

VARIACIONES ESTACIONALES DE LAS CONCENTRACIONES DE ELEMENTOS A NIVEL DE VESTIGIOS EN AGUAS DEL RÍO PARANÁ ALTURA CORRIENTES (ARGENTINA)

Moresi, Adriana L.¹, Hidalgo, Melisa J.¹, Martínez, Gloria C.², Marchevsky, Eduardo J.³, Pellerano, Roberto G.¹

⁽¹⁾ IQUIBA-NEA (UNNE-CONICET) Av. Libertad 5470. Corrientes. ARGENTINA. ⁽²⁾ Facultad de Ciencias Agrarias – UNNE. Corrientes. ⁽³⁾ INQUISAL (UNSL– CONICET). E-mail: lmoresi76@hotmail.com

Introducción

El río Paraná es uno de los ríos más importantes de América del Sur, y forma parte de la extensa cuenca del río de La Plata [1]. La calidad de las aguas superficiales es un factor importante que afecta a los sistemas de salud humanos, especialmente alrededor de las zonas urbanas, ya que los ríos y sus afluentes que pasan a través de las ciudades reciben una gran cantidad de contaminantes liberados a partir de las diferentes actividades industriales, domésticas, aguas residuales, etc. El análisis e interpretación de los patrones temporales de la calidad del agua del río son un elemento crítico en la evaluación, restauración y protección de los cuerpos de agua para sus distintos usos [2].

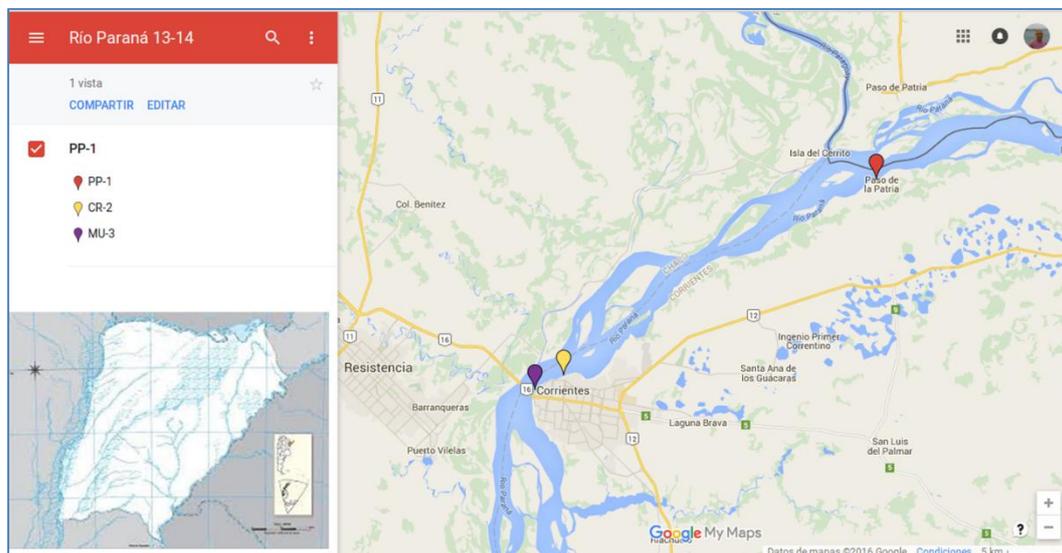
En este contexto, los objetivos de este estudio fueron i) investigar la variabilidad temporal de la concentración de Al, As, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, y Zn en aguas del río Paraná altura Corrientes mediante el uso de la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), y ii) caracterizar las variaciones estacionales y geográficas en la composición química de aguas del Río Paraná en la zona de influencia de la ciudad de Corrientes (Argentina) mediante el uso de técnicas de reconocimiento de patrones [3].

Materiales y Métodos

En este trabajo se presentan los resultados de los análisis por ICP-MS de 15 muestras de agua de río recolectadas en la zona de influencia de la ciudad de Corrientes. Las muestras fueron tomadas tres veces por año en los meses de marzo, setiembre y diciembre durante el período 2013-2014 en los siguientes puntos geográficos (Figura 1): *PP-1*: Paso de la Patria. *CR-2*: Corrientes (Cap) – Club Regatas. *MU-3*: Corrientes (Cap) - Muelle Usina.

Una vez determinados los parámetros físico químicos las muestras se analizaron utilizando un espectrómetro de masas marca Agilent modelo 7700. El método de medición se realizó y validó siguiendo las recomendaciones establecidas en el método 200.8 (revisión 5.4) de la US-EPA (United States Environmental Protection Agency). Los isótopos medidos fueron: ²⁷Al – ⁷⁵As – ⁵³Cr – ⁶³Cu – ⁵⁷Fe – ²⁰²Hg – ⁵⁵Mn – ⁶⁶Zn. Se utilizó una celda de colisión de He para evitar la interferencia de especies poli-atómicas.

Figura 1. Región de muestreo seleccionados



Resultados y Discusión

Los valores medios de los resultados obtenidos de composición multielemental de las muestras estudiadas se resumen en la Tabla I.

Tal como se puede observar en la tabla I, ninguna muestra presentó valores por encima de los límites de cuantificación para As y Hg (0,005 µg/L). Por su parte, los elementos Cr, y Cu se encontraron a niveles muy bajos y no pudieron ser detectados en el 60% de las muestras. El orden de abundancia observado en la mayoría de las muestras resultó reproducible (independientemente del punto de muestreo) correspondió a:

Fe (ppm) > Mn (ppb) > Al > Zn > Cu > Cr

Tabla I. Resultados medios obtenidos ($n = 3$)

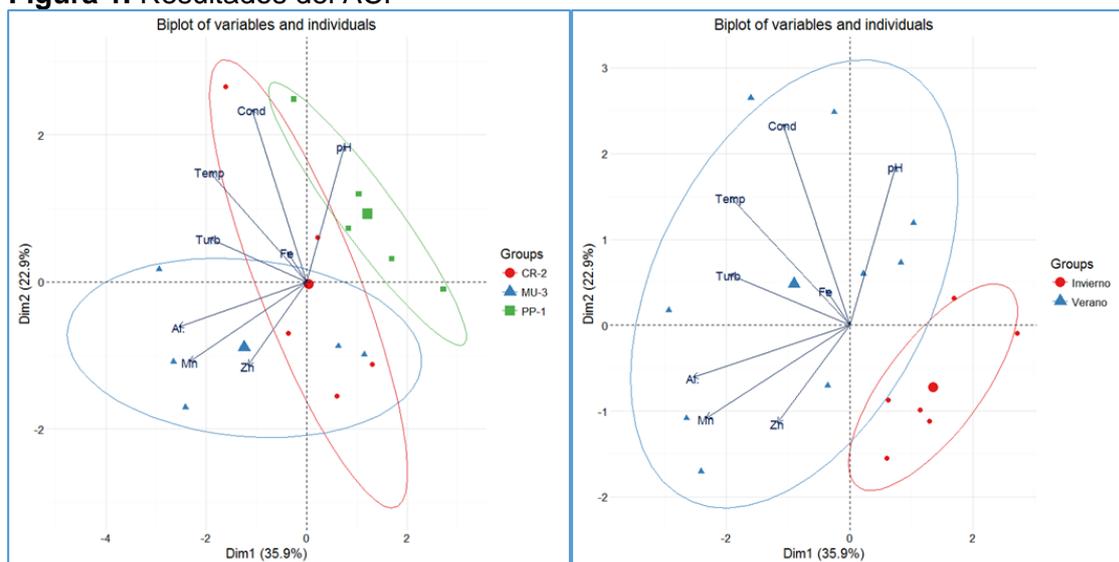
Est	Mes	Temp	pH	Turb	Cond	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu
CR	mar-13	28	7.5	47	5.3	12.3	3.0	15.6	7.5	nd	nd
	sep-13	19	7.3	22	2.9	9.6	1.2	17.0	11.6	0.01	nd
	dic-13	27	7.0	27	3.0	12.0	1.0	15.0	5.4	0.02	0.01
	mar-14	27	7.1	45	3.3	9.4	1.0	12.5	1.4	nd	nd
	sep-14	19	7.2	17	2.9	8.2	1.5	18.0	4.3	0.015	nd
MU	mar-13	28	6.9	89	3.7	14.3	3.8	20.0	2.7	nd	nd
	sep-13	20	7.1	25	3.2	12.6	2.1	12.0	5.7	nd	0.01
	dic-13	27	7.0	22	3.8	17.5	2.0	25.0	7.9	nd	0.02
	mar-14	26	6.9	45	2.7	16.5	5.5	22.0	7.4	nd	0.01
	sep-14	21	7.1	19	2.6	10.9	2.5	14.5	1.6	nd	0.06
PP	mar-13	28	7.6	27	4.3	12.0	3.5	15.0	1.8	nd	nd
	sep-13	21	7.2	15	3.4	8.0	5.3	10.0	3.6	0.02	nd
	dic-13	23	7.1	20	3.8	9.6	6.0	12.0	1.4	0.01	nd

