



**VII** Congreso Internacional sobre  
**GESTIÓN Y TRATAMIENTO  
INTEGRAL DEL AGUA**

**2018**

## **DETERMINACIONES ANALÍTICAS EN SEDIMENTOS DEL EMBALSE SAN ROQUE: NUTRIENTES Y METALES.**

**Córpora Roxana<sup>1</sup> & Crema Natalia<sup>1</sup>, Bonfanti Enzo<sup>2</sup>, Busso Fanny<sup>3</sup>, Murad Estela<sup>2</sup>, Halac Silvana<sup>4,5</sup>, Rodríguez María Inés<sup>4</sup>, Ruiz Marcia<sup>4</sup>, Ravera Mario<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> CEPROCOR, Centro de Excelencia en Productos y Procesos Córdoba, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Aguas Cordobesas S.A., Córdoba, Argentina.

<sup>3</sup> Investigadora independiente.

<sup>4</sup> Instituto Nacional del Agua- Centro de la Región Semiárida, Córdoba, Argentina.

<sup>5</sup> Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra, CONICET-UNC, Córdoba, Argentina.

e-mail: roxanacorpora@gmail.com; naticrema@gmail.com

### **RESUMEN**

Los sedimentos lacustres son una fuente interna de nutrientes y contaminantes, que en determinadas condiciones como es la anoxia, pueden liberarse a la columna de agua contribuyendo a la eutrofización de lagos y embalses. Son una matriz compleja y no se dispone de suficientes métodos estandarizados, lo cual puede llevar a resultados erróneos.

El objetivo del trabajo es implementar metodologías analíticas para determinar las concentraciones de fósforo total, inorgánico y orgánico, nitrógeno inorgánico, hierro, manganeso, calcio, metales pesados y As en sedimentos del embalse San Roque.

Los análisis y las técnicas de tratamiento desarrolladas se realizaron bajo el programa de Control de Calidad Analítico Interno del Laboratorio para obtener resultados confiables.

Las muestras fueron secadas a 40°C, mortereadas y tamizadas. Para fósforo inorgánico, cationes y metales se realizó una digestión ácida asistida por microondas. Para fósforo total la digestión se realizó sobre muestra incinerada a 550°C. Las fracciones de fósforo inorgánico y fósforo total se midieron por el método del Ácido L-ascórbico. Fe y Mn, por espectrometría de absorción atómica con atomización por llama. Ca, As, Cd, Cr y Pb por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente. Hg por espectrometría de absorción atómica, vapor frío.

Para nitrito y nitrato se realizó una extracción con CaCl<sub>2</sub> 0.01M. Nitrito fue analizado según el método colorimétrico SM 4500.B, Nitrato por cromatografía de intercambio aniónico.

Para Amonio se realizó extracción con KCl 1M y análisis del extracto diluido según reacción de Berthelot modificada.

Se logró implementar un conjunto de tratamientos y técnicas confiables, con las cuales se determinaron los analitos de interés en los sedimentos del embalse. Se obtuvieron porcentajes de recuperación de agregado conocido de estándar a la matriz comprendidos entre 75 y 130, y resultados satisfactorios para los demás controles de calidad de cada metodología analítica utilizada.

Palabras clave: Eutrofización, sedimento, metodologías analíticas.

## **INTRODUCCIÓN**

El embalse San Roque está ubicado en el Valle de Punilla, Provincia de Córdoba. Es la principal fuente de provisión de agua para la ciudad de Córdoba. Posee una condición eutrófica debido a un alto contenido de nutrientes, siendo fósforo y nitrógeno los principales y también en carácter de micronutrientes Ca, Mg, Mn y Fe.

Los cuerpos de agua reciben cargas externas o internas de nutrientes. Las cargas internas se pueden generar por una precipitación de los mismos cuando están en las capas profundas de los lagos, y luego pueden ser liberadas a la columna de agua. Este mecanismo de redisolución está mediado por los cambios en el potencial redox (Eh) (Miao et al., 2006).

