

CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS DEL CAUCE DEL ARROYO SARANDÍ EN EL TRAMO RECTIFICADO A CIELO ABIERTO

María del Carmen Naser*¹, Cristina Speltini¹ y María Marta Fidalgo².

1 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda, Av. Ramón Franco 5050, 1874 Villa Dominico, Buenos Aires, Argentina

2 Universidad de Misuri, Columbia, MO 65211, Estados Unidos.

**Autor a quien la correspondencia debe ser dirigida
mnaser@fra.utn.edu.ar*

RESUMEN

Los metales pesados constituyen uno de los contaminantes más importantes en el medio ambiente debido a su elevada persistencia y toxicidad. Las contribuciones antropogénicas de metales traza encontrados en el estuario del Río de la Plata y sedimentos costeros y marinos tienen su origen en las aguas de escurrimiento de sus diferentes afluentes. Entre ellos, se encuentra el arroyo Sarandí, de origen pluvial que recibe drenajes pluviales y urbanos del partido de Avellaneda y desechos industriales clandestinos en gran parte de su recorrido. Es importante resaltar que la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) considera a los sedimentos como la fuente de contaminantes más comunes de ríos y arroyos. El análisis de la contaminación por metales pesados es un estudio importante cuando se quiere valorar el potencial riesgo ambiental. Este estudio se llevó a cabo con muestras de sedimentos del tramo a cielo abierto del Canal Sarandí. La identificación de algunos metales pesados (Cr, Pb, Cu y Zn) se realizó siguiendo la extracción secuencial. El objetivo fue determinar las concentraciones de estos metales para establecer por el procedimiento de extracción secuencial (esquema de Tessier), las concentraciones en las fracciones biodisponibles e indicar la existencia o no de peligro ambiental para la biota. Con los resultados obtenidos se elaboraron las conclusiones y se plantearon recomendaciones.

Palabras Clave: sedimentos; contaminación; metales pesados; arroyos y remediación.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio ambiente por metales pesados en los últimos años, ha provocado gran preocupación, debido principalmente al riesgo que pueden ocasionar a la flora y fauna e incluso al ser humano a través de la cadena trófica. Numerosos investigadores de países americanos y europeos (México, Venezuela, Perú, Colombia, España) coinciden en que más del 90% de la presencia de metales pesados de una corriente fluvial se halla a las partículas en suspensión del agua y en los sedimentos tal como describen, estudios en la cuenca de Llobregat, en Barcelona y del Departamento de Biología de Cumaná en Venezuela; por citar algunos ejemplos (Fiedler, 1996; Lopez Sanchez, 1990; Rosas Rodriguez, 2000; Enguix Gonzales, 1995; Estay Low, 1990).

Los arroyos aunque estén entubados son sistemas cambiantes a lo largo del tiempo y de su curso; además la actividad humana incide en el funcionamiento de los mismos y, en muchos

casos, llega a determinarlo. La adición de residuos a estos sistemas influye en su calidad e incluso puede causar graves problemas de contaminación, y según sea la capacidad de sorción de los sedimentos del fondo del cauce, estos sumideros pueden llegar a convertirse en fuentes de contaminación. Por este motivo, el conocimiento de la dinámica de contaminantes resulta uno de los aspectos cruciales para elaborar estrategias sustentables y efectivas de control.

Debido a que los sedimentos son parte de cualquier ambiente acuático, se les puede considerar como un medio disponible para evaluar e identificar fuentes de contaminación por metales pesados; los sedimentos no solo nos dan una perspectiva acerca del grado de contaminación por medio de entradas naturales, sino también son capaces de dar información acerca de la influencia que ejerce la contaminación inducida por las actividades del ser humano. Por desgracia los metales pesados no son siempre retenidos en los sedimentos, gracias a la influencia de los cambios en algunas propiedades químicas del agua que pueden causar que los contaminantes metálicos sean capaces de movilizarse hacia la fase líquida, convirtiéndose en fuentes potenciales de contaminación metálica bajo ciertas condiciones (Filgueiras et al, 2002)].

El sedimento por sí mismo no es un vector importante de dispersión de contaminantes, el agua, y en menor medida el aire, son los agentes dispersantes de la contaminación.

La retención de los contaminantes se lleva a cabo por medio de fenómenos de absorción física, interacción química o los transforman por medio de reacciones químicas. La mayor concentración de un metal en un sedimento no es suficiente para determinar que el mismo está contaminado por actividades antrópicas. Pueden utilizarse diversos factores para determinar el enriquecimiento de los sedimentos por metales con el objetivo de distinguir sitios con contaminación antropogénica por metales de aquellos con elevados valores atribuibles a su litología.

Estudios recientes sobre la calidad de las aguas del arroyo Sarandí indican un alto grado de antropogenización, los niveles medidos de DBO superan los establecidos por Res. 42/2006 de la Autoridad del Agua (DBO < 10 mg/L), para el uso del agua en actividades recreativas. En cuanto a los valores de concentración de sulfuros, que atentan sobre la conservación de la vida acuática y brindan un olor desagradable, el máximo valor encontrado ha sido de 44 mg/L en el punto de muestreo donde el arroyo deja de estar entubado, superando ampliamente los valores establecidos por la Res 42/2006, tanto para uso recreativo como para agua potable. En cuanto a la concentración de fenoles, todas las muestras analizadas superan ampliamente el valor de 0,001mg/L, que es el nivel guía recomendado por Decreto 831, de residuos peligrosos de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo sustentable de protección de la vida acuática. La presencia de estos compuestos confiere sabor y olor desagradable a las aguas del arroyo (Speltini et al, 2011).

La mayor parte de los metales pesados presentes en sistemas acuáticos están unidos a partículas del material en suspensión y a los sedimentos del fondo de los cauces. El tipo de unión de los metales pesados a componentes sólidos es un factor decisivo en su potencial movilidad y biodisponibilidad. Determinados cambios en el ambiente geoquímico de los sedimentos producidos naturalmente o por acciones antrópicas, pueden favorecer la movilidad de los metales sorbidos, produciendo efectos adversos sobre los organismos.

Entre los antecedentes, proporcionados por Franja Costera Sur (1992), se encuentran monitoreos de la calidad de las aguas vertidas al Río de la Plata que revelan niveles de contaminación elevados en la descarga del arroyo Sarandí. Según este informe se indica que el Río de la Plata interior recibe principalmente el aporte de efluentes industriales y cloacales originados en el Área Metropolitana de Buenos Aires, así como los aportes de contaminantes y sedimentos de los

Ríos Paraná y Uruguay, encontrándose comprometida la calidad del agua de la Franja Costera Sur del Río de la Plata (San Fernando-Magdalena) generalmente hasta los 4 km de la línea de costa. Informa además que en lo que respecta a la contaminación de la Franja Costera del Río de la Plata por residuos peligrosos, es importante considerar que en el sector Sur, se detecta, en la columna de agua y sedimentos, la presencia de altas concentraciones de sustancias consideradas como peligrosas (por ejemplo plomo, cromo, compuestos orgánicos) por la normativa nacional, Ley 24.051 y Convenio de Basilea¹(1992), Ley 11.720 de la Provincia de Buenos Aires. Esto claramente estaría indicando la contaminación de la franja costera con residuos peligrosos o especiales, provenientes por ejemplo de actividades industriales y/o vertidos clandestinos (FREPLATA, 1992).

La concentración de metales pesados, encontrados en las aguas del arroyo Sarandí son comparables a los de la descarga de la cuenca Matanza Riachuelo (Speltini et al, 2011). Cabe destacar que el arroyo recibe descargas cloacales, efluentes industriales y aguas pluviales contaminadas por arrastre de sólidos. El informe presentado por FREPLATA (1992) indica que el Canal Sarandí aporta el 25% del cromo encontrado en la cuenca y el 13% del plomo.

En concordancia con la opinión de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) que considera a los sedimentos como los receptores de contaminantes más comunes en ríos, arroyos, lagos y embalses (Mid-America Regional Council, 2011) este trabajo estudió algunos contaminantes presentes en los sedimentos del arroyo Sarandí ya que se detectó una carencia de registros, de análisis físico químicos, de información y de estudios en general. En febrero de 2011, ACUMAR informó sobre una única serie de análisis realizados en los sedimentos del arroyo Sarandí indicando el punto de extracción de la muestra pero sin estudiar la presencia de metales pesados. De las industrias consideradas agentes contaminantes (la carga que libera al arroyo en su recorrido entubado o cuando corre a cielo abierto, puede contener sustancias o parámetros físico-químico-biológicos que perjudiquen la salud de las personas y del curso de agua), sólo algunas habrían podido adecuarse a las normativas vigentes en el curso del año 2013. El 50% de las industrias radicadas a lo largo del curso de agua son curtiembres, le siguen en porcentaje los frigoríficos, lavaderos y empresas metalúrgicas.

Localización

La cuenca objeto de este estudio es la cuenca del arroyo Sarandí, que se extiende desde las proximidades de la localidad de Longchamps, donde el curso de agua nace con el nombre de Arroyo de las Perdices, actualmente entubado; recién después de recibir como afluente al arroyo Galíndez, totalmente entubado; a la altura de Lanús se convierte en el arroyo Sarandí. Desde su cruce con las vías del Ferrocarril General Roca, en la localidad de Sarandí, hasta su desembocadura en el estuario del Río de la Plata, el arroyo se encuentra rectificado y se lo conoce como Canal Sarandí. Esta cuenca comprende una superficie de 80 km², y se extiende sobre los partidos de Avellaneda, Lanús, Lomas de Zamora y Almirante Brown. La longitud de su cauce principal es de aproximadamente 20 km. El Sarandí sirve de colector de los desagües pluviales del área urbana por la que discurre.

El partido de Almirante Brown está constituido por tierras denominadas llanos, carentes de formaciones elevadas notorias. Pertenece al área de la pampa húmeda. Sus tierras son aptas para el cultivo agrícola y la cría de ganado, así también como para el asentamiento de humanos.

1 La Convención de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación es el tratado multilateral de medio ambiente que se ocupa más exhaustivamente de los desechos peligrosos y otros desechos.

Los sedimentos más superficiales (y más recientes) de este curso de agua, corresponden a los Sedimentos Pampeanos y Post-Pampeanos, debido a que éstos son los que afloran mayoritariamente en la superficie y mantienen una intensa interacción con las actividades humanas y conforman el sustrato principal de esta región perteneciente al conurbano bonaerense.

Las condiciones de transporte y sedimentación que regulan las geoformas costeras dependen fundamentalmente de la acción de los vientos, las mareas, las olas y las tormentas (en especial las sudestadas por tener la mayor capacidad de transporte). Es así como, las condiciones climáticas son las que originan en mayor medida las corrientes litorales y las variaciones en el nivel del estuario. El estuario del Río de la Plata presenta, asimismo, una variabilidad muy grande en el nivel de sus aguas, lo cual regula las condiciones hidrodinámicas y en consecuencia el transporte de sedimentos. Puede observarse en las imágenes satelitales que las desembocaduras de los cursos de agua y arroyos naturales o artificiales que desembocan en el río de la Plata presentan un desvío hacia la dirección norte.

Las obras de relleno modificaron la morfología original del área desde la época de Rosas (1846) y los cambios antrópicos en la configuración de la línea de costa han producido importantes variaciones en los desagües naturales de arroyos que drenaban hacia el estuario por cambio en las pendientes y en la capacidad de transporte de sedimentos, contribuyendo a incrementar la superficie de la terraza baja (Estuario del Plata, 2011) y en consecuencia modificando los drenajes naturales y creando una nueva configuración en la línea de costa, que afectó la hidrodinámica litoral. El factor antropogénico debe ser considerado como un importante proceso morfogenético en la evolución costera de la ribera del partido de Avellaneda. La configuración de la línea de costa artificial condiciona la evolución de los futuros ecosistemas litorales naturales.