mar-14	27	7.2	33	3.6	7.0	1.0	10.0	2.2	nd	nd
sep-14	21	7.1	15	2.8	5.6	3.0	8.0	0.8	nd	nd

nd: no detectable

El análisis de componentes principales (ACP) permitió observar que es posible agrupar las muestras de acuerdo a la composición multielemental estudiada considerando la estación de muestreo donde fueron recolectadas (Figura 1a). Las muestras de CR y MU muestran gran similitud (posiblemente debido a su cercanía geográfica). Las muestras de PP se encuentran claramente diferenciadas principalmente debido a mayores valores de pH y menores concentraciones de Al, Mn y Zn en todas las muestras.

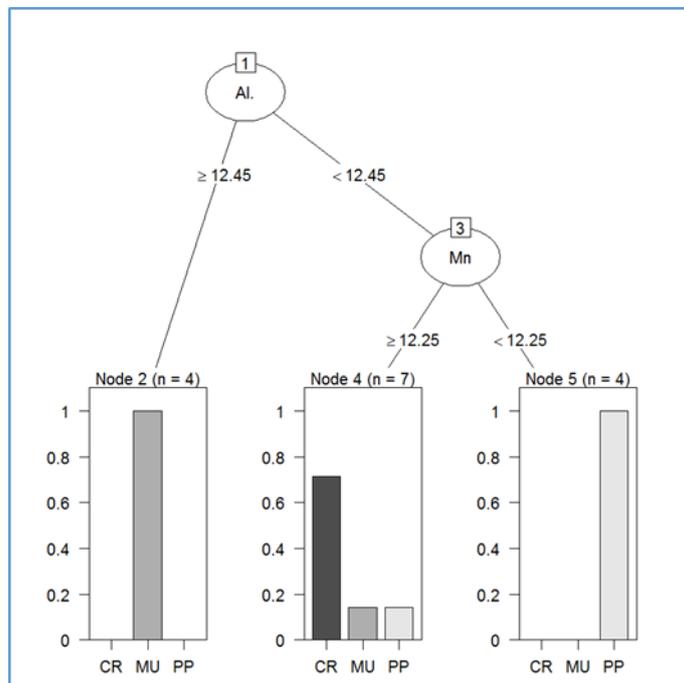
Figura 1. Resultados del ACP



Al identificar a las muestras de acuerdo a la estación climática cuando fueron recogidas, se pueden diferenciar claramente dos grupos (invierno y verano), donde como es esperable las muestras de invierno presentaron menores valores de temperatura, conductividad y turbiedad.

A continuación, se realizó un análisis tipo CART, para modelar las variaciones en las concentraciones de elementos traza, se puede observar que las muestras se pueden resolver de acuerdo al punto de muestreo utilizando solo las concentraciones de dos elementos traza (Al y Mn).

Figura 2. Resultados del análisis CART



Conclusiones

Las técnicas de reconocimiento de patrones aplicadas, lograron resumir un 58,8% de la información mediante ACP en un espacio bidimensional, donde resultó posible observar la presencia de agrupamientos debidos a los niveles de concentración multielemental determinados en las muestras. Dicha tendencia se pudo confirmar exitosamente generando un árbol de clasificación utilizando solo la concentración de dos elementos traza.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento proporcionado a CONICET y SGCyT de la UNNE.

Referencias

- [1] Frei R., Poiré D., Frei K. *Chemical Geology*, 381 (2014) 110-124.
- [2] Silva, G., Miola, S., Silva, G., Sousa E. *Eclética Química* 35 (2010) 117-122
- [3] Varmuza K & Filmozer P. *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*. (2009) Taylor & Francis Group.