

ESTUDIO DE CONCENTRACIÓN DE METALES EN SEDIMENTO Y AGUA DEL RÍO TERCERO (CTALAMOCHITA)

Esteban Lubrina¹, Patricia O'Mill^{1,2}, Ana Cossavella^{1,2}, Marina Ferreyra¹, Gabriel Carnicelli¹

¹Secretaría de Recursos Hídricos y Coordinación.

Humberto Primo 607, Córdoba, Argentina.

²Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

TEL: +54 351 2069040

E-mail: estebanlubrina@hotmail.com

RESUMEN: El Río Tercero, o Ctalamochita, recorre gran parte de la provincia de Córdoba, atravesando varias ciudades que descargan en su cauce efluentes cloacales e industriales. Los metales pesados son parte fundamental de las fuentes antropogénicas provenientes de descargas industriales. También constituyen contaminación de tipo natural. Los sedimentos son uno de los principales reservorios de estos elementos. De los metales que ingresan al medio acuático una porción permanece disuelta en el agua y la mayor parte se deposita en el sedimento. Se analizaron metales en muestras de agua y sedimentos de septiembre del 2015 y 2016. Existieron diferencias significativas entre puntos de muestreo y entre los dos años. En el año 2016 se detectaron valores de hasta un 200% más bajo de metales en sedimentos que en el 2015, que podría estar relacionado con el importante aumento del caudal para el mismo período del último año. Del análisis estadístico entre la concentración de metales medidos en agua y sedimento, se encontró una correlación alta de arsénico y manganeso, el resto de los metales no presentan correlación o la misma es negativa.

INTRODUCCIÓN

Los metales ingresan al medio acuático ya sea, disueltos o en material particulado. Allí sufren transformaciones como fenómenos de adsorción o desorción. El metal puede estar adsorbido, precipitado o coprecipitado en el sedimento o bien integrado a la matriz de los silicatos (Moresko H. y Dol I., 1996). Los metales que están asociados a materia orgánica son liberados durante el proceso de degradación de la misma (Martínez *et. al*).

El río Tercero (Ctalamochita) constituye un río de gran importancia ya que es fuente de abastecimiento de agua potable para varias localidades y atraviesa tres ciudades con importante actividad industrial.

Al pasar el río Tercero (Ctalamochita) por la ciudad de Río Tercero tiene a sus márgenes el Complejo de industrias químicas. La producción de las fábricas abarca desde sustancias elementales como ácido nítrico y agua oxigenada, hasta herbicidas, pesticidas y compuestos petroquímicos. Luego pasa por el balneario de la ciudad y a continuación están ubicadas, una curtiembre, un matadero y en el límite urbano, la planta de tratamiento de líquidos cloacales. Luego de esta zona, no se encuentran hasta llegar a la Ciudad de Villa María mayores inmisarios de descargas de contaminantes en el río. En las ciudades de Villa María, Villa Nueva, Ballesteros, Bell Ville, Monte Leña y Monte Buey se producen descargas provenientes de efluentes cloacales, de industrias papeleras, de explosivos, lácteas, mataderos-frigoríficos y lavaderos de autos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Basado en las características de la cuenca y en los tipos de actividades desarrolladas en la misma, se seleccionaron los siguientes sitios de muestreo:

- Balneario Almafuerte (BA): 1 Km aguas abajo del embalse Piedras Moras (EPM), coordenadas 32°10'8.8" S, 64°13'52.62" W.
- Balneario Río Tercero (BIII): 15 Km aguas abajo del EPM, coordenadas 32°09'35.5" S, 64°06'39.6" W.
- Puente Los Potreros (PLP): 26 Km aguas abajo del EPM, coordenadas 32°09'04.7" S, 64°01'39.3" W.
- Aguas Abajo Colectora Cloacal de Villa María (BOSN): 130 Km aguas abajo del EPM, coordenadas 32°27'55.98" S, 63°11'18.06" W.
- Aguas Abajo Colectora Cloacal Bell Ville (AACCBV): 220 Km aguas abajo del EPM, coordenadas 32°37'20.6" S, 62°35'33.2" W.
- Monte Buey (MB): 300 Km aguas abajo del EPM, coordenadas 32°54'49.9" S, 62°19'32.6" W.



Figura 1.- Sitios de monitoreo ubicados en el río Citalamochita, Fuente: Elaboración propia.

Las muestras de agua y sedimento fueron recolectadas en los años 2015 y 2016, para sedimento se utilizó una pala de acero de 15cm x 10cm con punta redonda. Las muestras se obtuvieron desde la margen accesible del río y se recolectaron a 30 cm de profundidad y se guardaron en bolsas plásticas selladas. Las muestras de agua, en recipientes plásticos contra el sentido de la corriente y no en zonas estancadas a 20 cm de profundidad. Ambas fueron almacenadas en conservadoras a bajas temperaturas para su transporte. Entre cada punto de muestreo se lavó adecuadamente con agua del río el material de trabajo. Una vez en el laboratorio las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, tamizadas con una malla acrílica de 63 μm . Se trató 5 g del material con 50 mL de HCl 0,5 M (J.T. Baker). Los controles fueron preparados con agua ultra-pura (Arium 611 UV system, Sartorius, Germany). El análisis de los metales se realizó con ET-AAS (Espectrómetro de absorción atómica, A Analyst 600, equipado con un auto muestreador AS 800, Perkin Elmer, USA) para elementos trazas, en concentraciones de partes por billón (ppb, $\mu\text{g L}^{-1}$), o FAAS (Espectrómetro de absorción atómica con llama aire – acetileno, Perkin Elmer 3110, USA) para metales abundantes, concentraciones de partes por millón (ppm, mg L^{-1}).

Los metales medidos fueron Cromo (LD: $0,35 \mu\text{g g}^{-1}$, LQ: $1,10 \mu\text{g g}^{-1}$); Manganeso (LD: $0,40 \mu\text{g g}^{-1}$, LQ: $1,20 \mu\text{g g}^{-1}$); Plomo (LD: $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$, LQ: $1 \mu\text{g g}^{-1}$), Zinc (LD: $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$, LQ: $0,21 \mu\text{g g}^{-1}$), Arsénico (Límite de Detección (LD): $0,002 \mu\text{g g}^{-1}$, Límite de Cuantificación (LQ): $0,006 \mu\text{g g}^{-1}$); Cadmio (LD: $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$, LQ: $0,0037 \mu\text{g g}^{-1}$). Los valores medidos de arsénico y cadmio, se encuentran por debajo del límite de detección. En el muestreo del año 2016 también se recolectaron muestras de agua.

OBJETIVOS

- Estudiar la concentración de arsénico, manganeso, cromo, plomo, cadmio y cinc, en los años 2015 y 2016 para agua y sedimento.
- Identificar contaminación antrópica en la cuenca.
- Estudiar si existe relación entre la concentración de metales en agua y en sedimento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los metales encontrados en los sedimentos en los dos años, se detectan menores concentraciones en total en el año 2016, (Fig. 3), esto puede deberse a un efecto de dilución, ya que en ese momento del muestreo el río tenía un caudal 50 % superior al año 2015 (Fig. 1).

En todos los metales estudiados, se encontraron diferencias significativas entre puntos de muestreo y entre los dos años estudiados.

Ya que no existe normativa para sedimentos en nuestro país, se consultaron las Normas Canadienses (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2003). De todos los metales encontrados en los sedimentos del río Tercero, solamente supera el nivel el cromo en el muestreo del año 2015.

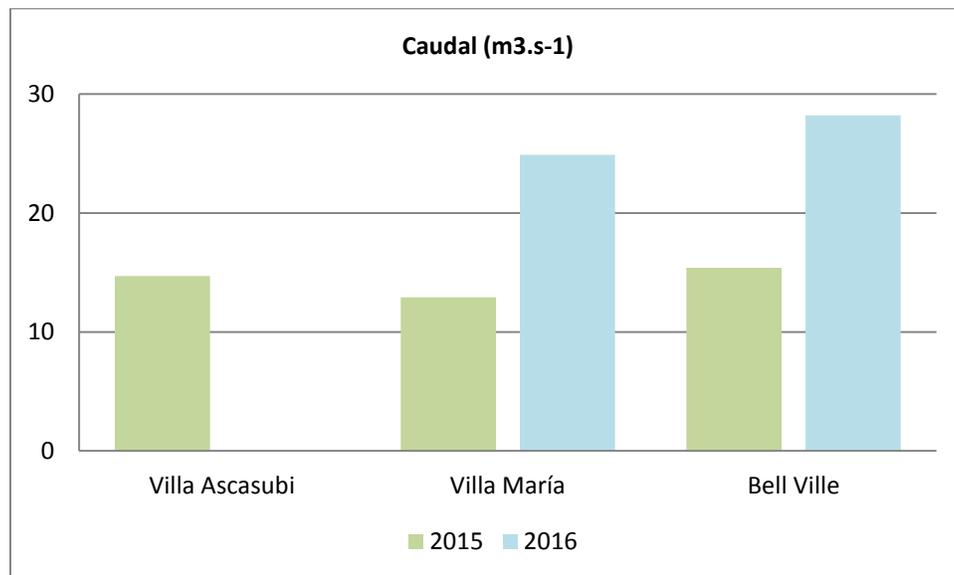


Figura 2.- Caudales medidos en distintos tramos del Río III. Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de encontrar alguna relación entre metales medidos en sedimento y en el agua, se realiza un análisis de correlatividad entre la concentración de metales medidos en ambos sitios, y se encontró una correlación alta solamente con arsénico, para el año 2016 (Fig. 14). Abajo se muestran los gráficos de cada uno de los metales analizados tanto en sedimento como en agua para cada año para cada sitio de muestreo en concentraciones de $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para sedimentos y en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para agua.

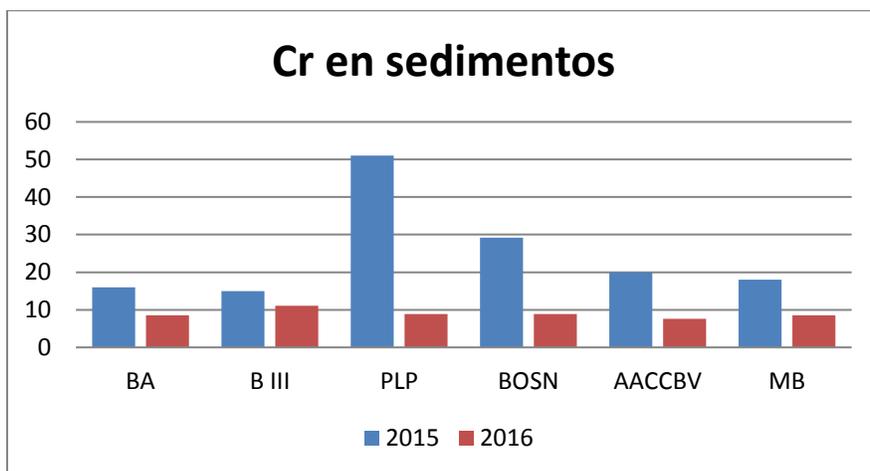


Figura 3.- Concentración de cromo en sedimentos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

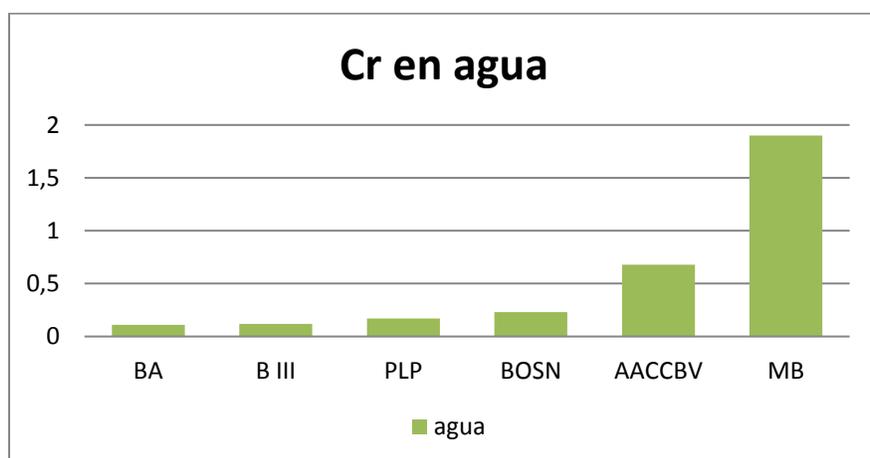


Figura 4.- Concentración de cromo en agua ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