Desechos de industria de la cuenca

En el área donde se ubica el canal Sarandí se localizan unas 4100 industrias registradas y unas 10000 no registradas y vuelcan sus residuos tóxicos o no tóxicos, sólidos o líquidos, sin ningún tipo de tratamiento o con tratamiento insuficiente. Las industrias farmacéuticas, químicas y petroquímicas aportan el 30% de la contaminación, la industria de las bebidas alcohólicas y curtiembres el 3%. A estos vuelcos se agregan los afluentes cloacales.

Los lodos del Riachuelo poseen grandes concentraciones de cromo, cobre, mercurio, cinc y plomo. Las mayores concentraciones de cromo y plomo se encontraron en los límites de los municipios de Avellaneda y Lanús en la Provincia de Buenos Aires. La industrialización acelerada y el incremento de las actividades humanas han intensificado la emisión de contaminantes al ambiente y como consecuencia se han desarrollado numerosos procedimientos analíticos para determinar selectivamente elementos peligrosos en muestras ambientales (Fabrizio de Iorio, 2011).

DESARROLLO, MATERIALES Y MÉTODOS

Se fijaron cuatro puntos de muestreo (ver tabla 1) en las zonas georeferenciadas por su accesibilidad. En los puntos 1 y 2 se pudo acceder a las márgenes del arroyo desde una calle linderera y, en la zona del punto 3, se contó con un puente de características precarias que permitió

muestrear en ambas márgenes. Los puntos numerados como 1 y 2 se unificaron debido a la cercanía entre ellos, ambos situados en la finalización del último tramo entubado del curso de agua.

Tabla 1. Coordenadas geográficas de los puntos monitoreados.

Punto muestreado	Latitud	Longitud
1	S 34° 40' 48,14''	O 58° 20' 24,94''
2	S 34° 40' 89''	O 58° 19' 83''
3 margen izquierda	S 34° 40' 27,89''	O 58° 20' 0,80''
3 margen derecha	S 34° 39' 50,50''	O 58° 19' 20,70''

Un obstáculo que se presenta es el acceso a las zonas de muestreo, tanto desde la costa del tramo a cielo abierto, como en su desembocadura. No se trata solamente del acceso físico, sino del ámbito de la seguridad debido a algunos asentamientos en la zona, motivos que han llevado a la necesidad de contar, en algunas campañas, con el apoyo de Defensa Civil del Municipio de Avellaneda.

Extracción de sedimentos - Toma de muestras

Se realizaron 5 campañas con tomas de muestras los días 29/3/2011; 5/7/2011; 9/8/2011; 27/9/2011; 8/11/2011. Para la obtención de las muestras de sedimentos se utilizó un muestreador de sedimentos "multisampler" de origen holandés, marca Eijkelpamp tipo Beeker. Este es un equipo para investigación en suelo con Certificado ISO 9001 que permite realizar toma de muestras de hasta 5 m de profundidad, no disturbadas. Cuenta con tubo de muestreo de acrílico transparente, pistón de goma NBR y acero inoxidable.

Este instrumento diseñado para muestreo no disturbado de sedimentos, permite mantener la estratificación original de las capas. El tubo de muestreo de acrílico permite un chequeo visual inmediato de la muestra y es operado a varilla. El set de muestreo posee el Multisampler propiamente dicho, cuyo contenido es de 1; 14 L con un diámetro de 50 mm y una longitud de 1 m, con conexión tipo bayoneta. Cuenta además con sogas a prueba de estiramiento, material de cobertura poliéster con una longitud de 5 m cada uno con lazo y gancho, un mango normal de 60 cm con grip sintético desmontable con conexión tipo bayoneta, varillas de extensión de longitud 100 cm cada una con conexión tipo bayoneta y una valija transportadora para equipamiento de campo, tipo mochila. Teniendo en cuenta las características del muestreador utilizado, se tomaron porciones de 60 cm de profundidad que fueron fraccionadas en 6 muestras de 10 cm cada una aproximadamente. Las muestras fueron numeradas teniendo en cuenta la profundidad de las mismas desde la superficie según ilustra la imagen 1 y considerando el tubo de muestreo del dispositivo utilizado. Según la norma IRAM 29012 el almacenamiento comienza cuando se toma la muestra. Todos los métodos de almacenamiento afectan la muestra en alguna forma y la elección de la técnica de preservación depende principalmente del objetivo del muestreo realizado. Se observaron, tal como indica la norma, las medidas de higiene y de seguridad cuando se tomaron las muestras de sedimentos por considerarlos potencialmente peligrosos, utilizando guantes de protección.

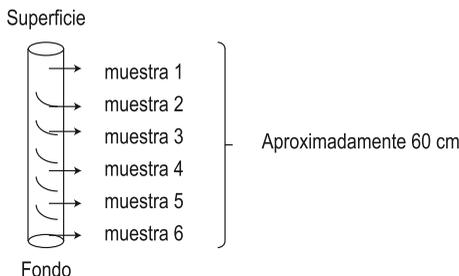


Imagen 1. Esquema del tubo del muestreador

Como la finalidad del muestreo era la determinación de metales pesados se utilizaron en un principio frascos con tapa que resultaron de difícil almacenamiento por lo que se optó por bolsas de polietileno transparentes con cierre hermético a presión de 15 cm x 20 cm sobre las que se podía escribir con marcador indeleble. Precisamente para evitar el uso de etiquetas se escribió con marcador permanente resistente al agua que al ser impermeable pudo ser utilizado en el lugar de muestreo.

Las muestras fueron refrigeradas y conservadas en la oscuridad a temperaturas de entre 2 a 5°C durante 1 mes como máximo.

Para el procesamiento de las muestras, se dispuso del material de los laboratorios pertenecientes al Departamento de Ingeniería Química de la UTN-FRA (balanzas, peachímetro, densímetro, etc.) y del Laboratorio del Centro de Ingeniería en Medio Ambiente del Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA).

