líquida de alto rendimiento con generación de hidruros y espectrometría de fluorescencia atómica (HPLC-HG-AFS)	Laboratorio 2 (para especiación)
Colorimetría empleando Dietilditiocarbamato de Plata	Laboratorios 4 y 8
Colorimetría empleando la técnica de Azul de molibdeno modificada	Laboratorios 5 y 11

2.4. Evaluación de desempeño de los laboratorios

La evaluación de desempeño de los laboratorios participantes se realizó mediante el cálculo del parámetro “z-score” (ISO 13528, 2005), en las muestras referencias, definido de la siguiente manera:

$$z = \frac{(X - V_M)}{DE}$$

Donde:

X: es el valor promedio informado por cada laboratorio

V_M : valor medio del parámetro para todos los datos del interlaboratorio

DE: desviación estándar del parámetro para todos los datos del interlaboratorio

Los valores obtenidos para el parámetro z permiten clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

$$|z| \leq 2 \text{ satisfactorio, } 2 < |z| < 3 \text{ cuestionable, } |z| \geq 3 \text{ no satisfactorio}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los laboratorios participantes, solo uno no presentó los resultados de análisis de las muestras referencias. En cuanto a la especiación de arsénico inorgánico en muestras de agua subterránea, solo 3 laboratorios informaron resultados de análisis de As(III) y 4 laboratorios de As(V). Algunos laboratorios realizaron el análisis sobre la misma muestra pero conservada con diferentes ácidos.

3.1. Análisis de muestras de referencia

En las Figuras 2 y 3 se pueden observar los resultados informados por cada laboratorio, correspondiente al análisis de las soluciones referencias de As(III) y As(V) respectivamente. Los valores medios y desviaciones estándares obtenidos fueron $139,5 \pm 21,3 \mu\text{g/L}$ para la solución referencia de As(III) y $162,5 \pm 20,7 \mu\text{g/L}$ para la solución referencia de As(V). En este último caso, para el cálculo del promedio se desestima el valor informado por el L8 por considerarse un resultado atípico.

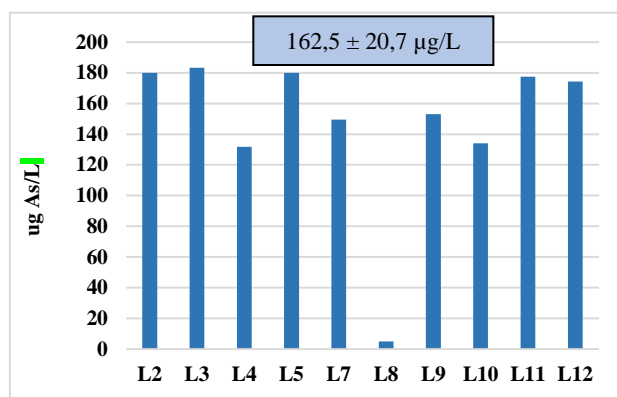
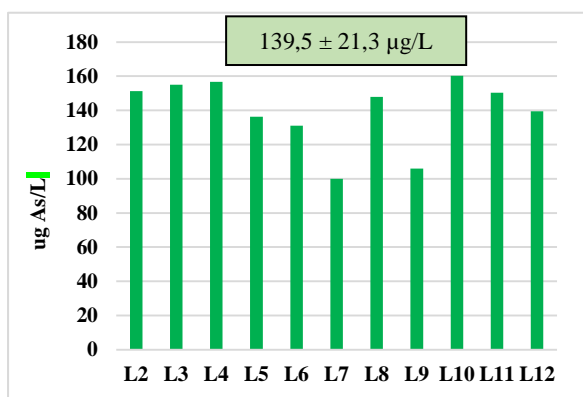


Figura 2: Concentraciones de As informadas por los diferentes laboratorios para la solución de referencia de As(III)

Figura 3: Concentraciones de As informadas por los diferentes laboratorios para la solución de referencia de As(V)

La evaluación de desempeño de los laboratorios participantes se realizó mediante el cálculo del parámetro “z-score”. En la determinación de arsénico total en la solución referencia de As(III), todos los laboratorios tuvieron un desempeño satisfactorio ($|z| \leq 2$). En cambio, en el análisis de la solución de referencia de As(V) un laboratorio informó que no pudo realizar la determinación (L6) y otro (L8) tuvo un desempeño no satisfactorio ($|z| \geq 3$), correspondiendo este caso a la técnica colorimétrica de ditiocarbamato.