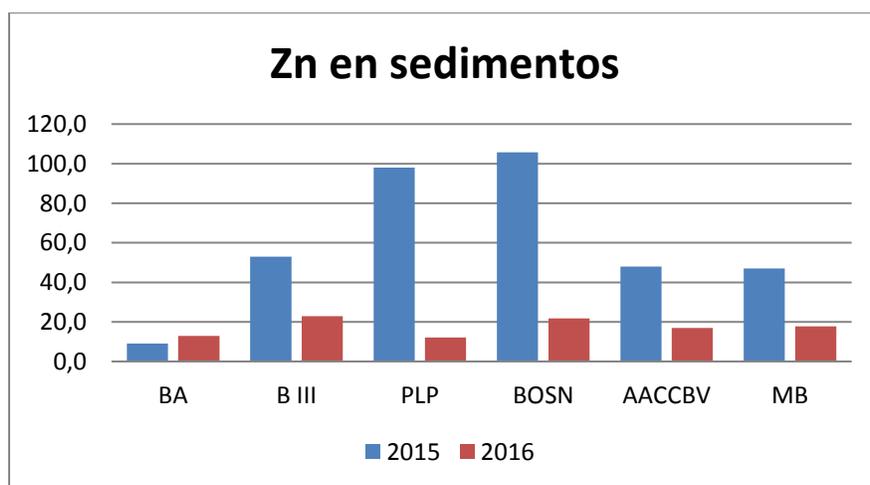


Figura 5.- Concentración de cinc en sedimentos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

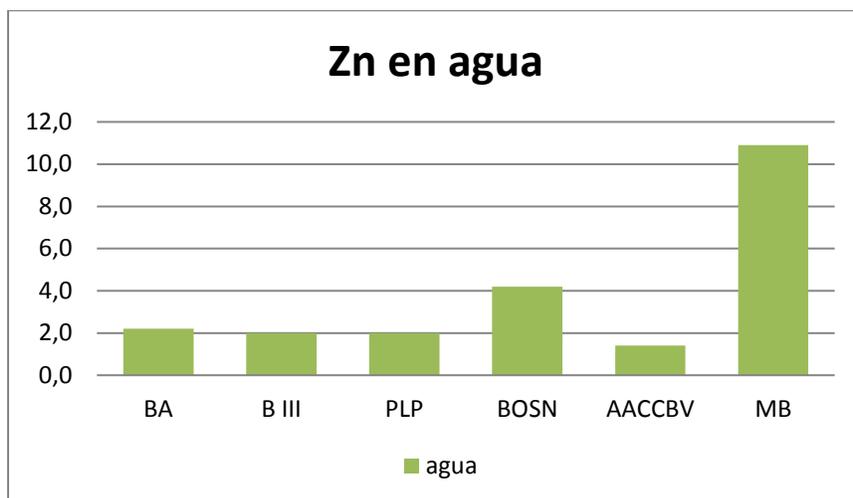


Figura 6.- Concentración de cinc en agua ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

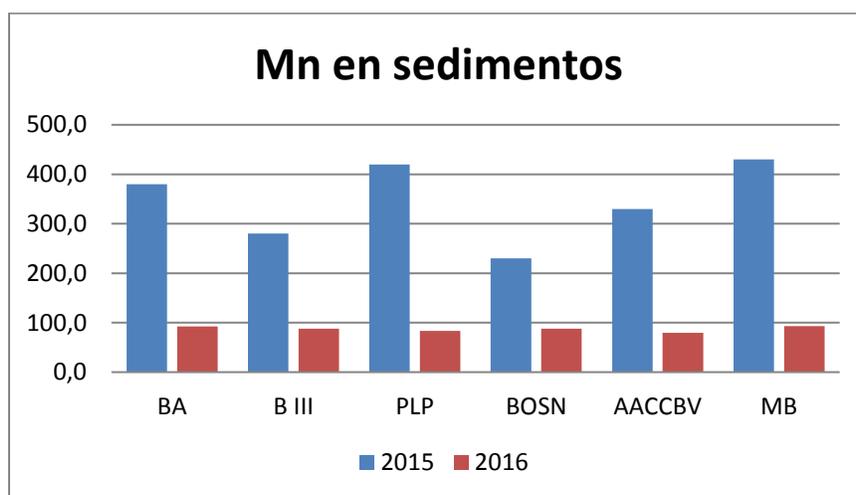


Figura 7.- Concentración de manganeso en sedimentos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

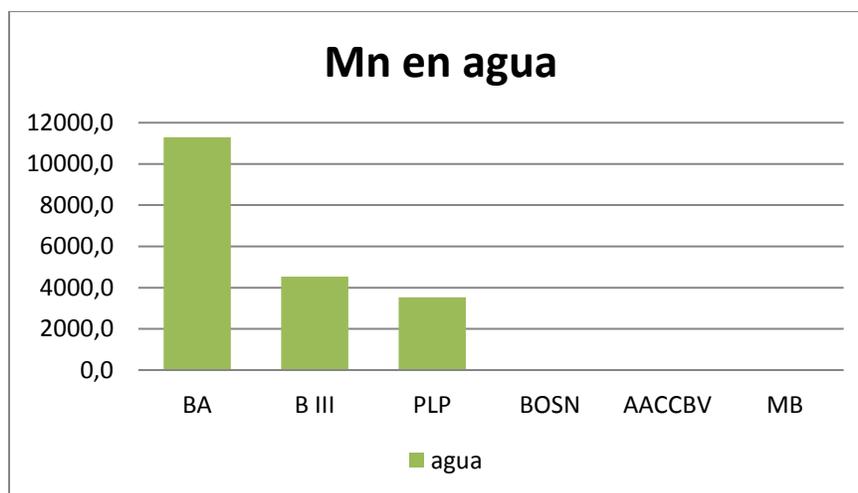


Figura 8.- Concentración de manganeso en agua ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

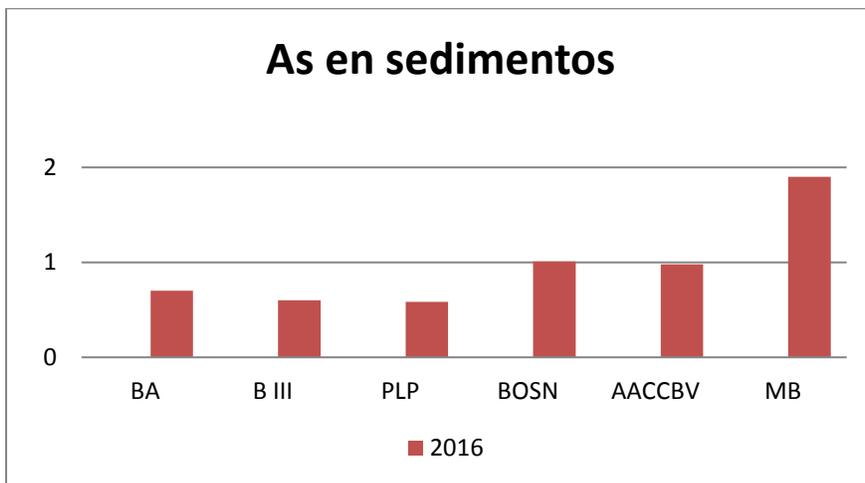


Figura 9.- Concentración de arsénico en sedimentos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

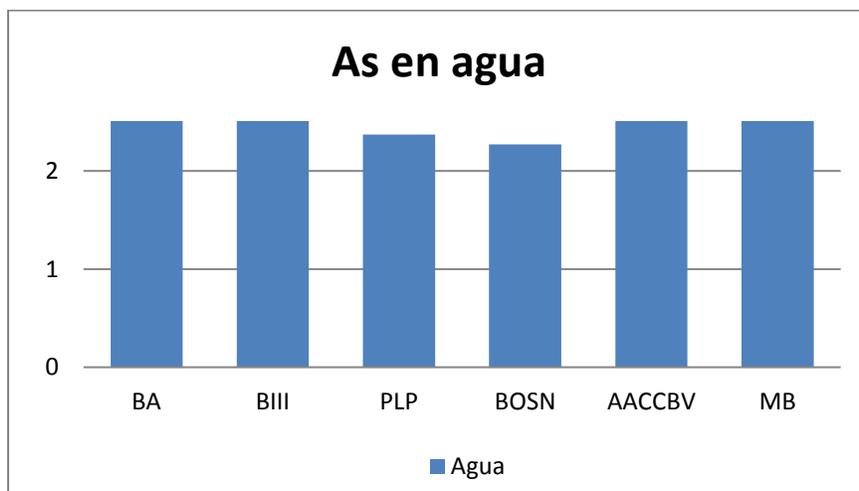


Figura 10.- Concentración de arsénico en agua ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

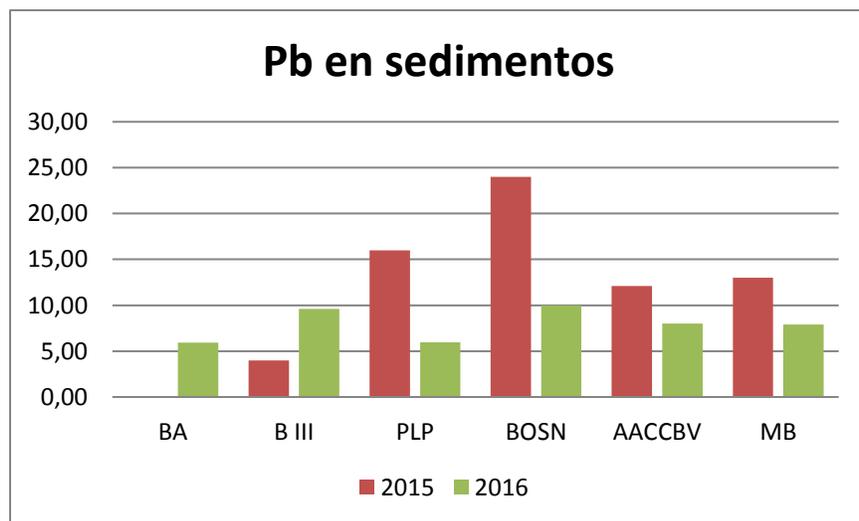


Figura 11.- Concentración de plomo en sedimentos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

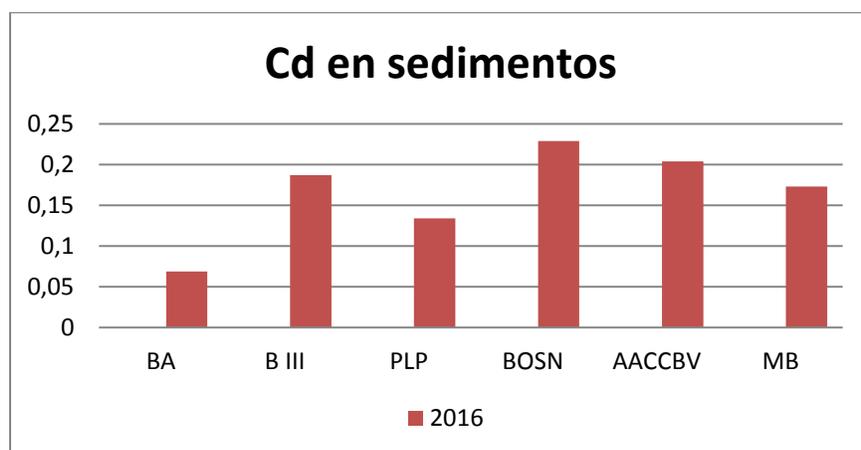


Figura 12.- Concentración de cadmio en sedimentos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

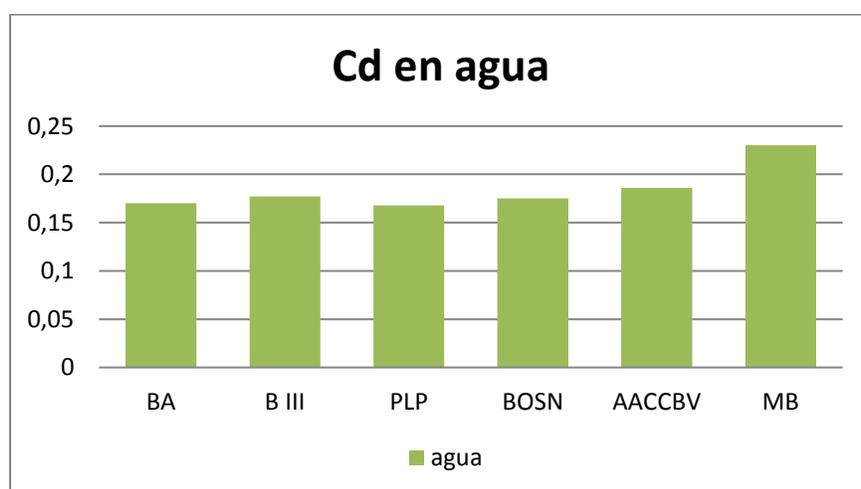


Figura 13.- Concentración de cadmio en agua ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Fuente: elaboración propia.

Comparando las concentraciones de metales encontradas, con los Niveles Guía Nacionales de Calidad de Agua Ambiente y normas canadienses (Subsecretaría de Recursos Hídricos, Nación y la Canadian Environmental Quality Guidelines), se observa que los valores encontrados de Manganeso en BA, BIII y PLP son superiores a los establecidos (para protección de biota), para Cromo total se superan en PLP (por encontrarse debajo de la Localidad de Río tercero) y el arsénico excede los niveles límite en AACCBV y MB como se muestra en la Tabla 1. La determinación de la relación entre los metales en sedimentos y en agua se realizó por el método estadístico de Pearson, el cual sirve para evaluar la asociación lineal entre dos variables X e Y (metales en agua y sedimentos respectivamente), el índice mide si los puntos tienen tendencia a disponerse en línea recta (tomando valores de -1 a +1). Se tomó este índice porque a diferencia de la covarianza, la correlación de Pearson es independiente de la escala de medida de las variables. Para el As en agua y sedimento el coeficiente de correlación r resultó ser de 0,87326 (Pearson estima que con superar el 0,7 la correlación es elevada) con una p de 0,02308.

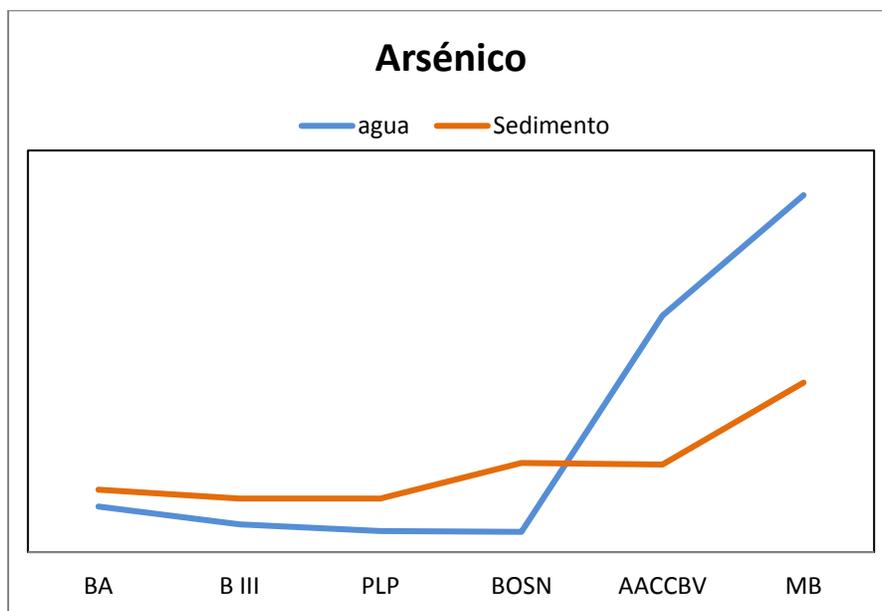


Figura 14.- Concentración de arsénico en sedimento y agua, fuente: *Elaboración propia.*

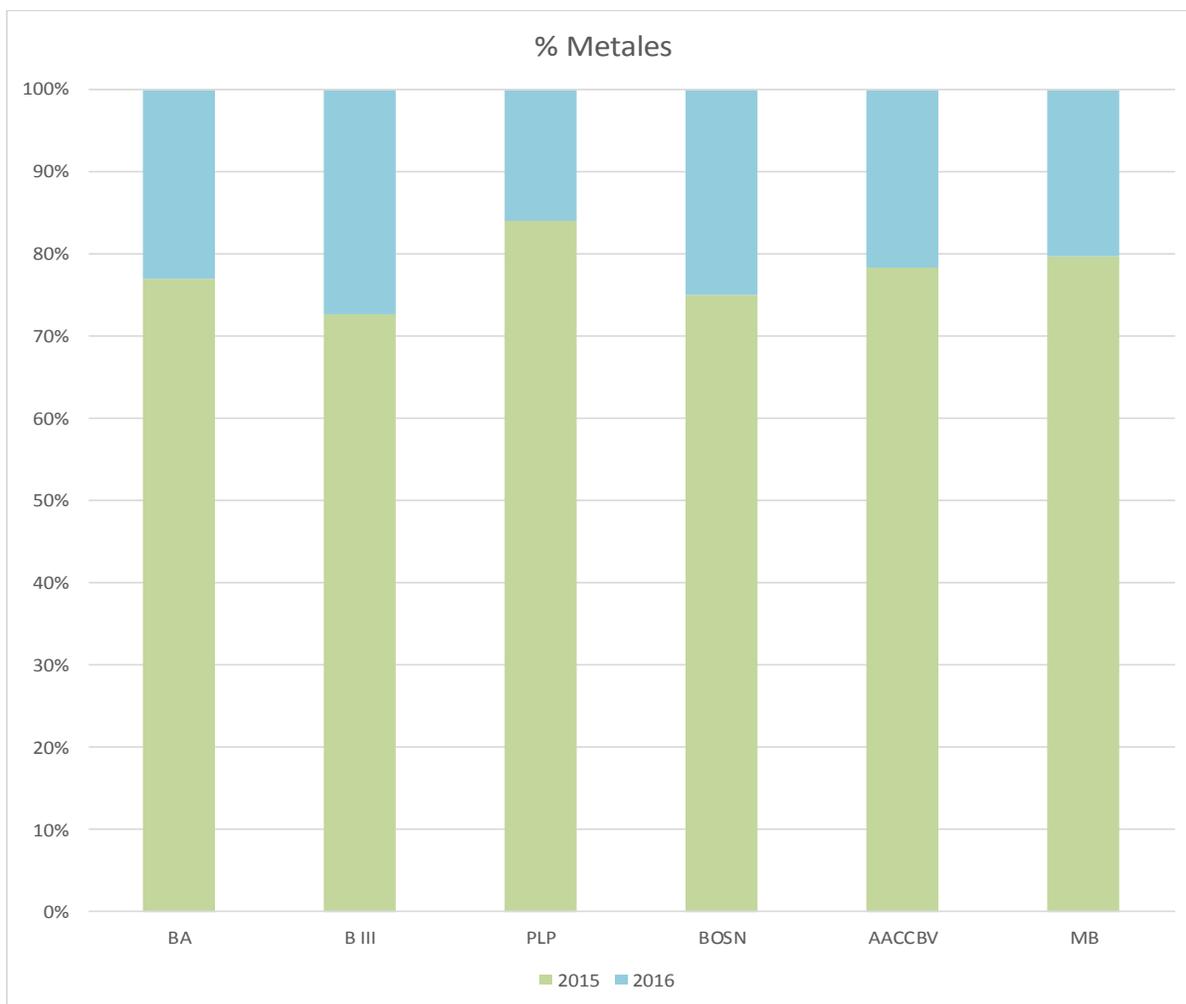


Figura 15.- Grafico de barras que representa la cantidad de metales en cada sitio y en cada año, Fuente: *Elaboración propia.*

METAL	VALOR LIMITE EN SEDIMENTO	VALOR LIMITE EN AGUA	VALOR EXCEDIDO EN SEDIMENTO	VALOR EXCEDIDO EN AGUA	PUNTO
As	5,9 µg/g	≤ 15 µg/L	-	26,5; 40	AACCBV; MB
Cd	0,6 µg/g	≤ 5 µg/L	-	-	-
Pb	35 µg/g	≤ 1,59 µg/L	-	-	-
Cr	37,3 µg/g	≤ 2,5 µg/L	51	-	PLP
Zn	123 µg/g	≤ e 1,1208 * (ln dureza) - 7,3111 µg/L	-	-	-
Mn	50 µg/g	≤ 0,8 mg/L	-	11,29; 4,53; 3,53	BA; BIII; PLP

Tabla 1.- Concentraciones de metales que superaron valores límite guía en sedimento según normas canadienses y niveles guía en agua según normas nacionales, ambos para protección de la biota.

CONCLUSIONES

Se detectaron concentraciones de los metales estudiados en todos los puntos analizados. Las concentraciones de metales cromo, arsénico y manganeso obtenidas en agua a lo largo de la cuenca del río Tercero (Ctalamochita) pondrían en riesgo la seguridad de la vida acuática.

Se detectan cromo y plomo en sedimentos, en los dos años muestreados, lo que se relaciona con una contaminación antrópica. ya que estos metales no son propios de la composición de los suelos de la zona y sus valores aumentados se encuentran luego de zonas industrializadas.

Las zonas donde se detecta la mayor concentración de metales tanto en agua como en sedimentos son Balneario Río Tercero y Puente Los Potreros.

El año 2016 registró concentraciones más bajas de metales en sedimentos, debido probablemente a la dilución de los mismos.

REFERENCIAS

Canadian Environmental Quality Guidelines, 2003.

Moresko H. y Dol I., Cátedra de Análisis Instrumental, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay, “Metales en sedimento de la Bahía de Montevideo” 1996).

Martínez G., William S., Especiación de metales pesados en el material en suspensión de la pluma del río Manzanares, Venezuela, 2001, Revista Interciencia, Febrero 2001, vol. 26 N° 2.

NIVELES GUIA NACIONALES DE CALIDAD DE AGUA AMBIENTE. Ministerio del Interior, Obras Públicas y Vivienda. Subsecretaría de Recursos Hídricos, Nación.