Proceso de secado y tamizado

Las muestras obtenidas se secaron en estufa a temperatura constante de 105°C por 24 hs (Perez Cid et al., 1999), éstas adquirieron una coloración gris y luego fueron tamizadas con un tamiz de ensayo para laboratorio Marca Zonytest, cuerpo ABS sobre normas ASTM E-11/70, según normas IRAM 1501 con malla certificada sobre normas ISO 3310-1, Industria Argentina. Se utilizaron malla 12 de 1680 µ, malla 20 de 840 µ y malla 70 de abertura de 210 µ. Las muestras se secaron en una estufa Peet Lab Vaccum Oven DZF 6020, lo que permitió almacenarlas por un período de hasta 6 meses. Las muestras secas y tamizadas se colocaron en recipientes herméticamente cerrados de polietileno con la indicación de la fecha y lugar del muestreo (todos se realizaron en horas de la mañana), se numeró cada muestra y se indicó toda información relacionada con la integridad y manejo de la misma. Además se completó una ficha con datos relevantes del día de muestreo correspondiente, como por ejemplo clima, estado del cuerpo de agua y otras observaciones del sitio. Los análisis propios se realizaron en un equipo de Absorción Atómica (AA) por llama marca Thermo Scientific, modelo ICE 3500.

El análisis de metales por esta metodología supone la conversión de los componentes de la muestra en átomos o átomos ionizados al estado gaseoso. En este caso se utilizó la modalidad de llama para la producción del vapor atómico. En esta modalidad, la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible y se transporta a una llama donde se produce la atomización. Para el caso del Pb, Cu, Ni el tipo de llama utilizada fue el de aire/acetileno con un flujo de combustible de 1,0 L/min. Para el caso del cromo la llama utilizada fue óxido

nitroso/acetileno con un flujo de combustible de 4,2 L/min. El resto de los parámetros del análisis fueron determinados experimentalmente a fin de obtener la sensibilidad máxima. Las curvas de calibrado para cada catión se realizaron a partir de diluciones de soluciones estándar: 1000 mg/L $Pb(NO_3)_2$ en 0,5 mol/L HNO_3 , (Merck, Alemania), 1000 mg/L $Cr(NO_3)_3$ en 0,5 mol/L HNO_3 , (Merck, Alemania), 1000 mg/L $Cu(NO_3)_2$ en 0,5 mol/L HNO_3 , (Merck, Alemania), 1000 mg/L $Ni(NO_3)_2$ en 0,5 mol/L HNO_3 , (Merck, Alemania) y una solución concentrada conteniendo 1,0 g de hierro al que se le adicionan 100 mL de HCl y se lleva a 1 L mediante el agregado de agua ultrapura (Fluka Chemie GmbH, Switzerland). Todo el material utilizado que se puso en contacto con las muestras o los reactivos fue lavado con HNO_3 al 10% y enjuagado repetidamente con agua ultrapura.

Esquema Tessier

Este esquema se aplicó a las campañas de muestreo tanto de invierno como de primavera. Se midió el contenido de Cu, Cr, Ni y Pb para las fracciones líquidas obtenidas.

Se detallan los pasos y reactivos utilizados en las distintas fracciones en las que se divide la muestra sometida a distintos reactivos (imagen N° 2).

(F1) FRACCIÓN DE METALES INTERCAMBIABLES

Se pesaron 3 g de muestra seca y tamizada, adicionándole 24 mL de solución 1 M de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ con agitación constante de 190 rpm y llevando a pH 7 con solución 0,103 M de NaOH durante 1 h. Se centrifugó la solución resultante por 20 min, el sobrenadante se colectó para análisis por AA.

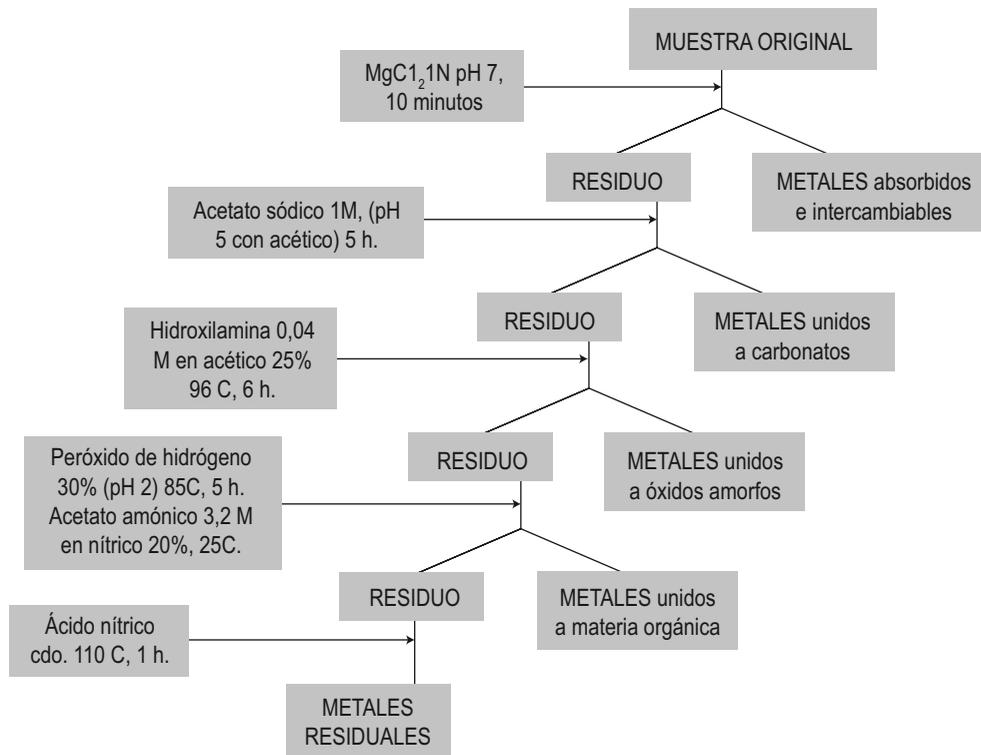


Imagen 2. Esquema de Tessier

(F2) FRACCION DE METALES ENLAZADOS A CARBONATOS

Al sólido resultante de la etapa anterior se le adicionaron 24 mL de una solución 1 M de $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, llevado a pH 5 con solución de ácido acético glacial 99,8 %. Se mantuvo en agitación durante 5 h a temperatura ambiente. Se centrifugó por 20 min, se separó el líquido para cuantificar y el sólido se usó para continuar con la siguiente fracción.

(F3) FRACCIÓN DE METALES ENLAZADOS A ÓXIDOS DE Fe y Mn

El residuo de la fracción anterior se puso en contacto con 60 mL de clorhidrato de hidroxilamina $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,04 M, que se había disuelto previamente en ácido acético (HAc 99 %) al 25% en volumen. Se agitó en baño de agua durante 4 h a temperatura ambiente, se centrifugó y la fracción líquida se reservó para análisis por AA.

(F4) METALES ENLAZADOS A MATERIA ORGÁNICA

Se hizo reaccionar el residuo sólido de la fracción anterior con 9 mL de HNO_3 0,02 M y 15 mL de H_2O_2 , al 30 %, a pH 2 durante 2 h en baño de arena a 85 °C. Pasado este tiempo, se adicionaron otros 9 mL de H_2O_2 al 30 %, continuando la agitación por 3 h a la misma temperatura. Luego de enfriada, se mezcló la solución obtenida con 15 mL de acetato de amonio, y se llevó a un volumen final de 60 mL por dilución con agua destilada. Nuevamente se sometió a agitación, a temperatura ambiente por 30 min. La muestra se centrifugó por 20 min, reservando la fracción líquida para análisis por AA y se continuó el esquema con el residuo sólido.

(F5) FRACCION RESIDUAL

Se trató al residuo procedente de la extracción anterior con HNO_3 2 M por 2 h a 100 °C en un baño de arena. Se centrifugó por 20 min, para obtener la última fracción líquida para análisis por AA, se filtró como en las etapas anteriores y se desechó el sólido final. En esta etapa se extrajeron los metales enlazados a formas químicas más estables.

Se realizó un balance de masas con mezclas de los muestreos de invierno y primavera, mezclando las 6 secciones de cada muestreo. Es decir se trabajó con 3 tubos para centrifuga para el muestreo de invierno y 3 tubos para el muestreo de primavera. Se siguieron los pasos de cada fracción en forma idéntica a la de las extracciones secuenciales anteriores, siguiendo el esquema de Tessier.

RESULTADOS

Analizados los resultados de concentraciones de algunos metales pesados que habían sido estudiados en análisis previos se encontró que si bien es elevada la concentración de hierro, no es considerada perjudicial su presencia en sedimentos, por lo tanto no se realizó su especiación. Se decidió estudiar la biodisponibilidad del cromo y plomo, (perjudiciales para los seres vivos y el medio ambiente) y también la biodisponibilidad del níquel y cobre. Los metales pesados seleccionados para su estudio de especiación superan los valores límites para zona residencial. Se adoptó esta categoría debido a que en este tramo del Canal Sarandí hay población residente además de espacios que los lugareños utilizan para recreación.

El arsénico está presente en los suelos de la llanura pampeana, por lo que su estudio de especiación no es relevante para este trabajo. Argentina no tiene una norma establecida para contaminación de sedimentos, aunque si existe regulación de niveles máximos de metales en aguas y residuos peligrosos. Al no disponer de valores de referencia nacionales, se optó por considerar los

valores de la European Commission (Joint Research Centre; Carlon, 2007) en base a lo establecido por los países pertenecientes a dicha comisión (UK, Netherlands, Dinamarca, Bélgica, República Checa, Eslovaquia Alemania, Austria, Suiza, Finlandia, Italia, Polonia). Estos valores límites están presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores para metales pesados en sedimentos. (JRC, European Commission)

Metal pesado	Valor aceptable(ppm)	Valor inaceptable (ppm)
Cr	Hasta 100	380
Pb	Hasta 85	530
Cu	Hasta 36	190
Ni	Hasta 35	210

Biodisponibilidad de metales-análisis espacial y temporal

Habiendo sometido a las muestras de sedimento al proceso de especiación química secuencial, a continuación se muestran los resultados, con lo que queda determinado si algunos de los metales pesados están biodisponibles, lo que significaría un peligro para la biota.

Los metales pueden asociarse al sedimento que contiene compuestos orgánicos y minerales en forma intercambiable, unidos a sólidos amorfos o incorporados en redes cristalinas. La sorción de los metales al sedimento puede ser física, cuando los enlaces entre la molécula sorbida y la superficie sólida son débiles, a través de fuerzas de Van der Waals y bipolares que se corresponden a la fracción intercambiable. También puede ser química cuando los enlaces de sorción son iónicos o covalentes. Los metales pueden unirse a los distintos componentes que componen el sedimento según la afinidad que estos presenten por las fases que componen cada esquema.

La fracción intercambiable (F1, en esquema Tessier) de los cuatro metales estudiados Cu, Ni, Cr y Pb, que es la más lábil y biodisponible, presentó en la mayoría de los casos una concentración significativamente menor a las demás.

Plomo

Analizando la presencia de plomo, siguiendo el esquema de Tessier, su presencia en las tres primeras fracciones es muy baja, lo que nos está indicando que no se encuentra biodisponible, pero es alta su concentración en las fracciones del metal unido a materia orgánica y a sulfuros, superando los valores máximos permitidos para la norma europea y se repite el indicador de su presencia no solo en la profundidad del sedimento sino a tan solo 10 cm de la superficie. La presencia de plomo a mayor profundidad está en relación directa con la actividad industrial desarrollada en esta zona cuando los efluentes no eran tratados a la salida de la planta industrial. En líneas generales con el cambio de estación, si bien presenta distintas concentraciones, solo se observa una mayor concentración en las fracciones F4 y F5 aunque solo se observa un valor importante a la salida del entubamiento del arroyo (puente 1) a tan solo 10 cm de profundidad.

Podemos concluir que al analizar la concentración de plomo en los sedimentos del arroyo se detecta la mayor concentración de plomo total, es decir en la suma de fracciones. El metal se encuentra asociado principalmente a la materia orgánica y a la fracción residual. En esta última fracción el metal está ocluido en minerales primarios o secundarios, lo que implica que ante cambios

en el sistema, el plomo correspondiente a dicha fase geoquímica no está disponible para ser liberado a la columna de agua.

Esta zona a cielo abierto es una zona de influencia urbana e industrial y teniendo en cuenta la baja movilidad del Pb en ambientes acuáticos probablemente la principal ruta de ingreso se produzca o bien por la cercanía con la autopista Buenos Aires-La Plata, inaugurada hace aproximadamente 20 años, vía deposición atmosférica por la quema de residuos o por vuelco intencional. El plomo supera el valor aceptable de 85 ppm y debido a su peligrosidad se resalta su presencia aunque no se encuentra mayoritariamente biodisponible. Puede formar soluciones complejas ligadas a material orgánico, óxidos y arcillas, es muy alta su presencia a tan solo 20 cm de la superficie. Aquí podemos indicar que la contaminación se mantiene en la actualidad.

Este metal debe considerarse peligroso si en la fase biodisponible supera las 530 ppm, situación que no se ha detectado. Con respecto a la fase unida a óxidos de Fe-Mn, denominada F(3), puede deberse a que el plomo se asocia bajo condiciones anaeróbicas cuando el pH se halla alrededor de 7 como se detecta en este estudio.

Se observa en la Imagen 3 la distribución espacial y temporal, para un punto de muestreo (se considera la imagen del mismo punto de muestreo en los cuatro metales estudiados).

Nivel 0		Tessier invierno (ppm)		Tessier primavera (ppm)
↑ ↓	10	31,4		31,8
	20	38,18		38,62
	30	33,44		24,01
	40	47,83		41,49
	50	44,07		37,3
	60	30,59		20,1
	Nivel 60 cm de profundidad			

Imagen 3. Concentración total de plomo a distintas profundidades para el puente 2 margen izquierda.

Cromo

No se detecta cromo intercambiable (F1) indicando que no se encuentra inmediatamente disponible. Nuevamente se repite en el esquema de Tessier que la mayor presencia de cromo se encuentra en las fracciones unidas a materia orgánica y en la fracción residual unido a iones sulfuro. La presencia de cromo en estas fracciones supera en dos puntos de muestreo los valores permitidos para zona residencial y, en el punto de muestreo 2 supera, incluso, los valores indicados para zona industrial. Es en este sitio donde se localizan viviendas y el puente por donde los habitantes del lugar cruzan para acceder a la otra margen del Canal. La presencia de cromo en esta instancia del muestreo se hace más evidente, superando ampliamente los valores de referencia tal como se indican en los gráficos. Esta presencia se detecta a distintas profundidades, lo que indica que la contaminación no se ha detenido.

En negrita se indican aquellos valores que superan los valores considerados inaceptables para la norma europea. La presencia de cromo es muy importante no solo en las muestras obtenidas a mayor profundidad sino tan solo a 10 cm de la superficie, lo que está indicando que los vuelcos de cromo se mantienen a lo largo de los años. En general, la movilidad del metal pesado es muy baja, quedando acumulado en los primeros centímetros del sedimento, siendo lixiviados a

los horizontes inferiores en muy pequeñas cantidades, situación que no se pone de manifiesto en este estudio. Por eso la presencia de altas concentraciones en el horizonte superior (Galán et al., 2008) deberá decrecer drásticamente con la profundidad, podemos indicar que las altas concentraciones se mantienen a todos los niveles no coincidiendo lo expresado por la anterior referencia. La concentración de cromo en el sedimento alcanza valores muy altos que superan los valores indicados como inaceptables por la norma europea para agua dulce, es decir presenta concentraciones asociadas a efectos biológicos adversos y también presenta estacionalidad. Si tomamos en cuenta el esquema de muestreo podemos concluir, según la distribución espacial y temporal para el cromo en la Imagen 4 para un punto de muestreo.

Nivel 0		Tessier invierno (ppm)	Tessier primavera (ppm)
↑ ↓	10	74,48	145,76
	20	125,85	155,99
	30	109,23	168,22
	40	160,89	88,11
	50	202,86	322,82
	60	162,4	81,58
	Nivel 60 cm de profundidad		

Imagen 4. Concentración total de cromo a distintas profundidades para el puente 2 margen izquierda

Níquel

Las concentraciones de níquel son bajas en las fracciones peligrosas para la biota. El níquel se encuentra asociado a la materia orgánica y a iones sulfuro, es decir en las condiciones de muestreo, no se encuentra disponible para la biota pero supera en el segundo punto de muestreo los valores permitidos para zona residencial aunque ésta sea a más de 30 cm de profundidad.

El níquel supera el valor aceptable levemente en la fracción 2, pero está muy por debajo de valores de riesgo. Los valores para el níquel superan en la fracción residual los parámetros aceptables. No muestra niveles significativos de biodisponibilidad, dado que la suma de su presencia en estas fracciones (F1, F2 y F3) es muy baja. El comportamiento del níquel implica que ante la presencia de materia orgánica, ésta presenta importantes sitios de adsorción para este elemento. Su concentración se muestra en la Imagen 5

Nivel 0		Tessier invierno (ppm)	Tessier primavera (ppm)
↑ ↓	10	3,825	5,23
	20	5,51	3,26
	30	7,33	2,32
	40	18,33	2,033
	50	24,033	2,31
	60	15,93	1,79
	Nivel 60 cm de profundidad		

Imagen 5. Concentración total de níquel a distintas profundidades para el puente 2 margen izquierda.

El níquel presenta en algunas profundidades un riesgo aceptable para sedimentos en zona residencial y algún valor inaceptable. Como en los otros metales pesados estudiados se detecta que la contaminación se mantiene en niveles muy próximos a la superficie, claro indicador de que la contaminación en el canal no se detiene y también presenta estacionalidad.

Según el esquema de Tessier la presencia mayoritaria del cobre se detecta en las fracciones 4 y 5, es decir la que nos indica que el metal no se encuentra biodisponible. Estos valores son más altos a mayor profundidad, pero su presencia se detecta igualmente en todas las porciones. Está cerca del límite para zona residencial a la salida a cielo abierto del arroyo.

Cobre

El cobre supera el valor aceptable de 36 ppm a distintas profundidades y si bien se identifica su presencia en una fase biodisponible no supera el valor de inaceptable para zona industrial. Podemos afirmar que su mayor concentración se encuentra en fases no biodisponibles.

El cobre muestra una tendencia generalizada a asociarse a la fase 4, ligada a materia orgánica, la cual llega a significar un alto porcentaje del contenido total casi un 80% del mismo. El material tiene una elevada capacidad de retención de cobre por adsorción. Es conocida la tendencia del cobre a formar iones complejos con la materia orgánica.

La suma de las fases biodisponibles no es significativa, lo que indica que este metal tiene una biodisponibilidad mínima. La asociación secundaria está en la fase 3, ligada a los óxidos de Fe y Mn, conocida como la fase reductora de los sedimentos, la que bajo condiciones oxidantes constituye un sumidero importante de elementos metálicos en los sistemas hídricos; esta fase acumula elementos metálicos en el sistema acuoso por el mecanismo de adsorción y co-precipitación.

La suma de las fases biodisponibles no es significativa, lo que representa que este metal tiene una biodisponibilidad mínima. Su concentración, según los parámetros espaciales y temporales, se muestra en la Imagen 6.

Nivel 0		Tessier invierno (ppm)		Tessier primavera (ppm)
↑ ↓	10	18,63		22,9
	20	13,72		15,56
	30	17,10		18,008
	40	23,29		16,65
	50	23,59		13,7
	60	16,94		115,49

Nivel 60 cm de profundidad

Imagen 6. Concentración total de cobre a distintas profundidades en el puente 2 margen izquierda

Como en los estudios precedentes, se observa la presencia de cobre en la fracción más cercana a la superficie del agua. Claro indicador que continúa el vertido en los últimos años aunque en ningún caso supera la norma de inaceptable.

DISCUSIÓN

Se evidenciaron diferencias relacionadas con los cambios de estación (invierno/primavera) en la concentración de metales pesados de las muestras, tomadas en los puntos estudiados. Por lo tanto los mismos son móviles y pueden considerarse una fuente de contaminación.

No existen datos precedentes y el presente estudio corresponde al muestreo de un solo año. Por otro lado, no sabemos si hubo aportes de contaminantes (o cual fue el aporte) en el periodo de estudio, por lo que las diferencias se pueden deber a cambios en el aporte o liberación de la contaminación (o a ambos en realidad). Las mediciones son limitadas a un año y no son suficientes para hacer conclusiones generales.

Se decidió utilizar el esquema de Tessier por sobre el esquema propuesto por el Bureau Comunitaire Réfernce (Esquema BCR, propuesto con el objeto de armonizar los resultados y desarrollar materiales de referencia, este esquema también sigue un protocolo estricto en lo que se refiere a reactivos, concentraciones, temperaturas y tiempos) en este trabajo ya que el primero permite una mejor caracterización del comportamiento del metal pesado al proporcionar información detallada sobre el origen, disponibilidad físico-química y biológica así como información sobre posibilidades de movilización y transporte de los metales pesados estudiados. Según Higuera (2000), se forman complejos insolubles con los compuestos del humus. De esta forma, la materia orgánica actúa como almacén de estos elementos, si bien puede transferirlos a la vegetación o a la fase acuosa si se produce su descomposición en medio ácido u oxidante. La adsorción física, puesto que no es selectiva, suele ser predominante en la mayoría de los sedimentos. Este tipo de adsorción se produce a causa de interacciones de tipo electrostático, entre la fase sólida, que de forma predominante presenta carga negativa en la superficie y los cationes en la disolución acuosa de los metales pesados. Esta capacidad de intercambio catiónico desempeña un papel de autodepuración del sedimento muy significativo pues propicia la retención de metales pesados al formar con sus iones, complejos muy estables.

CONCLUSIONES

Los ecotoxicólogos trabajan en el ecosistema con distintas poblaciones (plantas, animales, microorganismos) que no solamente muestran una gran variedad en la sensibilidad a una sustancia, sino que pueden estar expuestos a la misma en diferentes grados. Por ejemplo, las sustancias más solubles en lípidos que en agua se encuentran asociadas a sedimentos; por lo tanto aquellos organismos bentónicos que se alimenten de nutrientes en sedimentos (ej. sábalo, bagres) tendrán más probabilidades de estar expuestos al contaminante que los que viven en la columna de agua. Por otra parte, el efecto nocivo de un contaminante sobre los organismos va a estar en función de la biodisponibilidad del contaminante en un ambiente particular.

La absorción por los organismos de los metales pesados que se encuentran en el ambiente asociados a sedimentos arcillosos o en forma de sulfuros insolubles será menor que la absorción de aquellos metales que estén disueltos en la columna de agua. Es decir, la biodisponibilidad de los metales pesados asociados a sedimentos o en forma de sulfuros es menor que la de esos mismos elementos disueltos en el agua.

Una medida única de la concentración de la sustancia en el ambiente no es suficiente por sí misma para evaluar el impacto sobre el ecosistema. La biodisponibilidad estudiada en este trabajo es un factor muy importante al determinar la cantidad del contaminante en el sedimento, que podrá ser absorbida por los organismos, causando efectos sobre los mismos. Declarar un sedimento como contaminado es un acto administrativo, pero demostrar que un sedimento está contaminado no es una tarea fácil. Una contaminación representa siempre un valor anómalo de un metal pesado en un sedimento frente a lo que puede considerarse un valor normal.

El primer punto de muestreo se localiza a la salida a cielo abierto del arroyo Sarandí y la presencia de los metales pesados estudiados supera ampliamente el valor denominado aceptable, así como el valor residencial e incluso supera el índice considerado para sedimentos en zonas de uso industrial. Cabe destacar que no se encuentran biodisponibles. Los metales solo se encuentran biodisponibles en las fracciones 1, 2 y 3 del esquema de Tessier, es decir que pueden ser fácilmente liberados por cambios ambientales (F1), si por diversas acciones desciende el pH de los sedimentos pueden disolverse los metales pesados medidos y precipitar en forma de carbonatos (F2). Los cambios estacionales (invierno /primavera) podrán ser la razón que explica los cambios de concentración en las distintas estaciones del año, debe existir algún cambio en el sistema fluvial del arroyo. Los metales pesados pasarán al agua si el sedimento se encuentra bajo condiciones reductoras y se formarán sustancias de alto poder de adsorción que son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (F3), solo pueden liberarse en las fracciones 4 y 5 si el sistema pasa a condiciones oxidantes (F4) y es improbable que se produzca la liberación del metal en (F5).

En el punto de muestreo, que hemos denominado puente 2 también existen altas concentraciones para los metales estudiados aunque las mismas son más importantes a mayor profundidad. En este sitio el canal presenta un meandro (curva que presenta el canal). La corriente del agua, va desgastando la margen derecha del canal, mientras en la margen izquierda se van depositando los materiales que el arroyo arrastra o lleva disueltos. Esto explicaría la diferencia de concentraciones encontrada en ambas márgenes que arroja una variación que oscila entre 7 a 100 veces de acuerdo a la profundidad de la muestra.

Se espera que estas fracciones (F4 y F5) continúen reteniendo y acumulando Cr, Ni, Cr y Pb y no los liberen al agua. Las condiciones están dadas por la hidrología del arroyo, la cual no cambiaría a menos que se produzca una gran perturbación propia de la zona, como inundaciones o sudestadas. Así, los sedimentos estudiados serán altamente eficientes en cuanto a la retención de metales, ya que se encuentran unidos a fracciones que no los liberarán al agua mientras las condiciones químicas y ambientales del sistema se mantengan.

En los sedimentos suelen presentarse procesos de adsorción. En estos procesos participan las partículas de tamaño coloidal (arcillas y sustancias húmicas). Las partículas coloidales adsorben iones del mismo signo en su superficie y se ejercen repulsiones electrostáticas entre ellas, para neutralizar la carga superficial se establece una distribución de las cargas de signo opuesto.

El tramo final del arroyo Sarandí se encuentra contaminado por acción del hombre. Sin embargo, las elevadas concentraciones totales de metales pesados no han impedido el asentamiento de vegetales. Según informes de FREPLATA (2003) que ratifican las conclusiones analizadas en este trabajo sobre la calidad de los sedimentos, indican la presencia de metales pesados, como otros contaminantes, en la columna de agua que se refleja en los sedimentos, especialmente en aquellos cercanos a las zonas más pobladas e industrializadas y con mayor proporción de limos y arcillas, es decir, los correspondientes a la zona comprendida entre la Ciudad de Buenos Aires y

La Plata. Según estudios realizados por los integrantes de este proyecto en el año 2002 se detectó la presencia de metales pesados en la Franja Costera Sur del Río de La Plata, muchas veces en niveles superiores a los sugeridos para la protección de la biota acuática.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Avellaneda (UTN-FRA).

Al Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA).

A la Dra. Laura de Angelis, que con su apoyo y entusiasmo hizo posible contar con un espacio para realizar los análisis de laboratorio y a su colaboración desinteresada aportando sus conocimientos y su buena predisposición en todo momento.

Al Lic. Mauro Vanarelli (responsable de laboratorio de Ingeniería Ambiental del ITBA) por su incondicional compañía y buena actitud para el trabajo.

A los becarios de la FRA, Florencia Napoli, Paula Facciopieri y Romina Miño y en especial a Nahuel Martínez que prestó su colaboración en el manejo del muestreador de sedimentos.

Al Mg. Ing. Jorge Machalec y un recuerdo especial al Esp. Ing. Carlos Sánchez que dispusieron de días y horarios para realizar los muestreos.

REFERENCIAS

ACUMAR [en línea]: <http://www.acumar.gob.ar/> (consultada julio 2011).

Carlou, C (2007). Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. European Commission. Joint Research Centre, Ispra. EUR 22805-EN, 306 pp.

Estuario del Plata [en línea] [http:// www.alestuariodelplata.com.ar/linear1.html](http://www.alestuariodelplata.com.ar/linear1.html) (consultada junio 2011).

Fabrizio de Iorio, A. (2011) Dinámica de metales en la cuenca Matanza-Riachuelo. Cátedra de Química Analítica-Facultad de Agronomía UBA (2012).

Fiedler H. Método común de extracciones secuenciales de metales en sedimentos: estudio sobre la preparación de un material de referencia certificado (1996) [http:// estudiosgeol.revistas.csic.es/index.php/estudiosgeol/article](http://estudiosgeol.revistas.csic.es/index.php/estudiosgeol/article)

Lopez Sanchez. Especiación y determinación de trazas de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn en sedimentos contaminados (1990) [http:// www.cibernetia.com](http://www.cibernetia.com) › Índice › QUIMICA

Rosas Rodriguez. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat (2000). [http:// www.mastesis.com](http://www.mastesis.com) cod.81703.

Enguix Gonzales. Caracterización físico-química de las aguas y sedimentos de la cuenca del río Guadaira (1995) [http:// www.fondosdigitales.us.es](http://www.fondosdigitales.us.es) › Tesis Doctorales

Estay Low. Estudio de los niveles de contaminación por metales pesados y otros parámetros de calidad en las aguas y sedimentos del río Henares (1990). <http://www.mastesis.com/tesis>.

Filgueiras A., Lavilla I., Bendicho C.(2002). "Chemical sequential extraction of metal partitioning in environmental solid samples". J. Environ. Monit. Vol.4 p-p 823-857.

Franja Costera (2003). Calidad de Agua, Sedimentos y Presencia de Contaminantes en Biota. Protección Ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo: Prevención y Control de la Contaminación y Restauración de Hábitats Aportes de contaminantes y sedimentos al Río de la Plata interior.

Franja Costera Sur Río de la Plata. Calidad de las aguas. AGOSBA-OSN-SIHN. Informe de avance. (1992).

Galán y Romero, (2008). Conferencia "Contaminación de Suelos por metales pesados". Revista de la sociedad española de mineralogía Macla. no 10. 48-60.

Higueras P, Oyarzun S. (2000).Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, EUP Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha, Almadén (Ciudad Real), España.

Pérez-Cid B., Lavilla I. y Bendicho C. (1999). Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge. Anal. Chim. Acta 378, 201-210

Speltini, C; Naser, MC; Coppo, G.; Machalec, J; Capato, N; Sanchez, C; Alonso, A; Flamini, L.(2011) Caracterización ambiental del arroyo Sarandí. "Aguas iberoamericanas" Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental.