

ELEMENTOS TRAZA EN EL ARROYO PERGAMINO Y SU RELACIÓN CON EL USO DEL SUELO

LETICIA SOLEDAD GARCÍA^{1*}; CATALINA AMÉNDOLA¹; MARÍA JULIANA TORTI¹
& ADRIÁN ENRIQUE ANDRIULO¹

Recibido: 28-08-16

Recibido con revisiones: 24-06-17

Aceptado: 24-06-17

RESUMEN

Los cambios de uso de la tierra pueden provocar modificaciones más o menos profundas en la calidad de los cursos de agua. El vertido de elementos traza (ET) en dichos cursos se suma a los aportes realizados por los procesos naturales, y cuando su concentración supera valores umbrales, se restringen las posibilidades de uso y causan serios daños en la salud. Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Estimar la variación de las concentraciones totales de As, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb y Zn en el agua del arroyo Pergamino (Buenos Aires) que atraviesa áreas con diferentes usos de la tierra, en las cuatro estaciones del año y durante dos años y b) Evaluar su aptitud para consumo humano, riego y bebida animal, comparando dichas concentraciones con los respectivos niveles guía de carácter nacional. Las concentraciones de ET encontradas obedecieron a causas naturales (composición del material original para As, Cr, Cu, Pb, Fe) como a causas antrópicas producidas por los diferentes usos del suelo: la actividad pecuaria y la canalización (Mo y Mn) y el vertido de efluentes urbano-industriales y cloacales (Zn). Las alteraciones antrópicas se manifestaron en la cuenca alta y media, respectivamente. Dichas alteraciones no afectan la calidad del agua para los usos actuales de la misma (recreacional y bebida animal). Hacia la desembocadura, la calidad del agua mejora debido a procesos de dilución y autodepuración propios de la cuenca baja. Es imprescindible readecuar el uso actual de las tierras, alejando los animales de las cercanías de los cursos e implementando franjas ribereñas y efectuando tratamientos terciarios en la planta de residuos cloacales urbanos para aumentar la retención de ET.

Palabras clave. Uso de la tierra, calidad de agua, variación estacional.

TRACE ELEMENTS IN PERGAMINO STREAM AND ITS RELATIONSHIP WITH LAND USE

ABSTRACT

Changes in land use can cause more or less deep changes in streams quality. The spill of trace elements (TE) in such streams along with the natural input, could exceed threshold values, thus the possibilities of use of this water is restricted and could cause serious health damage. The objectives of this work were: a) Estimate the variation in arsenic (As), chrome (Cr), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo), lead (Pb) and zinc (Zn) total concentrations in Pergamino streams (Buenos Aires) that running through areas with different land uses, during the four seasons in two different years and b) Evaluate their aptitude for human consumption, irrigation and animal drinking, comparing these concentrations with the respective national guide levels. Concentrations of TE found were due to natural composition of the original material for As, Cr, Cu, Pb, Fe, due to anthropic causes produced by different land use (livestock activity and channeling) to Mo and Mn and due to pouring of industrial and urban sewage effluents for Zn. Anthropic alterations were demonstrated in high and middle basin, respectively. These changes do not affect water quality for current uses (recreational and animal drinking). Near the outlet, water quality improved as a result of dilution and self-purification. It is essential to readapt the current use of lands, move away animals near the courses and implementing riparian strips and making treatment in urban sewage plant to increase TE retention.

Key words. Land use, water quality, seasonal variation.

1. INTA EEA Pergamino, Ruta 32 Km 4,5 Pergamino, Buenos Aires, Argentina.

* Autor de contacto: garcia.leticia@inta.gov.ar

INTRODUCCIÓN

La urbanización, la industrialización, el rápido crecimiento de la población y la intensificación de las actividades agrícola-ganaderas interactúan con los procesos naturales del ciclo hidrológico de manera cuali y cuantitativa. Todas las actividades humanas que se desarrollan en las márgenes de los cursos superficiales generan remanentes, entre ellos de elementos traza (ET), que más tarde o más temprano llegan a las fuentes de agua, transporte y solvente por excelencia de muchos de ellos (Perona *et al.*, 1999; Janardhana Raju, 2006). De esta forma, los cambios de uso de la tierra provocan, con el transcurrir del tiempo y a lo largo de los cursos, modificaciones más o menos profundas en la calidad del agua, dependiendo de la intensidad de los aportes externos de sustancias. La calidad del agua que involucra una descripción de la ocurrencia de sus constituyentes en relación a su destino puede variar temporal y espacialmente (Vega *et al.*, 1998; Mason & Miller, 2004). El vertido de ET en los cursos de agua superficiales, se suma a los aportes realizados por los procesos naturales, y cuando superan valores umbrales, restringen sus posibles usos y causan serios daños en la salud (Jaishankar *et al.*, 2014; Díaz *et al.*, 2016).

Para poder llevar adelante estudios que den cuenta del impacto de las actividades humanas sobre la calidad del agua, existe la necesidad de encontrar cuencas representativas de la hidrogeología y de los diferentes usos de la tierra de una región. Los cursos de bajo orden resultan apropiados, porque presentan bajo caudal y velocidad, conectan los sistemas terrestres con los grandes ríos y además, porque reflejan muy rápidamente los efectos de los aportes desde las cuencas sobre las concentraciones de sustancias en el agua (Figueiredo *et al.*, 2010). El arroyo Pergamino es un curso típico representante de la Pampa Ondulada que cumple con dichos requisitos.

Trabajos recientes realizados en el agua del Arroyo Pergamino, citan que las concentraciones de algunos ET (As, Fe, Mo, Zn) excedieron los umbrales de calidad en relación a usos del agua para consumo humano, riego y bebida animal (Galindo *et al.*, 2007; Reynoso & Andriulo, 2009). Pero estos valores fueron obtenidos en muestreos puntuales y, por lo tanto, pueden haber estado afectados por las condiciones del momento de muestreo. Además, en estos trabajos no se pudieron identificar claramente las fuentes que causaron dichos aumentos de concentración. Por ello, es necesario contar con información que abarque un cierto período de tiempo, para poder detectar los efectos

provocados por los cambios estacionales del clima. Por otro lado, es necesario incluir una metodología de muestreo que permita identificar el origen de los aportes de ET bajo diferentes usos de la tierra (Langan *et al.*, 1997).

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Estimar la variación de las concentraciones de varios ET en el agua del arroyo Pergamino que atraviesa áreas con diferentes usos de la tierra, en las cuatro estaciones del año y durante dos años y b) Evaluar su aptitud para consumo humano, riego y bebida animal, comparando dichas concentraciones con los respectivos niveles guía de carácter nacional.

MATERIALES y MÉTODOS

Descripción de la cuenca

La cuenca del arroyo Pergamino está ubicada al norte de la Provincia de Buenos Aires, en la Pampa Ondulada, caracterizada por un relieve suavemente ondulado con pendientes comprendidas entre 0,5 a 3% y en la parte más baja del relieve se encuentran cañadas, arroyos y ríos (Instituto Nacional del Agua-INA-, 2007; Reynoso & Andriulo, 2009). Forma parte del sistema Pergamino-Salto-Arrecifes que abarca una superficie aproximada de 10.336 km² (Fig 1). A su vez, integra la cuenca del río Paraná que junto con las cuencas del río Uruguay y del Río de la Plata, forman la Cuenca del Plata. La disposición de la cuenca es con sentido general O-E. La misma presenta una importante red hidrográfica, con disposición dendrítica. En este sentido se identifican tres unidades principales. La primera corresponde al Arroyo Pergamino, que drena una superficie del orden de los 2092 km², la segunda corresponde al río Salto que es el receptor de los excedentes producidos por una cuenca de aproximadamente 6460 km² (INA, 2007). La superficie de drenaje restante corresponde al río Arrecifes. Puede ser clasificada como una cuenca típica, con divisoria de aguas definida, red de drenaje desarrollada y punto de descarga único (Uriburu Quirno *et al.*, 2010).

El arroyo Pergamino toma su nombre cuando se encauza, después de atravesar una zona anegable que se origina cerca de las nacientes del arroyo del Medio (Bañados de Juncal, Santa Fe/Buenos Aires) y que termina en la laguna del Pescado (N de Buenos Aires). Esta zona presenta escasa pendiente y conjuntamente con su geomorfología hacen que el escurrimiento de las aguas, producto de las precipitaciones, sea relativamente lento y, por lo tanto, se forme un mosaico de humedales entre lagunas, bañados, ríos, arroyos, canales y cañadones (Iriondo, 2004, citado por Schenone *et al.*, 2008). Corre de NO a SE. Su curso superior atraviesa una zona constituida por lomas planas y bajos anegables con escasa pendiente y finaliza antes de atravesar la ciudad de Pergamino. En su curso medio e

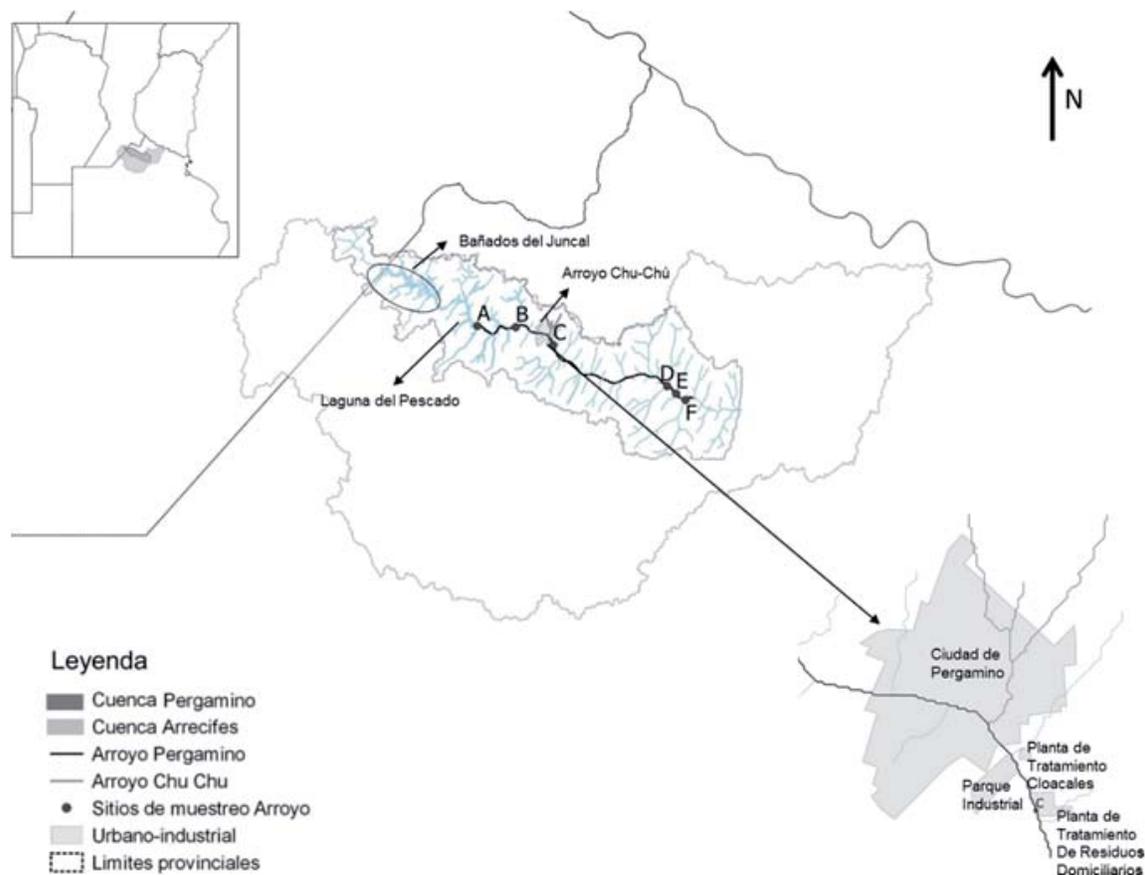


Figura 1. Ubicación de la cuenca del arroyo Pergamino y sitios de muestreo de agua superficial.

Figure 1. Location of Pergamino stream basin and sampling sites of surface water.

inferior, el arroyo presenta un diseño de drenaje rectilíneo (Herzer *et al.*, 2003). Por ambas márgenes recibe el aporte de pequeños cursos de carácter temporario (Botija, Chu-Chú y de los Padres) o permanente (Tambo Nuevo). Como todos los cursos de la Pampa Ondulada, nace en áreas ocupadas por suelos halomórficos y carece de vegetación riparia (Feijóo & Lombardo, 2007); por lo tanto, tiene baja carga de materia orgánica alóctona y muy bajo control de la temperatura, salvo pequeños bosques en galería hacia su desembocadura. Se comporta como efluente, y el flujo subsuperficial constituye su caudal base (Galindo *et al.*, 2007). La parte alta de la cuenca ha aumentado su drenaje como consecuencia de una gran cantidad de canalizaciones construidas en la zona (INA, 2007). La población realiza diversos usos de este recurso hídrico, incluyendo diferentes actividades recreativas, deportivas, de esparcimiento, de pesca y de goce paisajístico.

El clima de la cuenca es templado, con temperaturas medias que oscilan entre 10 y 12 °C en el invierno y 23 a 25 °C en el verano. La precipitación media anual es de 984 mm

(1910–2015); las estaciones más lluviosas son primavera, verano y otoño. En general, las lluvias otoño-invernales recargan los acuíferos, mientras que las primavera-estivales se pierden por evapotranspiración (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria-INTA, 1972). Los excesos hídricos ocurren principalmente en los meses de otoño y primavera (INA, 2007). La evapotranspiración potencial anual media ronda los 1000 mm (Uriburu Quirno *et al.*, 2010).

Los suelos de las zonas altas del paisaje son profundos, pudiendo alcanzar 2 m de profundidad, hecho que permite una alta retención de humedad. Su textura es variable, y predominan los Argiudoles típicos, ácuicos y vérticos (Soil Survey Staff, 2014). En las zonas más bajas del paisaje existen asociaciones y complejos heterogéneos, en los que los Molisoles están entremezclados con Alfisoles salinos y alcalinos, típicos de los bordes de arroyo (INTA, 1972). La cuenca está integrada por las Series Pergamino, Rojas, Arrecifes, Arroyo Dulce, Gouin, Ramallo, Santa Lucía y Venado Tuerto. El uso actual de la tierra en las cuencas alta y baja es exclusivamente agropecuario,

ocupando la agricultura las partes altas y medias del paisaje. La ganadería se limita a los sectores bajos del paisaje (Manuel-Navarrete *et al.*, 2005; Rearte, 2007; Darder *et al.*, 2012).

En la cuenca media, hacia ambos márgenes del arroyo, se halla la localidad de Pergamino, cuya población está cerca de los 95.000 habitantes, representado un 86% de la población total del partido (Instituto Nacional de Estadística y Censos -INDEC-, 2010). El proceso de desarrollo urbano avanzó sobre los valles de inundación de los arroyos Pergamino y Chu-Chú, ocupando una superficie que es receptora de los excesos hídricos (INA, 2007). A continuación, en un recorrido no mayor a 2 km, se encuentran el parque industrial, la planta de tratamiento de aguas cloacales y la planta de procesamiento de residuos sólidos domiciliarios. La planta de tratamiento de líquidos cloacales depende del municipio, consta de tratamiento primario y secundario y realiza una cloración del líquido final antes de verterlo al arroyo. Se vierte un caudal de $1500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Reynoso & Andriulo, 2009).

Descripción del muestreo de agua

Sitios de muestreo

Para analizar la variabilidad espacial del contenido de ET del arroyo Pergamino se eligieron 6 sitios de muestreo (Fig 1), los cuales fueron elegidas buscando una distribución uniforme en la cuenca, y tratando de abarcar puntos críticos. Los sitios de muestreo se enumeran a continuación:

- Sitio A (S33°52.982 W60°45.988): ubicado en la naciente del arroyo, punto inicial del uso exclusivamente agropecuario. Uso de la tierra agrícola/ganadero.
- Sitio B (S33°52.898 W60°38.502): ubicado en un punto medio entre la naciente y la ciudad y considerado límite inferior del uso exclusivamente agropecuario.
- Sitio C (S33°55.433 W60°32.531): ubicado inmediatamente aguas abajo del uso de la tierra urbano-industrial.
- Sitio D (S34°3.635 W60°10.064): ubicado a 41 km aguas abajo de la ciudad. Uso de la tierra agrícola/ganadero con riego complementario.
- Sitio E (S34°2.096 W60°12.415): ubicado a 1,2 km aguas arriba de la desembocadura. Uso de la tierra agrícola/ganadero con riego complementario.
- Sitio F (S33°55.546 W60°32.997): cercano y anterior a la confluencia del arroyo Pergamino con el río Salto para dar origen al río Arrecifes. Uso de la tierra agrícola/ganadero.

Para evaluar la variabilidad temporal del contenido de ET se realizaron 8 muestreos en cada una de los sitios seleccionados, con frecuencia estacional, desde el invierno de 2010 al otoño de 2012. Se determinaron los contenidos totales de As,

Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb y Zn. Las muestras se tomaron con un muestreador manual, a unos metros de la ribera, donde el agua corría libremente, sumergiendo el frasco hasta una profundidad aproximada de 15-30 cm, evitando tomar agua de la capa superficial o del fondo (Red de INTA de Laboratorios de suelo, agua y material vegetal -RILSAV-, 2009). Se utilizaron botellas de vidrio color caramelo previamente lavadas con HNO_3 al 50%. En el momento de la toma de muestra se realizó un enjuague con la muestra y luego se llenó la botella dejando un espacio para el agregado de HNO_3 concentrado (1,5 mL de HNO_3 conc en 1 L de H_2O). Las muestras de aguas no filtradas se analizaron según Norma EPA, método 200.7 (United States Environmental Protection Agency -USEPA-, 2001), en un Espectrómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) marca Shimadzu secuencial 1000 modelo III, en línea con un generador de hidruros volátiles para el As y un Espectrómetro Shimadzu ICP-AES simultáneo 900, de alta resolución para los demás ET.

Las precipitaciones diarias se registraron en los sitios de muestreo A, C y E.

Niveles guía utilizados para evaluar la calidad del agua

Para evaluar la calidad del agua, se utilizaron los niveles guía provenientes de la Ley de Residuos Peligrosos N° 24051 (1993) y de la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (2005) para consumo humano, riego y bebida animal. La calidad del agua para la protección de la biota acuática no se evaluó debido a que las muestras no se filtraron.

Análisis de datos

Para el análisis estadístico se realizó un análisis de la variancia, que se describe a continuación, utilizando el paquete estadístico Infostat (Infostat 2011). Este permitió aislar los efectos del uso de la tierra (agrícola/ganadero de la cuenca alta; urbano industrial de la cuenca media y agrícola-ganadero de la cuenca baja), de la estacionalidad y del año de muestreo. Cuando se analizó el comportamiento de las variables en el tiempo, se consideró que las mediciones fueron independientes entre sí, por tratarse de muestras de agua que corren constantemente en una sola dirección. El diseño fue de Bloques completos aleatorizados con arreglo factorial de los tratamientos (DBCA). El nivel de significación utilizado fue del 5%. Se utilizó la prueba de comparaciones múltiples de Tukey para comparar las medias de los distintos factores cuando resultaron significativamente distintas. Para estudiar la relación entre las concentraciones de ET y los parámetros químicos analizados por Torti (Torti, 2014), se utilizaron los coeficientes de correlación de Pearson y sus respectivas probabilidades, siguiendo el procedimiento General Linear Model (GLM) del paquete estadístico Statistical Analysis Software (SAS, 2001).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variación espacial

Las concentraciones medias de As, Fe, Cu, Pb y Cr no difirieron entre los sitios bajo diferentes usos del suelo considerando todo el período analizado. La concentración media de Mn fue superior en el sitio B (cuenca alta, bajo uso agropecuario) que en los sitios de la cuenca baja (D, E y F) mientras que la de Mo en B resultó superior a los sitios restantes, ubicados aguas abajo (C, D, E y F). La concentración media de Zn fue muy superior bajo uso urbano-industrial (C) a la encontrada bajo uso agropecuario (Fig 2).

El hecho de no presentarse diferencias significativas en las concentraciones de As, Fe, Cu, Pb y Cr entre sitios bajo diferentes usos del suelo podría atribuirse a que el aporte antrópico de estos elementos, tanto agrícola-ganadero como urbano-industrial, sería de muy baja magnitud; por lo tanto, dichas concentraciones responderían a variaciones naturales. Torti (2014), trabajando en el mismo curso de agua y en el mismo período, encontró que la composición iónica del agua, según Gibbs, estaba determinada, principalmente, por la evaporación y la meteorización del material originario (involucra reacciones ácido-base, redox, de precipitación-disolución y formación de complejos). Los resultados de estos procesos explican dichas variaciones naturales.

Para el caso del Mn y el Mo, el aumento en el sitio B estuvo relacionado con las sales disueltas totales que también aumentaron en dicho sitio (Figs 3a y 3b). Después del sitio A y poco antes de llegar al B, existe un aporte adicional de sales provenientes de pequeños afluentes y canales que drenan suelos bajos de tipo salino-alcalinos en la cuenca alta. La canalización, que generalmente se realiza para aumentar la capacidad de transporte del agua fuera del sistema, modifica al arroyo, cambiando el balance entre descarga y transporte de sedimentos (Matlock & Morgan, 2010; Torti, 2014). A su vez, el aumento del Mo en el sitio B sería una consecuencia de la suplementación con Cu en el ganado vacuno (Mo es antagonista del Cu), cuya producción se asienta en los campos bajos asociados con los cursos de 1° orden que desaguan rápidamente y se acumulan cerca del sitio B. El aumento del Zn en el sitio C podría deberse a que en el paso por la ciudad, el arroyo recibe los efluentes de la planta de tratamiento de líquidos cloacales y los efluentes del parque industrial, así como también el aporte del afluente que atraviesa la ciudad, el arroyo Chu-Chú. Justamente, en C existió una elevada correlación entre las concentraciones medias de Zn y PT (Fósforo Total) y NT (Nitrógeno total),

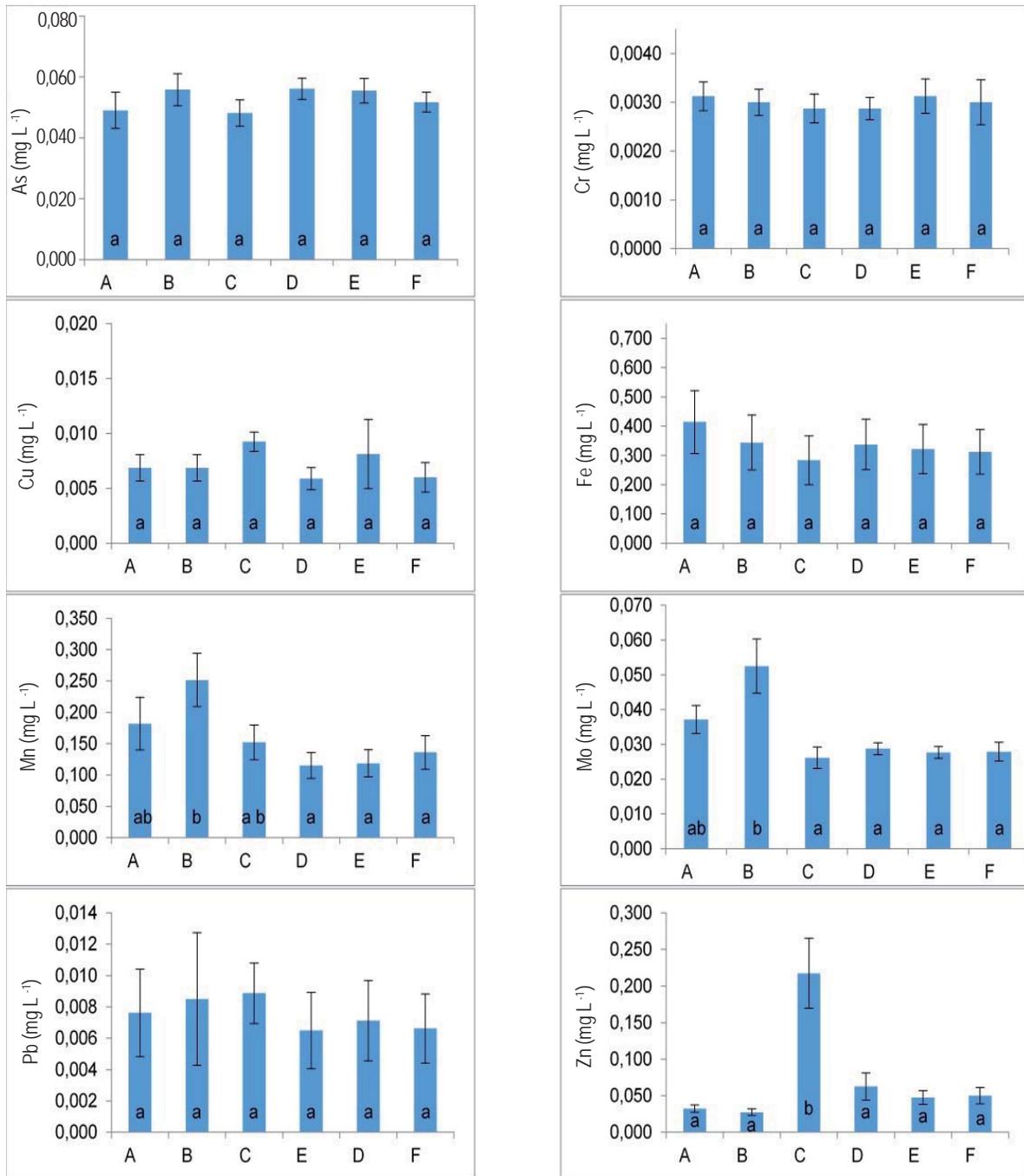
que pueden observarse en las Figuras 3c y 3d (Torti, 2014). Además, en este sector de la cuenca, el arroyo recibe el aporte del escurrimiento ocurrido en el área urbano-industrial, inmediatamente después de las precipitaciones. Los desagües pluviales, en un área con elevada densidad de construcciones con techos de chapa, pueden arrastrar grandes cantidades de Zn. De Miguel *et al.* (2002) encontraron un patrón similar en otro arroyo regional, y lo atribuyeron a las precipitaciones que producen el arrastre y la corrosión de estructuras galvanizadas de toda la ciudad y de su parque industrial.

Las concentraciones de ET en el arroyo Pergamino bajo uso agropecuario (A, B, D, E y F) se encontraron dentro del intervalo reportado para la cuenca alta del río Luján bajo uso agropecuario (Atlas Ambiental de Buenos Aires - AABA-, 2009; Pérez Carrera *et al.*, 2012). También lo estuvieron las encontradas en el arroyo Pergamino bajo uso urbano-industrial (C) con respecto a las cuencas media y alta del río Luján bajo el mismo uso (AABA, 2009). Las diferencias de concentraciones de ET entre los cursos de agua ubicados en las cuencas más alejadas de la desembocadura, con ríos y arroyos de menor magnitud, resultan muy claras, debido a que más cerca de la región metropolitana bonaerense, las cuencas inferiores de los ríos (como por ejemplo las de los ríos Luján, Escobar y Garín o las del Matanza - Riachuelo y las del río Reconquista) se caracterizan por mayor densidad de población, más complejidad en el origen de los ET (efluentes y residuos domiciliarios, efluentes industriales y residuos de sustancias de uso agropecuario) y estructura de drenaje de mayor volumen. Esto se traduce en un marcado aumento de la contaminación de los cursos en la región metropolitana bonaerense (Silva Busso & Santa Cruz, 2005; Momo *et al.*, 2007; Mastrángelo *et al.*, 2012).

Variación temporal

Para todos los ET analizados, excepto para el Zn, no existió interacción significativa entre sitio y estación del año. La variación de sus concentraciones entre estaciones del año se muestra en la Figura 4.

Con excepción de las concentraciones medias de As y Mo, que mostraron independencia frente a los cambios estacionales, las de los ET restantes registraron diferencias significativas. Para el caso del Cr, la menor concentración encontrada en otoño, podría deberse a un efecto de dilución y de disminución de pH en dicha estación, producto de la importante recarga de los acuíferos que se descargan en el arroyo (INTA, 1972). En dicha estación, se registra



SITIOS

A y B: cuenca alta, uso agropecuario
 C: cuenca media, uso urbano-industrial
 D, E y F: cuenca inferior, uso agropecuario

Figura 2. Concentración de elementos traza en el arroyo Pergamino bajo diferentes usos del suelo durante el período 2010-2012. Todas las concentraciones están expresadas en mg L⁻¹. Letras distintas indican diferencias significativas entre usos ($p < 0,05$).

Figure 2. Concentration of trace elements in the Pergamino stream under different land uses for the 2010-2012 period. All concentrations are expressed in mg L⁻¹. Different letters indicate significant differences between uses ($p < 0.05$).

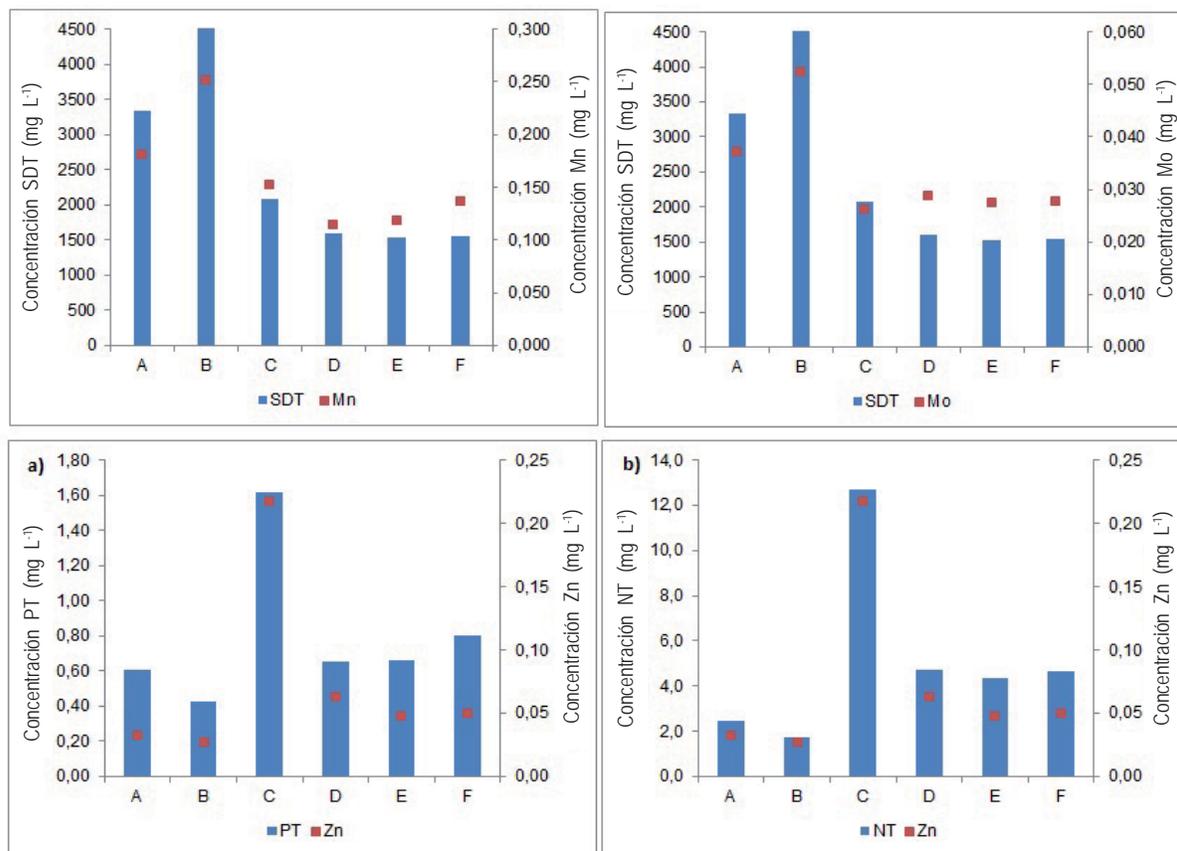


Figura 3. Relación entre SDT y Mn (a) y Mo (b) y relación entre el Zn y PT (c) y NT (d) para todos los sitios de muestreo en el arroyo Pergamino: A y B: cuenca alta, uso agropecuario; C: cuenca media, uso urbano-industrial; D, E y F: cuenca inferior, uso agropecuario. Todas las concentraciones están expresadas en mg L⁻¹.

Figure 3. Relationship between SDT and Mn (a) and Mo (b) and relationship between Zn and PT (c) and NT (d) for all sampling sites in Pergamino stream: A and B: high basin, agricultural use; C: middle basin, urban-industrial use; D, E and F: low basin, agricultural use. All concentrations are expressed in mg L⁻¹.

un valor medio de pH inferior al del resto de las estaciones del año -pHotoño: 8,01 < pHinvierno: 8,33 = pHprimavera: 8,30 = pHverano: 8,26; $p < 0,05$ (Torti, 2014) debido a que el agua subterránea contiene una elevada presión parcial de CO₂ en comparación con el agua superficial (Jarvie *et al.*, 2005). Dicha disminución de pH provocaría la precipitación del Cr trivalente como hidróxido (Kurimexicana, 2013). La mayor concentración media de Cu en invierno puede explicarse por un efecto de disminución de las lluvias durante esta estación (Tabla 1): al quedar el acuífero como la principal fuente de agua, el bajo caudal de base del curso se concentra en este elemento. Según Lu & Allen (2001) en la estación seca, invierno en nuestro caso, y cuando la cantidad de sólidos en suspensión es baja, como la del curso analizado, predomina la concentración de este elemento disuelto en el agua por encima de la forma aso-

ciada a la fase sólida. El Fe tuvo una mayor concentración media en primavera, en coincidencia con el periodo de lluvias que provocan escurrimiento superficial, resultando en formas disponibles suspendidas en el agua del arroyo debido a la existencia de una carga sedimentaria relativamente más elevada. En el invierno, la falta de lluvias y el menor caudal favorecen su precipitación. Como el curso de agua está alimentado fundamentalmente por el acuífero, la menor presión de oxígeno asociado a las bajas temperaturas, juega un rol fundamental en la disolución de los compuestos férricos. La misma tendencia se observa para el Mn (Fig 4), lo que estaría indicando que este ET está adsorbido a las partículas de Fe y/o coprecipitado (Márquez *et al.*, 2000). El Mn disuelto en ambientes acuáticos es muy reactivo y presenta una alta capacidad de adsorción al Fe y al material suspendido, en forma de óxidos coloidales (Duinker &

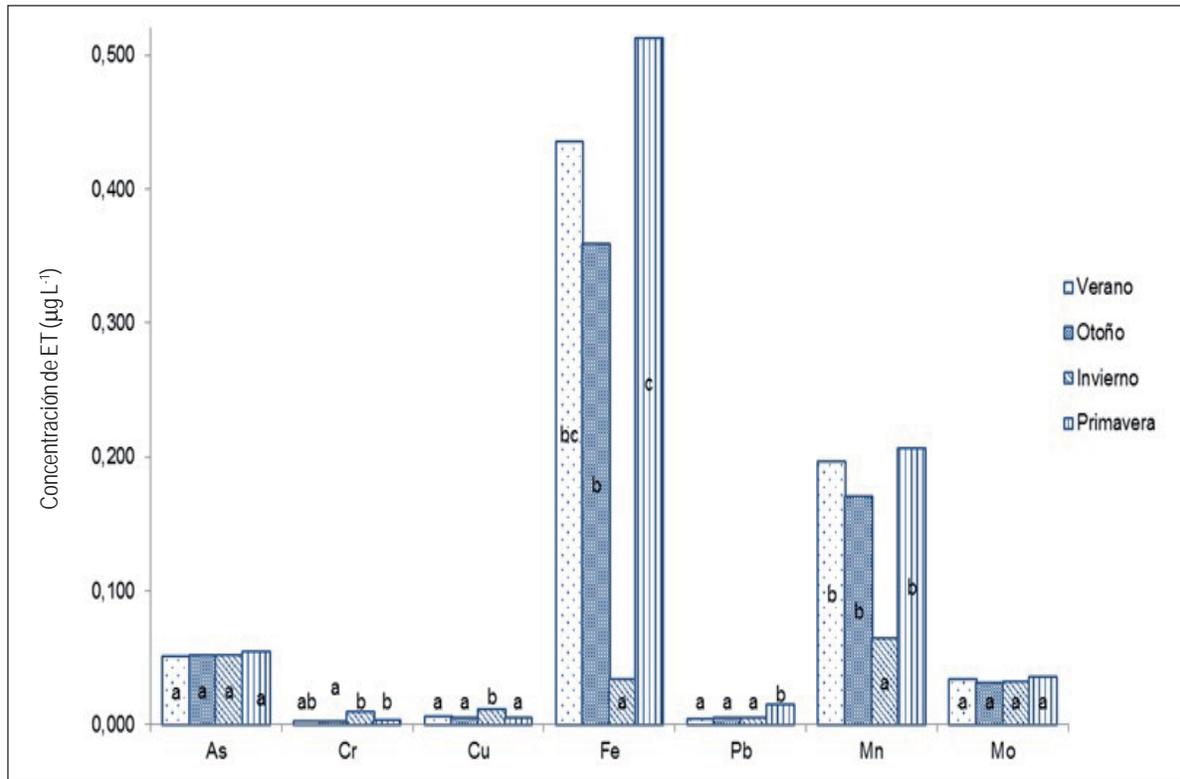


Figura 4. Variación estacional de la concentración en elementos traza del arroyo Pergamino durante el periodo 2010-2012. Todas las concentraciones están expresadas en $\mu\text{g L}^{-1}$. Letras distintas indican diferencias significativas entre usos ($p < 0,05$).

Figure 4. Seasonal variation of the concentration of trace elements in Pergamino stream during the period 2010-2012. All concentrations are expressed in $\mu\text{g L}^{-1}$. Different letters indicate significant differences between uses ($p < 0.05$).

Nolting, 1978; Morris & Bale, 1979; Márquez *et al.*, 2000). La correlación entre las concentraciones de Fe y Mn resultaron altamente significativas ($r = 0,54$, $p < 0,01$). El Pb presentó una mayor concentración en primavera, en coincidencia con el período de mayores precipitaciones. Landing *et al.* (1992) y Sadid (1992) indican que el Pb también está asociado en adsorción con los óxidos de Fe y a la fracción fina del material suspendido. Por lo tanto, para poder interpretar su comportamiento estacional, resulta interesante analizarlo en conjunto con el Fe. En efecto, durante la primavera la relación Fe-Pb resultó altamente significativa ($r = 0,85$, $p < 0,01$) mientras las estaciones restantes no mostró relación alguna ($r = -0,22$). El Zn presentó interacción entre el sitio de muestreo y la estación del año (Fig 5), pudiéndose observar que en el sitio C, localizado inmediatamente después del complejo urbano-industrial, la concentración media fue más elevada que en su pasaje por los usos del suelo restantes, en todas las estaciones del año, con excepción del invierno, estación en la que no se observó un cambio significativo entre sitios.

Las posibles causas del aumento en dicho sitio fueron explicadas anteriormente, al analizar la dinámica espacial.

Efecto año

Las concentraciones medias de Cr, Fe y Pb fueron significativamente mayores en el primer año de muestreo (Tabla 2). Y podrían atribuirse a las precipitaciones de otoño relativamente menores del primer año en relación al Cr (Tabla 1) y a las relativamente mayores precipitaciones de primavera y verano del mismo año para Fe y Pb (Tabla 1).

Tabla 1. Distribución de las precipitaciones medias estacionales durante los dos años analizados tomadas en lugares muy cercanos a los sitios A, C y E.

Table 1. Distribution of seasonal average rainfall during the analyzed period taken closed to the sites A, C and E.

Año	Lluvia estacional (mm)			
	Invierno	Primavera	Verano	Otoño
2010/2011	98	281	240	352
2011/2012	47	118	39	624

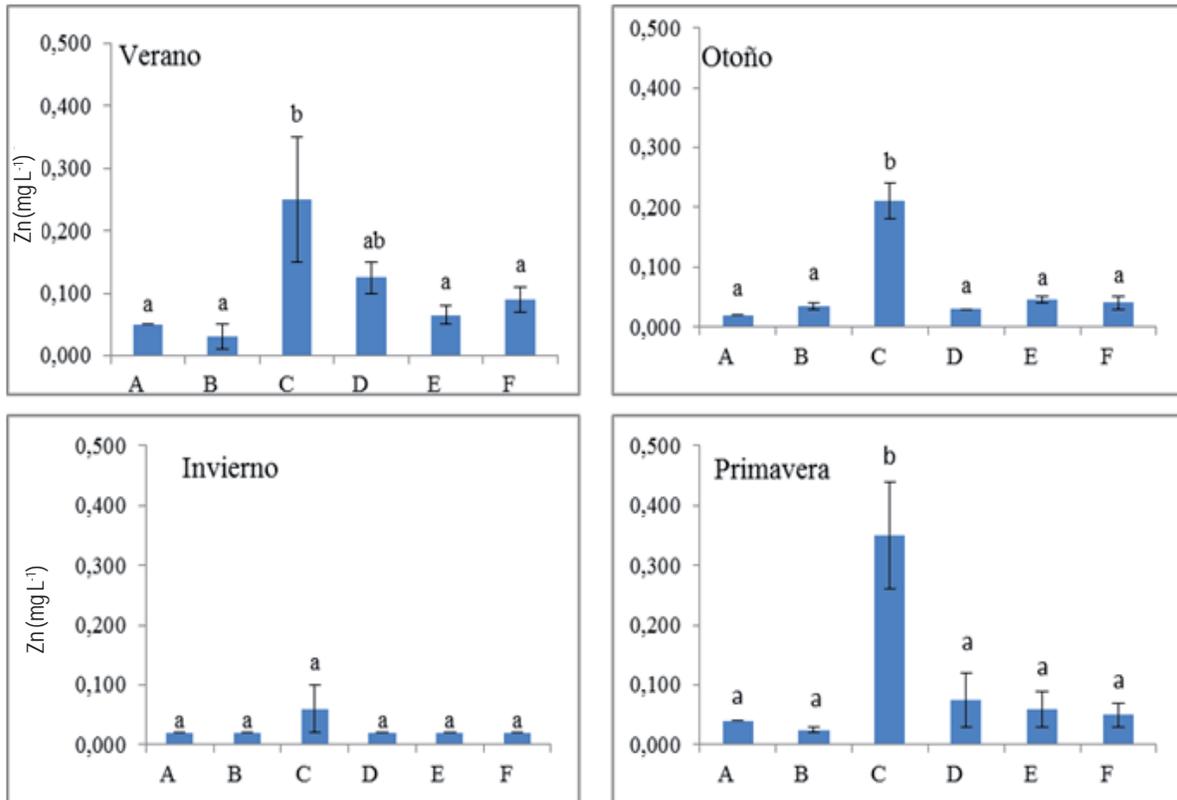


Figura 5. Variación estacional de la concentración de Zn (mg L^{-1}) en todos los sitios de muestreo, durante el periodo de estudio 2010-2012. A y B: cuenca alta, uso agropecuario; C: cuenca media, uso urbano-industrial; D, E y F: cuenca inferior, uso agropecuario. Letras minúsculas y distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

Figure 5. Seasonal variation of Zn concentration (mg L^{-1}) in Pergamino stream during the 2010-2012 period. A and B: high basin, agricultural use; C: middle basin, urban-industrial use; D, E and F: low basin, agricultural use. All concentrations are expressed in $\mu\text{g L}^{-1}$. Different letters indicate significant differences between uses ($p \leq 0.05$).

Tabla 2. Efecto del año de muestreo sobre las concentraciones medias de ET en el arroyo Pergamino.

Table 2. Sampling year effect on ET average concentrations in Pergamino stream.

Año	Concentración media de los elementos traza ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn
1	49,8 a	3,2 a	6,3 a	444,6 a	144,2 a	30,8 a	10,1 a	61,2 a
2	55,6 a	2,7 b	8,0 a	226,3 b	174,2 a	35,8 a	4,9 b	84,5 a

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Different letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$).

Aptitud del agua del arroyo Pergamino para diferentes usos

En general, utilizando los niveles guía establecidos por la Subsecretaría de Recursos hídricos de la Nación (2005), todos los ET analizados estuvieron por debajo del nivel guía, para los tres usos posibles (consumo humano, riego

y bebida animal), con excepción de As, Mn y Pb para consumo humano, los cuales superaron dichos niveles, aunque el Pb se encontró en muy pocos casos (Tabla 3). La misma tendencia se observó con respecto a los niveles guía establecidos por la Ley 24051 de Residuos Peligrosos (1993) aunque con algunas diferencias: As, Fe y Mn estuvieron por encima de dichos niveles para consumo humano mientras que Mn y Mo también estuvieron por encima de los niveles establecidos para fines de riego (Tabla 3). En un 25% de las muestras se superó el valor de referencia de Zn para fines de bebida animal (Tabla 3). Su aptitud para consumo humano y riego reviste poca importancia, dado que actualmente no se la utiliza para dichos fines, sino para uso recreacional. Sin embargo, es importante considerar su aptitud, particularmente en la cuenca alta, donde se practica la cría de ganado extensiva, ya que éstos la utilizan como fuente de agua.

Tabla 3. Porcentaje de muestras que exceden los niveles guía establecidos por la Ley 24051 Desechos Peligrosos (1993) y la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (2005) para diferentes usos.

Table 3. Percentage of samples exceeding guidance levels for different uses established by the Hazardous Waste Law 24051 (1993) and the National Water Resources Assistant Secretary (2005).

ET	% muestras que excedieron el nivel de referencia			Referencia Ley 24051 Desecho peligrosos			
	Consumo Humano	Riego	Bebida Animal	Consumo Humano	Riego	Bebida Animal	
As	31	0	0	50	100	500	
Cr	0	0	0	50	100	1000	
Cu	0	0	0	1000	200	1000	
Fe	48	0		300	5000		
Mn	71	29		100	200		
Mo			100	0	10	500	
Pb	0	0	0	50	200	100	
Zn	0	0	25	5000	2000	50	
ET	Referencia Subsec. Rec. Hídricos de la Nación			Referencia Subsec. Rec. Hídricos de la Nación			
	Consumo Humano	Riego	Bebida Animal	Consumo Humano	Riego	Bebida Animal	
As	100	0	0	10	245	67	
Cr	0	0	0	20	8	20	
Cu			0	0	223	30	
Fe							
Mn	71			100			
Mo							
Pb	8	0	0	11,7	3300	68	
Zn		0			539		

Cuando se compararon las concentraciones de ET con las obtenidas en el mismo curso de agua por Galindo *et al.* (2007) y por Reynoso & Andriulo, (2009), se obtuvieron los siguientes resultados en el presente trabajo (Tabla 4):

- El As superó los niveles guía establecidos para consumo humano, según lo establecido por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, para el caso de Galindo *et al.* (2007) y según lo establecido por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación y por la Ley 24051 de Residuos Peligrosos en el caso de Reynoso & Andriulo, (2009). El valor más bajo obtenido por Galindo *et al.* (2007) podría atribuirse a un efecto de dilución, ocurrido en el muestreo bajo condiciones muy lluviosas del mes de mayo del 2000,
- El Fe en los tres trabajos superó los valores recomendados para consumo humano, siguiendo a la Ley 24051 de Residuos Peligrosos. La concentración media en Galindo *et al.* (2007) superó la media de Reynoso & Andriulo (2009) y ésta, a su vez, superó a la actual. Esto

podría atribuirse a la cantidad de material en suspensión presente, variando entre los trabajos en el mismo orden que la concentración,

- El Mn en los tres trabajos superó los niveles guía para consumo humano, siguiendo cualquiera de las dos recomendaciones propuestas (Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación y la Ley 24051), sin diferencia entre los valores medios,
- El Mo superó el nivel guía para riego, según lo establecido por la Ley 24051 de Residuos Peligrosos en los trabajos de Reynoso & Andriulo (2009) y el actual. Como se mostró anteriormente, existió una correlación positiva entre la concentración de sólidos disueltos totales y la concentración de Mo. En el caso de Galindo *et al.* (2007) hubo una concentración de sólidos disueltos totales mucho más baja, en correspondencia con concentraciones de Mo bastante más bajas,
- El Zn, en los tres trabajos, superó los valores recomendados para bebida animal, siguiendo a la Ley 24051 de Residuos Peligrosos.

Tabla 4. Valores medios de ET en agua superficial informados por diferentes autores en el mismo curso que superaron los valores guía para los usos de consumo humano, riego y bebida animal.

Table 4. ET Average values in surface water reported by different authors on the same stream that exceeded the guideline values for human consumption, irrigation and animal drinking purposes.

ET	Galindo <i>et al.</i> , 2007			Reynoso & Andriulo, 2009			Presente trabajo		
	Consumo Humano	Riego	Bebida Animal	Consumo Humano	Riego	Bebida Animal	Consumo Humano	Riego	Bebida Animal
As	22,6 ¹			59,2 ^{1,2}			52,7 ^{1,2}		
Cr				nd	nd	nd			
Cu									
Fe	2450 ²			1120 ²			335,5 ²		
Mn	213,7 ^{1,2}			176 ^{1,2}			159,3 ^{1,2}		
Mo					30 ²			33,3 ²	
Pb				nd	nd	nd			
Zn			81 ²			104 ²			73 ²

¹ Indica que supera los valores guía de ET en agua para diferentes usos propuestos por la Ley 24051 Desechos Peligrosos (1993). ² Indica que supera los valores guía de ET en agua para diferentes usos propuestos por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (2005).

¹ Indicates that exceeds guide in water ET values for different uses proposed by the Hazardous Waste Law 24051 (1993). ² Indicates that exceeds guide in water ET values for different uses proposed by the National Water Resources Assistant Secretary (2005).

CONCLUSIONES

Las concentraciones de ET encontradas en el agua del arroyo Pergamino obedecieron a causas naturales (composición del material original para As, Cr, Cu, Pb, Fe) como a causas antrópicas producidas por los diferentes usos del suelo que se despliegan a lo largo de su curso: la actividad pecuaria y la canalización (Mo y Mn) y el vertido de efluentes industriales y cloacales (Zn). Estas alteraciones antrópicas se manifestaron en las cuencas alta y media, respectivamente. Dichas alteraciones no afectan la calidad del agua para los usos actuales de la misma (recreacional y bebida animal). Hacia la desembocadura la calidad del agua mejora debido a procesos de dilución y autodepuración propios de la cuenca baja.

Por otro lado, si bien se demostró que los diferentes usos de la tierra afectan la calidad del agua superficial, no se puede inferir cuán sensible será el curso frente a aumentos de carga contaminante. Para ello, se necesitan estudios de más largo plazo. De momento, es imprescindible readequar el uso actual de las tierras, alejando los animales de las cercanías de los cursos e implementando franjas ribereñas y efectuando tratamientos terciarios en la planta de residuos cloacales urbanos para aumentar la retención de los contaminantes.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló en el marco de los Programas Nacionales de INTA Suelo y Recursos Naturales, Gestión Ambiental y Ecorregiones y del Proyecto Regional con enfoque Territorial para el Norte de Buenos Aires. Agradecemos a Isabel Cattoni y Alicia Irizar por su colaboración en el uso del software estadístico. A Fernando Rimatori, Diego Colombini y Fabio Villalba por el apoyo en las tareas de campo.

BIBLIOGRAFÍA

- Atlas Ambiental Buenos Aires (AABA). 2009. Aguas Superficiales - Contaminación- Río Luján [artículo en línea]. Disponible en: http://www.atlasdebuenosaires.gov.ar/aaba/index.php?option=com_content&task=view&id=420&Itemid=206&lang=es. Fecha de consulta 30/06/2016.
- Darder, L; A Andriulo; M Castiglioni; D Colombini; F Villalba; F Rimatori; J Dalpiaz; L Garcia & L Milesi. 2012. La distancia al curso de agua y la pérdida de elementos por erosión. XIX Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo. XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Mar del Plata, Argentina.
- De Miguel, E; JF Llamas; E Chacón; C Fernández Arrojo; A Ordóñez; A Callaba; S Larssen & S Charlesworth. 2002. Caracterización geoquímica de los ciclos de elementos traza en ambientes urbanos. *Boletín Geológico y Minero* 113 (1): 35-43 ISSN: 0366-0176.
- Díaz, SL; ME Espósito; MC Blanco; NM Amiotti; ES Schmidt; ME Sequeira; JD Paoloni & HB Nicolli. 2016. Control factors of the spatial distribution of arsenic and other associated elements in loess soils and waters of the southern Pampa (Argentina). *Catena* 140, 205-216.

- Duinker, S & R Nolting. 1978. Mixing, removal and mobilization of trace metals in the Rhine estuary. *Netherlands Journal of Sea Research* 12:205-223.
- Feijoó, CF & RJ Lombardo. 2007. Baseline water quality and macrophyte assemblages in Pampean streams: A regional approach. *Water Research* 41: 1399-1410.
- Figueiredo, RO; D Markewitz; EA Davidson; AE Schuler; O dos S Watrin & P de Souza Silva. 2010. Land-use effects on the chemical attributes of low-order streams in the eastern Amazon. *Journal of Geophysical Research*, vol. 115, 604004 pp14.
- Galindo G; C Sainato; C Dapeña; JL Fernandez-Turiel; D Gimeno; M Pomposiello & H Panarello. 2007. Surface and groundwater quality in the northeastern region of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of South American Sciences* 23: 336-345.
- Herzer, H; A Celis; M Bartolomé; C Rodríguez & G Caputo. 2003. El manejo de cuencas y su impacto en áreas urbanas: el caso de la llanura pampeana. Argentina [artículo en línea]. III Congreso Latinoamericano de manejo de cuencas hidrográficas. INRENA-FAO. Arequipa, Perú. 12 p. Disponible en: www.cesam.org.ar. Fecha de consulta 19/06/2016.
- Infostat. 2011. Infostat v.1.6. Grupo Infostat. Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Córdoba, Argentina.
- Instituto Nacional de Estadísticas y Censo (INDEC). 2010.
- Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). 1972. Carta de suelo de la República Argentina [artículo en línea]. Disponible en: <http://anterior.inta.gov.ar/suelos/cartas/series/Pergamino.htm>. Fecha de consulta 21/06/2016.
- Instituto Nacional del Agua (INA). 2007. Estudio integral de la Cuenca del río Arrecifes. Secretaría de Obras Públicas. Subsecretaría de Recursos Hídricos. Argentina. V1:1-91.
- Janardhana Raju, N. 2006. Seasonal evaluation of hydro-geological parameters using correlation and regression analysis. *Current Science* vol. 91 NA 6: 820-826.
- Jaishankar, M; T Tseten; N Anbalagan; BB Mathew & KN Beeregowda. 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*. 7(2): 60-72. doi: 10.2478/intox-2014-0009.
- Jarvie, HP; C Neal; PJA Withers; C Wescott & RMAcomley. 2005. Nutrient hydrochemistry for a groundwater-dominated catchment: The Hampshire Avon, U.K. *Science of the Total Environment* 344: 143-158.
- Kurimexicana. 2013. Reducción de cromo. Boletín técnico [artículo en línea] vol. 13 n° 13-01. Disponible en: <http://www.kurimexicana.com/pdf/agualog-enero-2013.pdf>. Fecha de consulta 21/06/2016.
- Landing, W; W Buurnett; W Lyons & W Orem. 1991. Nutrient cycling and the biochemistry of Mn, Fe and Zn in Jellyfish Lake, Palau. *Limnology and Oceanography* 36: 515-525.
- Langan, SJ; AJ Wade; R Smart; AC Edwards; C Soulsby; MF Billett; HP Jarvie; MS Cresser; R Owend & RC Ferrier. 1997. The prediction and management of water quality in a relatively unpolluted major Scottish catchment: current issues and experimental approaches. *The Science of the Total Environment* 194/195, 419-435.
- Ley 24051 Régimen de desechos peligrosos. Decreto Nacional 831/93. Anexo II Tabla 1 Niveles guía de calidad de agua para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional.
- Lu, Y & HE Allen. 2001. Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters. *The Science of the Total Environment* 277: 119-132.
- Manuel-Navarrete, D; G Gallopin; M Blanco; M Diaz-Zorita; D Ferraro; H Herzer; P Latorra; J Morillo; MR Murmis; W Pengue; M Piñeiro; G Podest; EH Satorre; M Morrent; F Torres; E Viglizzo; MG Caputo & A Celis. 2005. Análisis sistémico de la agricultura en la pampa húmeda argentina y sus consecuencias en regiones extrapampeanas: sostenibilidad, brechas de conocimiento e integración de políticas [artículo en línea]. Serie Medio Ambiente y Desarrollo 118. CEPAL 65 pp. www.cepal.org. Fecha de consulta 02/06/2016.
- Márquez, A; W Senior & G Martínez. 2000. Concentración y comportamiento de metales pesados en una zona estuarina de Venezuela. *Interciencia*, septiembre, año/vol. 25, número 006. Asociación Interciencia, Caracas, Venezuela. 284-291pp.
- Mason JP & K Miller 2004. Water Resources of Sweetwater Country, Wyoming. Scientific Investigations Report 2004-5214. pp 21-44.
- Mastrángelo, M M; L N Rigacci & A Salibián. 2012. Pasado y presente de los metales en el agua del río Reconquista, Buenos Aires. Resúmenes, XXIX Congreso Argentino de Química (Química Ambiental) (edición en CD): N° 34. Mar del Plata.
- Matlock MD & RA Morgan. 2010. Ecological engineering design. Restoring and conserving ecosystem services. J. Wiley & Sons (ed). New Jersey. USA. 339 pp.
- Momo, F; A Zalts; E Hughes; A Ventura; T Maccor; H Ceretti & S Ramírez. 2007. Estado ecológico de la cuenca del río Luján y utilidad de los indicadores biológicos para su control [artículo en línea]. Disponible en: www.ciaclu.com.ar/.../7/estadoecologicodelriolujanTrabajocompleto.pdf. Fecha de consulta 09/06/2016.
- Morris, A & A Bale. 1979. Effect of rapid precipitation of dissolved Mn in river waters on estuarine Mn distribution. *Nature* 229:303-327.
- Pérez Carrera, A; C Castillo Parra & A Fernández Cirelli. 2012. Elementos traera en matrices ambientales en la cuenca alta del río Luján, provincia de Buenos Aires. VII Congreso de Medio Ambiente/AUGM, La Plata, Argentina.
- Perona, E; I Bonilla & P Mateo. 1999. Spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river. *The Science of the Total Environment* 241: 75-90.
- Rearte, D. 2007. La producción de carne en la Argentina [artículo en línea]. Disponible en: <http://www.inta.gov.ar/balcarce/carnes/prodcarne.htm>. Fecha de consulta 19/06/2016.
- Red de INTA de Laboratorios de suelo, agua y material vegetal (RILSAV). 2009. Protocolo de muestreo, transporte y conservación de muestras de agua. Proyecto específico «Desarrollos metodológicos, analíticos e instrumentales y de gestión de calidad de laboratorios de suelo, agua y material vegetal». Área Estratégica Recursos Naturales. 1-4.
- Reynoso, L & A Andriulo. 2009. Estado actual de la calidad del agua en la cuenca del arroyo Pergamino [artículo en línea]. Disponible en: http://www.inta.gov.ar/pergamino/info/documentos/2009/Calidad_agua_Cuenca_APerg_jun09.pdf. Fecha de consulta 09/06/2016.
- Sadid, M. 1992. Toxic metal chemistry in marine environments. Pergamon Press. Gran Bretaña. 389 pp.
- SAS Institute. Inc. SAS/STAT. User's guide, versión 8.2. 4th edition. Cary, NC: SAS Institute 2001; vol. 2, p.846.

- Schenone, N; A Volpedo & A Fernández Cirelli. 2008. Estado trófico y variación estacional de nutrientes en los ríos y canales del humedal mixo-halino de Bahía Samborombón (Argentina). *Limnetica* 27(1): 143-150. Asociación Ibérica de Limnología, Madrid. Spain. ISSN: 0213-8409.
- Silva Busso, A & J Santa Cruz. 2005. Distribución de elementos traza en las aguas subterráneas del Partido de Escobar, Buenos Aires, Argentina. *Ecología Austral* 15: 31-47. Asociación Argentina de Ecología.
- Soil Survey Staff. 2014. Keys to Soil Taxonomy. 12 th. Edition, United States Department of Agriculture, National Resources Conservation Service (USDA-NRCS) 372 pp.
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. República Argentina. 2005. Niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente. <http://www.hidricosargentina.gov.ar/NivelCalidad.html>. Fecha de consulta 30/06/2016.
- Torti, M J. 2014. Composición química del arroyo Pergamino y su relación con el uso del suelo de la cuenca. Tesis de Maestría. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua. Facultad de Ciencias Veterinarias-Universidad de Buenos Aires.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2001. Method 200.7. Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Office of Science and Technology. Ariel Rios Building, 1200 Pennsylvania Avenue, N.W. Washington, D.C. 20460. 68 p.
- Uriburu Quirno, M; F Damiano; J Borús; H Lozza & J Villarreal. 2010. Modelación hidrológica en modo actualizado del arroyo Pergamino. I Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras. Azul. Buenos Aires. Argentina.
- Vega, M; R Pardo; E Barrado & L Debán. 1998. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water. Research* vol. 32, No. 12, pp. 3581-3592.