En las Figuras 4 y 5 se presentan los valores de z-score obtenidos por los laboratorios para las dos muestras referencia, As(III) y As(V) respectivamente. Valores positivos indican que el resultado se encuentra por encima del valor medio, tomado por referencia, por el contrario, valores negativos indican resultados subvalorados. Considerando los valores absolutos de $|z|$, se puede observar que los menores valores (mejor desempeño) se corresponden a las técnicas de HG-AAS para ambas muestras y SW-CSV para la solución de As(III). Por otro lado, altos valores de $|z|$ están asociados a la técnica colorimétrica de ditiocarbamato y GF-AAS.

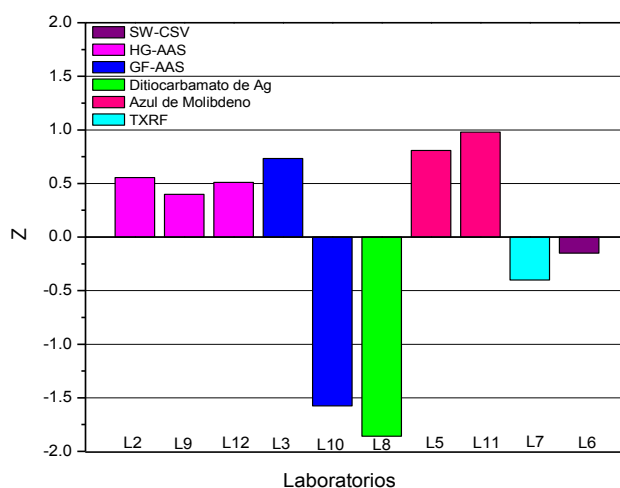


Figura 4: Valores de desempeño z-score para las determinaciones de arsénico en muestras referencia de As(III)

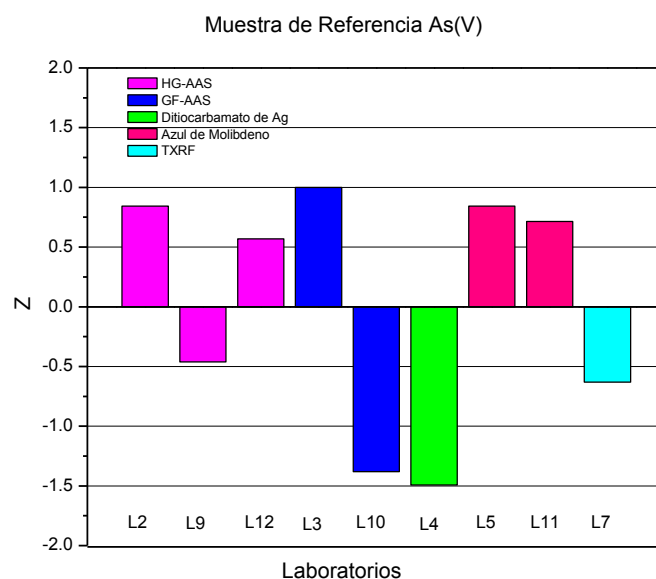


Figura 5: Valores de desempeño z-score para las determinaciones de arsénico en muestras referencia de As(V)

3.2. Análisis de muestras de agua subterránea

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de las aguas subterráneas de Rafaela y Cintra. Se puede observar que las mismas presentan características muy diferentes entre sí. Se obtuvo un mayor contenido de dureza total, cloruros y nitratos en la muestra de Rafaela, mientras que en la muestra de Cintra es mayor la presencia de sólidos totales, sulfatos, nitrito y flúor.

Tabla 2: Resultados de análisis fisicoquímicos de muestras subterráneas.

PARÁMETROS	AGUA RAFAELA (SANTA FE)	AGUA CINTRA (CÓRDOBA)
pH	8,10	8,26
Sólidos totales (mg/L)	1250	2121
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	80,8	35,8
Calcio (mg Ca/L)	13,0	12,5
Magnesio (mg Mg/L)	11,8	1,1
Cloruros (mg Cl/L)	125,6	76,7
Sulfatos (mg SO ₄ ⁻² /L)	130,5	344,6
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ /L)	90,8	7,2
Nitrito (mg NO ₂ ⁻ /L)	ND (0,05)	0,23
Amonio (mg NH ₄ ⁺ /L)	ND (0,01)	ND (0,01)
Flúor (mg F/L)	1,5	3,4

ND no detectado; el valor entre paréntesis corresponde al límite de detección del método.

3.2.1. Especiación de As (III), As(V) y As total en muestras de aguas subterráneas.

Pocos laboratorios informaron resultados de especiación de arsénico en muestras de aguas subterráneas. En la Tabla 2 se resumen los resultados de la cuantificación de As(III) en muestras acidificadas con ácido clorhídrico y ácido ascórbico. Se puede observar que para la muestra de Rafaela no se detectó As(III) por las técnicas HPLC-HG-AFS y Test colorimétrico azul de molibdeno. Sólo por la técnica SW-CSV se detectó concentración de 131 ± 5 µg/L de As(III) en la muestra de Rafaela y 20 ± 4 µg/L para la muestra de Cintra en presencia de ácido ascórbico. En cambio, empleando esta técnica en muestras con HCl, no se ha detectado el metaloide.

Tabla 1. Determinación de As(III) en µg/L en muestras de agua subterránea

TÉCNICA	RAFAELA (SANTA FE)		CINTRA (CÓRDOBA)	
	HCl	AC. ASCÓRBICO	HCl	AC. ASCÓRBICO
HPLC-HG-AFS	ND (10)	ND (10)	ND (10)	ND (10)
Test Colorimétrico con azul de molibdeno modificada (Lab. 5)	ND (10)	-----	ND (10)	ND (10)
SW-CSV	ND	131 ± 5	ND	20 ± 4

En cuanto a la especiación, algunas publicaciones señalan que en las aguas subterráneas de Buenos Aires, Córdoba, Tucumán y Santa Fe la principal especie presente es As (V) (Figueiredo et al., 2010; O'Reilly et al., 2010; Siegfried, et al., 2015; Sigrist, 2013).

Por otro lado, el comportamiento de las muestras se asemeja a lo reportado por Bhattacharya et al. (2006) en la provincia de Santiago del Estero, donde en un acuífero poco profundo (12 m), con un contenido de arsénico de entre 53 µg/L y 14.969 µg/L, entre el 1,9 y 45% correspondía a As (III), con un promedio de 125 µg/L de As total. También observó un predominio de As(III) en las muestras con alto contenido de carbono orgánico disuelto. Algunos fenómenos, como la movilización de materia orgánica por el riego excesivo, pueden alterar las condiciones físico-químicas locales.

Los resultados de los análisis de As(V) en muestras acondicionadas con los diferentes ácidos se resume en la Tabla 3. Para la muestra de Rafaela se obtuvieron valores en el rango de 166 a 197 µg/L empleando las técnicas de HPLC-HG-AFS y colorimétricas. Comparando los resultados obtenidos por una misma técnica, con dos métodos de conservación diferentes, se observa que se obtiene poca diferencia. Esto ocurre tanto para L2 (con HCl y ascórbico) y L11 (con HCl y HNO₃).

Analizando los datos informados para As(V) para las aguas de Cintra, empleando diferentes técnicas de análisis y métodos de conservación, se obtuvieron valores en el rango 2300 a 2924 µg/L. Se observa lo mismo que para el caso de Rafaela, comparando resultados empleando la misma técnica y diferentes conservantes no se observan grandes variaciones.

Al haber pocos datos informados por los laboratorios en cuanto a especiación, se dificulta obtener resultados concluyentes.

Tabla 3. Determinación de la concentración de As(V) en $\mu\text{g/L}$ en muestras de agua subterránea

TÉCNICA	RAFAELA (SANTA FE)			CINTRA (CÓRDOBA)		
	HCl	ASCÓRBICO	HNO ₃	HCl	ASCÓRBICO	HNO ₃
HPLC-HG-AFS (Lab. 2)	170 \pm 2	166 \pm 3		2813 \pm 101	2889 \pm 50	-----
Test Colorimétrico con azul de molibdeno (Lab. 5)	197 \pm 20	-----	-----	2653 \pm 21	-----	-----
Test Colorimétrico con azul de molibdeno modificada (Lab. 11)	194 \pm 4	-----	196 \pm 14	2924 \pm 123	-----	2920 \pm 106
Ditiocarbamato de Plata	-----	-----	-----	-----	2300	-----

En la Figura 6 se muestran los resultados de la cuantificación de As total en la muestra de Rafaela. Se puede observar la técnica aplicada por cada laboratorio y el medio ácido de conservación de la muestra. Los resultados tienen una variación entre los 118 y 200 $\mu\text{g/L}$. Las técnicas de ICP-AES y HG-AAS aplicadas por cuatro laboratorios diferentes arrojaron valores cercanos en un rango de 147 a 164 $\mu\text{g/L}$. Con respecto al medio ácido HCl o HNO₃ en el cual se conservaron las muestras se puede observar que la técnica TXRF aplicada por el Lab. 7 tiene un 12 % de variación según el ácido empleado, mientras que la técnica azul de molibdeno aplicada por el Lab. 11 presenta una variación solo del 2%. En la Figura 7 se resumen los resultados de la cuantificación de As total para la muestra de Cintra. Sin tener en consideración el valor de HG-AAS del Lab. 12 (1095 \pm 5 $\mu\text{g/L}$), la dispersión de los datos oscila entre 2000 y 3050 $\mu\text{g/L}$, obteniéndose un valor medio de 2571,0 \pm 540,1. Al igual que en el análisis de la muestra de Rafaela, la influencia del medio ácido se observa con mayor claridad en la técnica TXRF (L7) con un 8,5 % de variación según se utilice HCl (2905 \pm 162 $\mu\text{g/L}$) o HNO₃ (2677 \pm 21 $\mu\text{g/L}$). También se pueden observar diferencias de un 35% en los resultados según el medio de conservación cuando se analizan los resultados de la técnica colorimétrica de ditiocarbamato (L8). En el caso de la técnica azul de molibdeno empleada por el Lab.11, los valores obtenidos son muy próximos independientemente del medio ácido.

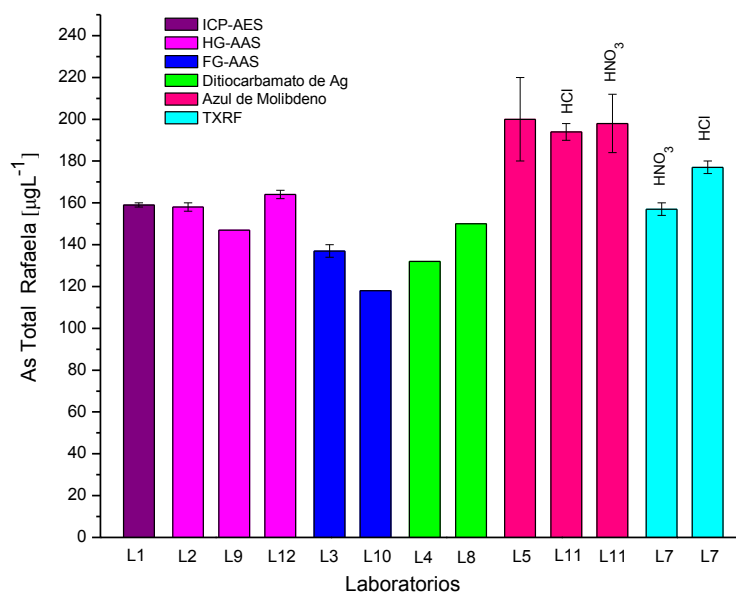


Figura 6. Concentración de As total en muestra de Rafaela por diferentes técnicas analíticas y en diferentes medios de conservación.

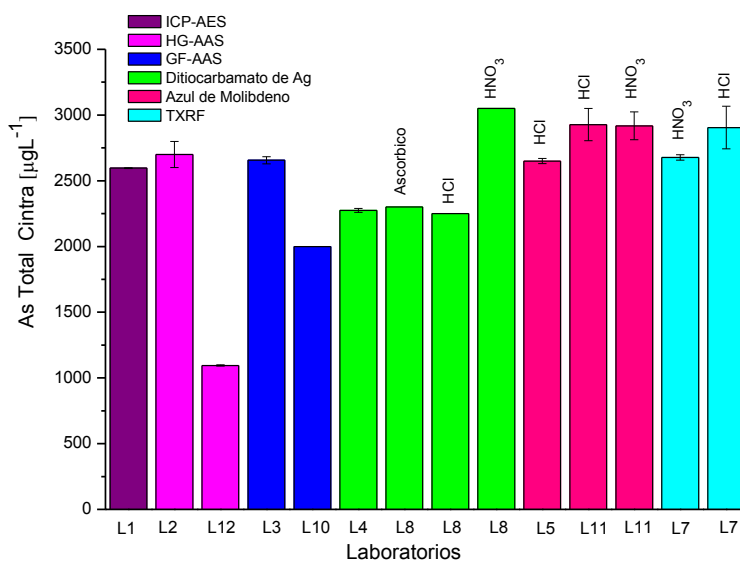


Figura 7. Concentración de As total en muestra de Cintra por diferentes técnicas analíticas y en diferentes medios de conservación.

La diferencia en las concentraciones de As total en las localidades de Cintra y Rafaela puede estar asociada a las características y composición de la matriz y del entorno que contiene a la napa.

Casi el 90% de la provincia de Córdoba está afectada por concentraciones de As. Hacia el sureste de la provincia, la concentración varía considerablemente, desde 10 hasta 3810 µg/L, con 46% de las muestras en el rango de 100–316 µg/L (Litter et al, 2019). Según Figueiredo et al., (2010), las mayores anomalías se han encontrado en los departamentos de San Justo,

Marcos Juárez, Unión, Río Cuarto, Río Primero y General San Martín. La localidad de Cintra se encuentra en el departamento de Unión, presentando una concentración extremadamente elevada.

La distribución del arsénico en los acuíferos de la provincia de Santa Fe es descripto por Corey et al., 2005. Se caracterizan 3 áreas, la zona Este, cercana al río Paraná con valores por debajo de 50 µg/L, una zona oeste con concentraciones superiores a 100 µg/L y la zona central con valores intermedios. La Localidad de Rafaela se encuentra en la zona oeste, presentando un valor superior a 100 µg/L.

Además, se encontraron valores de F⁻ (3,4 mg/L), SO₄⁻² (344,6 mg/L) y sólidos disueltos (2121,4 mg/L), más altos en la muestra de Cintra. De acuerdo con lo reportado por Boglione et al. (2013), el alto contenido de flúor en agua subterránea está asociado a la presencia de arsénico, ya que ambos forman parte de minerales de origen volcánico y su migración se favorece debido a las condiciones fisicoquímicas del agua, por lo que el alto valor de flúor hallado en la muestra de Cintra se correlaciona de manera positiva con el valor de arsénico total hallado. En todos los casos y en ambas muestras las concentraciones encontradas superaron el límite de 10 µg/L, establecido por el Código Alimentario Argentino (2007), por lo tanto, según esta normativa ninguna de estas aguas es apta para consumo humano.

Con los resultados obtenidos en el interlaboratorio se ha observado mayor variabilidad de resultados en las muestras de aguas subterráneas respecto de las soluciones referencia.

4. CONCLUSIONES

Se realizó un ensayo interlaboratorio para determinar arsénico tanto en muestras referencias como en aguas subterráneas llegando a las siguientes conclusiones:

- En la determinación de arsénico total de las soluciones referencia, todos los laboratorios, (excepto uno), tuvieron desempeño satisfactorio ($|z| \leq 2$).
- En cuanto a la cuantificación de As total en las muestras de agua subterránea se obtuvo un promedio de 160,3±24,4 µg/L para Rafaela y 2571,0±540,1 µg/L para Cintra.
- En cuanto a la especiación y cuantificación de As(V) y As(III,) al no ser realizada por todos los laboratorios en las muestras de agua subterránea, no se pueden llegar a resultados concluyentes.
- La elevada concentración de As total obtenida en la muestra de Cintra puede estar asociada a la composición fisicoquímica de las matrices.
- Los resultados de arsénico obtenidos en el interlaboratorio presentaron mayor variabilidad en las muestras de aguas subterráneas respecto de las soluciones referencia.

5. BIBLIOGRAFÍA

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition Amer. Publ. Health Assoc. New York. (2012).

Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R.A., Storniolo, A. del R., Thir, J.M. (2006) Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sci Total Environ*, 358, 97–120.

Boglione, R., Panigatti, M., Griffa, C., Schierano, M., Laorden, F., Aimo, C. Monitoreo de arsénico en

- aguas subterráneas en la zona oeste de la provincia de Santa Fe. (2013). PROIMCA-PRODECA, Contaminación atmosférica e hídrica en Argentina, Tomo II, 149-158. Córdoba. Puliafito, Allende, Panigatti (Eds).
- Chang, Y.Y., Lee, S.M., Yang, J.K. (2009). Removal of As(III) and As(V) by natural and synthetic metal oxides. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 346, 202–207.
- Código Alimentario Argentino (2007). “Artículo 982 - (Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007)”.
- Figueiredo, B.R., Litter, M.I., Silva, C.R., Mañay, N., Londono, S.C., Rojas, A.M., Garzón, C., Tosiani, T., Di Giulio, G.M., De Capitani, E.M., dos Anjos, J.Â.S.A., Angélica, R.S., Morita, M.C., Paoliello, M.M.B., Cunha, F.G., Sakuma, A.M., Licht, O.A. (2010). Medical Geology Studies in South America in *Medical Geology: A Regional Synthesis*, ed. O. Selinus, R.B. Finkelman, J.A. Centeno (Book Series International Year of Planet Earth) Netherlands: Springer, 79–106.
- ISO 13528, 2005 Statistical Methods for the Use in Proficiency Testin by Interlaboratory Comparisons.
- Litter, M.I.; Ingallinella, A.M.; Olmos, V.; Savio, M.; Difeo, G.; Botto, L.; Farfán Torres, E. M.; Taylor, S.; Frangie, S.; Herkovits, J.; Schalamuk, I.; González, M.J. Berardozzi, E.; García Einschlag, F. S.; Bhattacharya, P.; Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Science of the Total Environment*, 676, 756–766.
- OMS Guidelines for drinking-water quality, fourth edition World Health Organization (2011). http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.
- O'Reilly, J., Watts, M.J., Shaw, R.A., Marcilla, A.L., Ward, N.I. (2010). Arsenic contamination of natural waters in San Juan and La Pampa, Argentina. *Environ. Geochem, Health* 32, 491–515.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T. (2002) Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58 (1), 201-235.
- Mazumder, D.N., Haque, N., Ghosh, B.K., De A., Santra, D., Chakraborti, A.H. (2000). Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal India. *Int. J. Epidemiol.* 29 (6) 1047–1052.
- Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *J. Hazard. Mater. B* 137 464–479.
- Siegfried, K.; Hahn-Tomer, S.; Koelsch, A. Osterwalder, E; Mattusch, J.; Staerk, H.-J.; Meichtry, J. M.; De Seta, G. E.; Reina, F. D.; Panigatti, C.; Litter, M. I.; Harms, H. (2015). Introducing Simple Detection of Bioavailable Arsenic by using the ARSOLux Biosensor in Rafaela, Santa Fe Province in Argentina, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12 5465–5482.
- Sigrist, M.; Albertengo, A.; Brusa, L.; Beldoménico, H.; Tudino, M. (2013) Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry*. 39, 43-48.
- Smith, A.H., Lingas, E.O., Rahman, M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bull. World Health Organ.* 78 (9) 1093–1103.
- Violante. A., Pigna, M. (2002) Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788–1796.