Los sedimentos son un componente importante de los ecosistemas acuáticos ya que proporcionan un hábitat para una amplia gama de organismos. La presencia de ciertos contaminantes, entre ellos los metales pesados, representa un riesgo potencialmente significativo para la salud de dichos organismos. (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1995). De allí la importancia de conocer sus concentraciones y biodisponibilidad.

Las determinaciones analíticas en sedimentos son complejas. Existen diversas metodologías tanto para el pre-tratamiento de las muestras como para las mediciones posteriores, pero pocas son estandarizadas, lo cual puede llevar a resultados y por ende, a conclusiones erróneas. De allí la importancia de implementar técnicas y controles de calidad adecuados que garanticen la confiabilidad de los resultados.

El presente trabajo fue realizado en el marco del proyecto "LAGO SAN ROQUE: Diseño y ejecución de plan de contingencia para controlar parámetros de potabilización del agua de consumo humano y estudios destinados a la remediación ambiental del lago y su cuenca." FONARSEC- FITS 18/13 – Medio ambiente y cambio climático. Para la ejecución del mencionado proyecto se conformó un Consorcio asociativo público privado (CAPP) entre CEPROCOR y Aguas cordobesas S. A.

## **OBJETIVO**

Implementar metodologías analíticas para determinar las concentraciones de fósforo total, fósforo inorgánico, fósforo orgánico, nitrógeno inorgánico, hierro, manganeso, calcio, metales pesados y arsenico en sedimentos del Embalse San Roque.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Muestreo**

Se definieron cinco sitios de muestreo basados en la hidrodinámica y morfología del cuerpo de agua (Figura N°1): el centro del embalse (C) por su representatividad, el sitio de la toma de Agua para tratamiento de potabilización (TAC) y las desembocaduras de los tributarios (por el posible arrastre de sedimentos dado por las corrientes internas) Río San Antonio (DSA), Río Cosquín (DCQ), Arroyo Los Chorrillos (DLCH). En los sitios mencionados anteriormente se realiza desde hace dos décadas el monitoreo de la calidad del agua, el cual incluye la medición de parámetros in situ y el análisis físico químico de las muestras.

Las muestras de sedimentos superficiales fueron recolectadas con draga Eckman. Las mismas se tomaron en invierno (C, TAC, DSA, DCQ), primavera (DSA, DCQ, DLCH) y verano (C, DSA, DCQ, DLCH) teniendo en cuenta para el muestreo de los sitios de las desembocaduras de los ríos, los períodos posteriores a abundantes precipitaciones con las consecuentes crecientes.

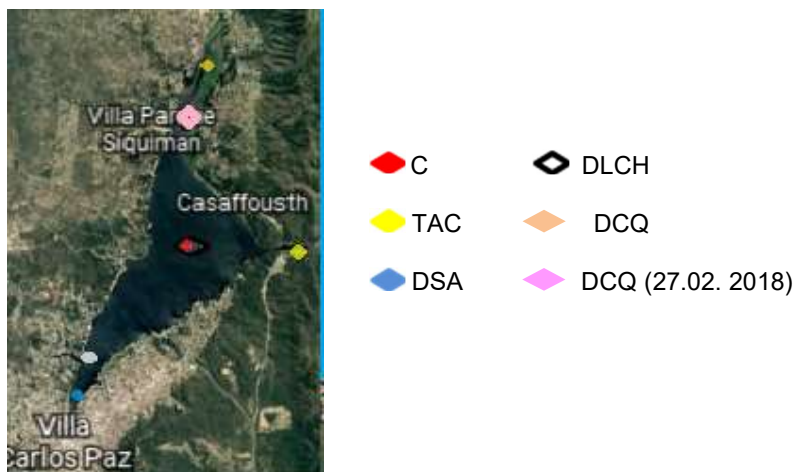


Figura Nº 1 Lago San Roque. Localización de los puntos de toma de muestra.

En el año 2017 se realizó con el Instituto Argentino de Oceanografía, la batimetría del Lago. Con esta información, en conjunto con el Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra se determinaron otros sitios de monitoreo (Figura Nº 2), siendo éstos más representativos de la dinámica de los sedimentos del Embalse. Los sitios definidos fueron: Centro (C bat.), mezcla Río Cosquín y Arroyo Las Mojarras (DCQ-LM), mezcla Río San Antonio y Arroyo Los Chorrillos (DSA-LCH) y otro sitio próximo a la garganta. Las muestras fueron extraídas con un muestreador tipo Gravity Corer. En el presente trabajo se muestran los resultados de los puntos C (bat) y DCQ-LM tomados en junio de 2018.

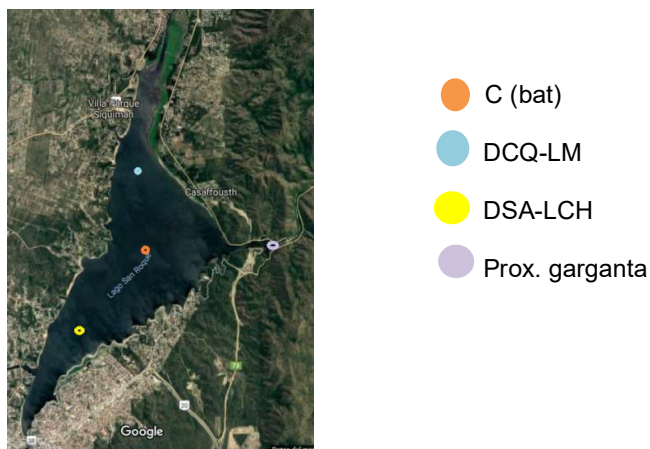


Figura Nº 2 Lago San Roque. Localización de los puntos de toma de muestra según batimetría.

### Transporte y conservación de las muestras:

Las muestras fueron recolectadas en envases plásticos, rotuladas, inmediatamente refrigeradas, transportadas a 2-8°C y almacenadas en freezer a temperatura inferior a -18°C hasta el momento de análisis.

## **Parámetros analizados y sus métodos analíticos**

Se determinaron sólidos totales, porcentaje de humedad, sólidos fijos y volátiles según Standard Methods for the Examination of Water and wastewater (SM)- 2540 G.

Las muestras fueron secadas a  $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, mortereadas y tamizadas empleando mallas de tamaño de poro 0,5 mm para las determinaciones de fósforo y metales, y de 2 mm para nitrógeno.

Para las determinaciones de fósforo inorgánico (PI), Ca, Fe, Mn, As, Pb, Cr, Cd y Hg se realizó una digestión ácida asistida por microondas según notas de aplicación HPR-EN-23. US EPA 3051. y HPR-EN-48 SEDIMENT. Milestone. Para la determinación de fósforo total (PT), previo a la digestión, la muestra seca fue llevada a incineración en mufla a  $550 \pm 50^{\circ}\text{C}$ .

Las fracciones de PI y PT se midieron por el método del Ácido L-ascórbico en autoanalizador de flujo continuo segmentado por aire.

El fósforo orgánico (PO) se estimó por diferencia de PT y PI.

Fe y Mn fueron medidos por espectrometría de absorción atómica (EAA) con atomización por llama. Ca, As, Cd, Cr y Pb por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Hg fue determinado por EAA por vapor frío.

Para el análisis de nitrito y nitrato se realizó sobre muestra seca, una extracción con  $\text{CaCl}_2$  0.01M, seguida de centrifugación a 3000 rpm y posterior filtración de los extractos. Se comprobó la efectividad tras extracción sucesiva. Nitrito fue analizado según SM 4500. B método colorimétrico, en el auto-analizador de flujo continuo segmentado por aire, mientras que nitrato se determinó por cromatografía de intercambio aniónico. En ambos casos la curva se preparó en  $\text{CaCl}_2$  0.01M.

Para la determinación de amonio se sometió una porción de muestra seca a extracción con KCl 1M, seguida de centrifugación a 3000 rpm y filtración. Se realizó extracción sucesiva para comprobar la efectividad de la misma. Luego se analizó, por colorimetría mediante la reacción de Berthelot modificada en el auto-analizador de flujo continuo segmentado por aire; para evitar interferencia por el KCl 1M en el método, se cuantifica con curva realizada en KCl 0.02 M, y los extractos con previa dilución cuyo factor es de 50.

Las metodologías descriptas son el resultado de distintas combinaciones de técnicas de pre-tratamiento de muestra y análisis instrumental. El aseguramiento de la calidad de los resultados obtenidos incluyó el análisis de blancos, estándares de verificación de curvas de calibración, estándares externos (independiente al utilizado para calibrar), la evaluación de recuperación de agregados conocidos y el análisis de duplicados de muestras como estrategias de control de calidad, siguiendo los lineamientos del programa de Control de Calidad Analítico Interno (CCAI) del Laboratorio Central de Aguas Cordobesas S.A.

## **RESULTADOS**

### **En relación a las metodologías implementadas**

La diferencia de duplicados obtenida para todas las determinaciones fue inferior al 10 %. Las recuperaciones de agregados conocidos de estándares fueron: PT y PI (90 - 130%); Nitrito (120%); Nitrato (80-100%); Amonio (96%); Hierro, Manganeso (90-110%); Ca (100-130%); Hg (85-100%); Metales Pesados y As (75-105%).

### **En relación a los sedimentos del embalse**

En la Figura N°3 a, se observan los porcentajes de sólidos totales y humedad para los distintos sitios y fechas de toma de muestra, en la que se puede apreciar que el porcentaje

de humedad es mayor en los sitios C, TAC y DLCH, cuya composición es arcillo-limosa, que en los otros sitios de desembocaduras cuya composición es mayormente arenosa. En el punto DSA en el mes de febrero de 2018 %ST se incrementó considerablemente debido a que el muestreo se realizó luego de una crecida importante del río, con el consecuente arrastre de arena al embalse, efecto que no se aprecia en el punto DCQ debido a que en dicha campaña no se llegó con la embarcación hasta el sitio donde se toma esa muestra tomándose unos kilómetros hacia adentro el lago, allí el efecto de las crecientes no es tan directo (ver sitio en Figura N° 1). El mismo comportamiento se puede visualizar en el gráfico de la Figura 3b donde el porcentaje de materia orgánica es notablemente inferior para DSA.

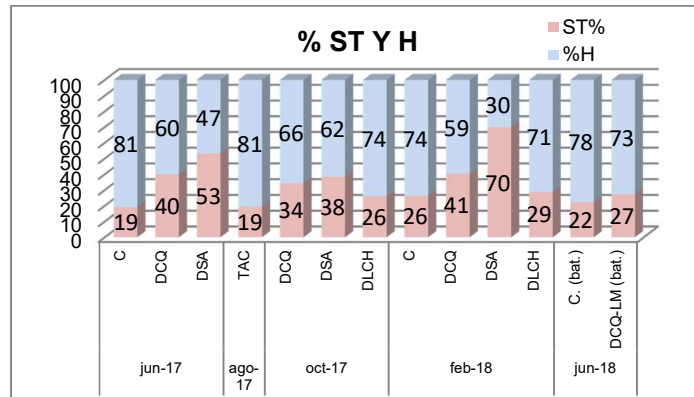


Figura N° 3 a. Porcentajes de Sólidos Totales y Humedad

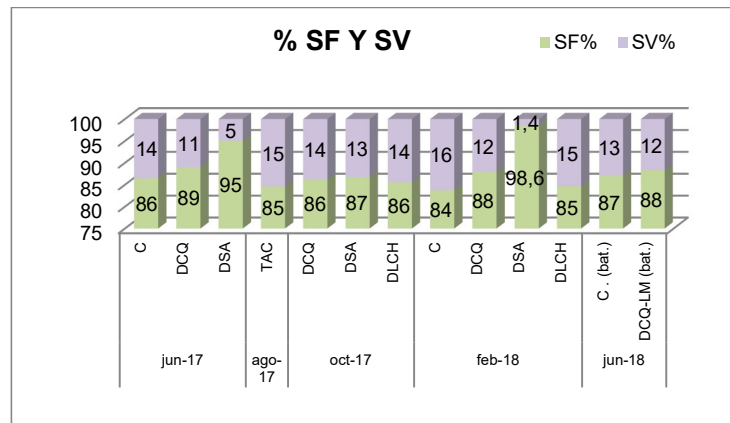


Figura N° 3 b. Porcentajes de Sólidos Fijos y Volátiles

En la Figura N°4 se observa que los sitios que poseen una composición arcillo-limosa (Centro, TAC y DLCH) presentan concentraciones superiores de PT que los sitios de las desembocaduras de los ríos San Antonio y Cosquín.

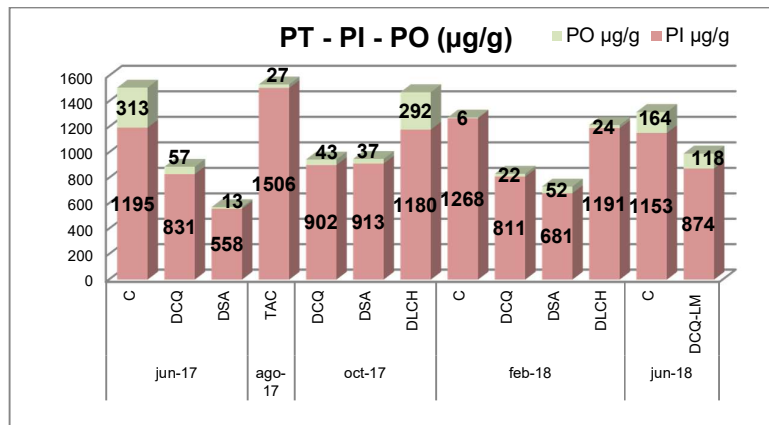


Figura N°4: Concentraciones de Fósforo total, Fósforo inorgánico y fósforo orgánico

Fe y Mn son representados en las Figuras N°5 y N°6 respectivamente. En ambos gráficos se observa el mismo comportamiento que para PT, valores mayores para Centro y TAC, que para DSA y DCQ. Para el sitio Centro, se aprecia que la concentración de Fe es levemente mayor en el mes de febrero y Mn se mantiene, a pesar de que el PT es menor, pero se relaciona con que el porcentaje de PI es mayor en esta fecha. Lo mismo ocurre con el Fe para DLCH, es mayor en febrero que en octubre, lo cual nos lleva a relacionar directamente a estos dos elementos con el PI.

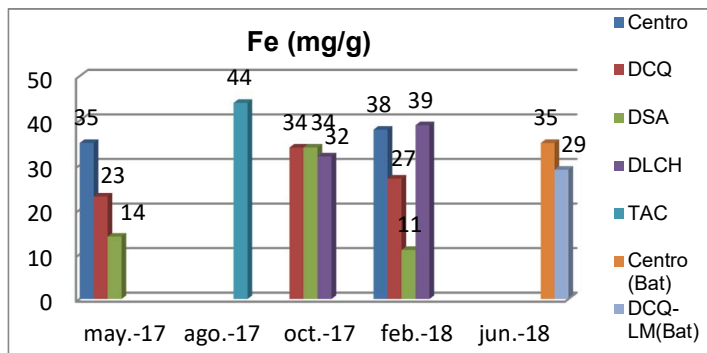


Figura N° 5: Concentraciones de Fe.

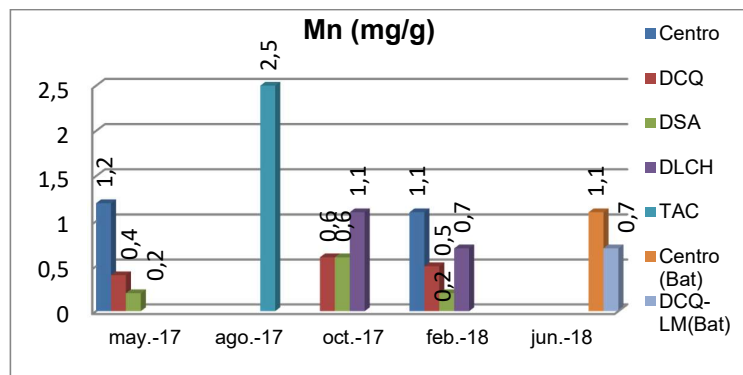


Figura N°6: Concentraciones de Mn.

Con respecto a Ca, en los sedimentos extraídos con draga, se obtuvieron mayores concentraciones en DCQ, y para el muestreo según batimetría, en el sitio DCQ-LM. (Figura N°7). El Ca en sedimentos se relaciona con fosfatos, en sus formas de apatita y calcita. (Borgnino et al., 2006).

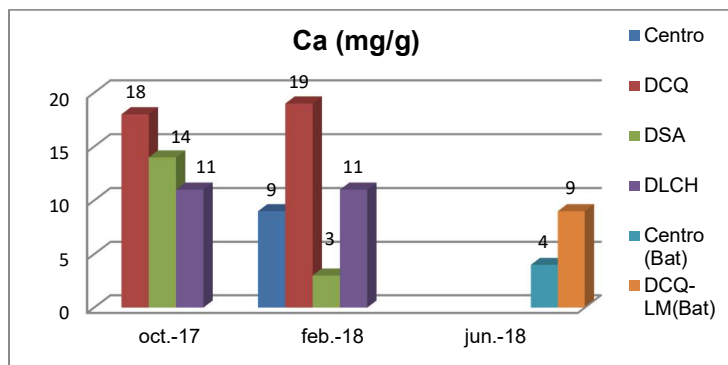


Figura N° 7: Concentraciones de Ca.

Los resultados obtenidos para nitrógeno inorgánico total arrojaron que el principal y prácticamente único constituyente es la forma  $N-NH_4^+$ . Los valores se representaron en la Figura N°8, siendo los más elevados en DLCH y C en el mes de febrero de 2018. Los valores hallados para  $N-NO_2$  fueron  $<1 \mu g/g$  en todas las muestras, y para  $N-NO_3$  los mayores valores encontrados fueron de  $3 \mu g/g$ .

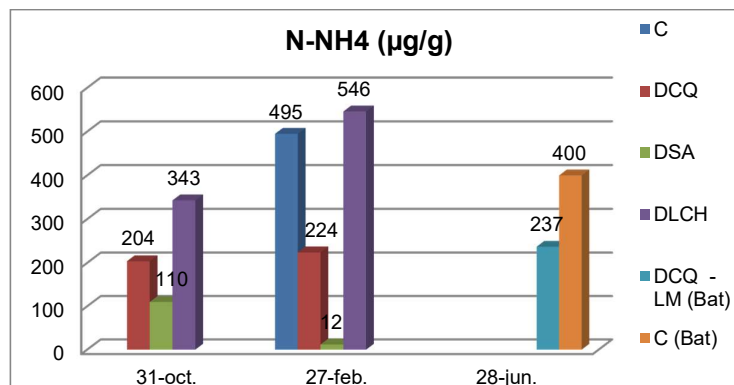


Figura N° 8: Concentraciones de N-NH<sub>4</sub>.

Los resultados obtenidos para los metales pesados analizados fueron comparados con valores guía para calidad de sedimentos de Canadá (Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life). Estas guías establecen dos límites: el valor más bajo, denominado nivel de efecto umbral (ISQG, Interim sediment quality guidelines) representa la concentración por debajo de la cual se esperan efectos biológicos adversos en raras ocasiones (ocurrencia de menos del 25% de los efectos adversos). El valor superior, denominado nivel de efecto probable (PEL), define el nivel por encima del cual se espera que los efectos adversos ocurran con frecuencia mayor al 50%.

Como se puede observar en la Tabla N°1 las concentraciones de Cr, Pb y Hg son inferiores a ISQG en todos los sitios. As no fue encontrado. Las concentraciones de Cd son superiores a ISQG en todos los sitios de estudio, siendo también mayor o igual a PEL en DLCH y C.

Tabla N°1: Concentraciones de metales pesados y su relación con valores guía de protección de vida acuática.

		As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (mg/kg)
Sitio	Fecha	ISQG=5,9 PEL= 17,0	ISQG=0,6 PEL= 3,5	ISQG=37,3 PEL= 90,0	ISQG=35,0 PEL= 91,3	ISQG=0,17 PEL= 0,486
DSA	27/02/2018	<0,5	1,0	14,8	2,6	<0,10
DCQ	27/02/2018	<0,5	2,2	30,0	13,4	0,10
DLCH	27/02/2018	<0,5	3,8	37,0	18,0	0,10
C	27/02/2018	<0,5	3,5	34,4	21,3	0,10

## CONCLUSIONES

Se logró implementar metodologías confiables para la cuantificación de PT, PI, PO, Nitrógeno inorgánico (discriminando sus distintas fracciones), Fe, Mn, Ca, y metales pesados (As, Cd, Cr, Pb y Hg).

De los resultados obtenidos para P y N se puede concluir que el sedimento del Embalse constituye una potencial carga interna de nutrientes. Por las altas concentraciones de Fe, Mn y Ca se puede inferir la asociación de estos cationes al PI lo cual sería conveniente confirmarlo mediante marchas analíticas.

Del análisis de los metales pesados se puede estimar un nivel de riesgo asociado a la presencia de estos contaminantes por lo que sería importante determinar la biodisponibilidad de los mismos.



## **BIBLIOGRAFÍA**

- Andersen, J.** (1979). An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Wat. Res.* 10: 329-331.
- APHA (American Public Health Association)** 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23 RD Edition.
- Borgnino, L; Oroná, C; Avena, M; Maine, M.A; Rodríguez, A; De Pauli, C.P.** 2006. Phosphate concentration and association as revealed by sequential extraction and microprobe analysis: The case of sediments from two Argentinean reservoirs. *Water Resources Research*, Vol 4. W01414.
- Canadian Council of Ministers of the Environment.** 1995. Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. CCME EPC-98E.
- Hansen, A., Márquez-Pacheco, H.** 2012. Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 29, núm. 1, 2012, p. 265-275.
- International Organization for Standardization.** ISO 14869-3:2017. Soil quality - Dissolution for the determination of total element content - Part 3: Dissolution with hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids using pressurised microwave technique.
- International Organization for Standardization.** ISO 14255:1998 (E) Soil Quality – Determination of nitrate nitrogen, ammonium nitrogen and total nitrogen in air-dry soils using calcium chloride solution as extractant.
- Mackean, S.** 1993. Manual de análisis de suelo y tejido vegetal. Una guía teórica y práctica de metodologías. Documento de trabajo N°129. Laboratorio de Servicios Analíticos. Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT).
- Milestone Srl.** Application Note HPR-EN-23. US EPA 3051.
- Milestone Srl.** Application Note HPR-EN-48 Sediment.
- Miao, S., De Laune, R.D., Jugsujinda, A.,** 2006, Influence of Sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake: *Science of the Total Environment*, 371(1-3), 334-343.
- Ruiz, M; Granero, M; Rodríguez, M.I; Bustamante, M.A; Ruibal Conti, A.L.** 2005. Importancia de los sedimentos como fuente interna del fósforo en el Embalse San Roque (Córdoba): Determinación de una metodología para su estudio.
- Zagal, E; Sadzawka A.** 2007. Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos. Universidad de Concepción, Facultad de Agronomía, Chillán. Comisión de Normalización y Acreditación, Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo.