

## Tesis de Posgrado

# Interacción Río-Valle aluvial: intercambio de nutrientes y contaminantes

Villar, Carlos Alberto

1997

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Biológicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Villar, Carlos Alberto. (1997). Interacción Río-Valle aluvial: intercambio de nutrientes y contaminantes. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2976\\_Villar.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2976_Villar.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Villar, Carlos Alberto. "Interacción Río-Valle aluvial: intercambio de nutrientes y contaminantes". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1997. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2976\\_Villar.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2976_Villar.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

INTERACCION RIO - VALLE ALUVIAL:  
INTERCAMBIO DE NUTRIENTES Y CONTAMINANTES

Lic. Carlos Alberto Villar  
(Becario de Perfeccionamiento de la CIC)

Director: Dr. Carlos Alberto Bonetto

Instituto de Limnología "Dr. Raúl A. Ringuelet" (ILPLA)

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Biológicas.

Año 1997

Nº 2976 I

by 2

## AGRADECIMIENTOS

A Carlos Bonetto quien dirigió y estimuló en todo momento mi aprendizaje y formación durante estos años de becario, siendo un compañero invaluable en todas las tareas desarrolladas en la presente tesis.

A Jorge Stripeikis, Mabel Tudino, Liliana D'Huique y a todo el personal del laboratorio de Química Analítica del INQUIMAE por la ayuda en las determinaciones de metales traza.

A Jorge Donadelli por su paciencia y acertados consejos respecto de las técnicas de laboratorio, y a todo el personal del ILPLA por su compañerismo y buena voluntad.

A Sergio Gómez por brindar sus conocimientos, experiencia y trabajo para la realización de los bioensayos de toxicidad.

A Laura de Cabo por su ayuda en diversas tareas de laboratorio, y a Panchabi Vaithyanathan por las determinaciones de  $^{137}\text{Cs}$  en sedimentos y de C y N en sedimentos y plantas.

A Liliana, por apoyarme durante todo este tiempo.

## INDICE

Resumen .....	4
Abstract .....	7
Introducción .....	10
Objetivos .....	16
Variación de la composición física y química del agua del Bajo Paraná, y su relación con el valle aluvial .....	23
Producción primaria de macrófitas y tasas de acreción en el valle aluvial .....	67
Metales pesados en el Bajo Paraná y margen derecha del Río de la Plata .....	96
Dinámica de metales en humedales costeros .....	111
Contenido de metales en bivalvos .....	127
Toxicidad del Zn en <i>Cnesterodon decemmaculatus</i> .....	150
Conclusiones .....	164
Bibliografía .....	166

## RESUMEN

Se estudió la relación río-valle aluvial en los últimos 500 km del río Paraná y en la margen derecha del Río de la Plata y se evaluaron los cambios observados en los parámetros físicos y químicos del agua y en el contenido de metales en agua, sólidos suspendidos, sedimentos de fondo, bivalvos y macrófitas. Se evaluó en ambos sistemas la toxicidad aguda del Zn, un metal con elevados registros en el área, en *Cnesterodon decemmaculatus*, un pez de amplia distribución geográfica.

Se relacionaron los cambios observados en el agua del Bajo Paraná con las principales características físicas y químicas del valle aluvial, con la variación del agua de marea al ingresar y egresar en un juncal costero y con los resultados de ensayos en los cuales clausuras en la planicie aluvial fueron llenadas con agua del río y los cambios en el contenido de nutrientes registrados en función del tiempo. La variación estacional de la biomasa aérea de macrófitas fue evaluada en cuatro períodos de crecimiento en el Delta del Paraná, y en dos períodos en un juncal del Río de la Plata. Se estimó la tasa de acreción del valle aluvial mediante la datación de un "core" de sedimentos con la técnica de  $^{137}\text{Cs}$ .

Los sólidos suspendidos disminuyeron a lo largo del Bajo Paraná, consistentes con la tasa de acreción estimada en el valle aluvial ( $1 \text{ cm año}^{-1}$ ). El aumento de PRS a lo largo del río resultaría del intercambio con el valle aluvial de agua enriquecida en este elemento, consistente con el incremento de PRS en el agua de salida del juncal costero en cada ciclo de marea. La elevada concentración de PRS en el valle aluvial se debe a la liberación desde los sólidos suspendidos del P asociado al Ca y al Fe luego de su sedimentación, en respuesta a la acidez y anoxia del ambiente. A pesar del evidente impacto antrópico, el contenido de  $\text{NO}_3^-$  no aumentó aguas abajo, consistente con las bajas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$ .

observadas en el valle aluvial, su rápida desaparición en los experimentos de clausura y su disminución en el agua de salida del juncal en cada ciclo de marea, sugiriendo importantes pérdidas por denitrificación. La baja relación N/P del tejido vegetal sugiere que su crecimiento estaría limitado por la disponibilidad de N. Los humedales funcionan como sumideros de C, N y P. Los resultados sugieren que la tasa de acreción actual contrarrestaría el aumento en el nivel hidrométrico registrado en las últimas décadas, y que la combinación de la retención de sólidos suspendidos y de la elevada producción primaria en el valle aluvial mantendrían las condiciones presentes si el nivel de agua continúa aumentando como en el pasado reciente.

El contenido de metales en el agua en el área registró importantes variaciones temporales y espaciales, siendo mayores los valores en el Río de la Plata que en el Paraná. En el Bajo Paraná parte de la variación temporal se relacionaría con el ingreso de contaminantes desde aguas arriba del sector estudiado. En el estuario los registros más elevados ocurrieron cerca de las fuentes de descarga. Una proporción importante de los metales sería transportada en la fracción particulada. El contenido de metales en los sedimentos de fondo se relacionó tanto con la distancia a las fuentes contaminantes como con su textura. El contenido de metales en *S. californicus* no se correlacionó con el contenido en sedimentos ni en agua. Los metales se acumularon en los tallos senescentes y en las inflorescencias, aun luego de liberadas las semillas, resultando en un mecanismo de detoxificación. En el estuario, debido a que los mayores valores de nutrientes coincidieron con los de metales, la vegetación presentó un mayor crecimiento en estos sitios. El valle aluvial funcionaría como un sumidero de metales al retener los sólidos suspendidos con su carga de metales adsorbidos, y mantener los metales en los sedimentos (ácidos y reductores) como compuestos asociados a sulfuros.

La bioacumulación de Cd, Cu, Zn y Fe en bivalvos fue significativamente superior en el río Paraná que en el Río de la Plata, en forma inversa a la concentración de los mismos en el ambiente, relacionado con la biodisponibilidad de los metales en cada uno de los sistemas. Los valores fueron mayores en los sitios cercanos a las fuentes contaminantes. El río Paraná se presenta más vulnerable al efecto tóxico de los metales que la zona costera del estuario. En forma complementaria a estas observaciones se evaluó la toxicidad del Zn en el Bajo Paraná y en el Río de la Plata mediante la realización de bioensayos de toxicidad aguda en *C. decemmaculatus*. Se realizaron ensayos con agua reconstituida de composición iónica similar a los valores observados en la cuenca. Se discutió el efecto de la alcalinidad sobre la toxicidad del Zn. La concentración letal 50 a 24 horas (24-h CL50) se correlacionó positivamente con la conductividad y con las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , siendo mayor en el estuario ( $61.2 \text{ mg L}^{-1}$ ) que en el río ( $35.3 \text{ mg L}^{-1}$ ). Un ensayo con agua sintética de alcalinidad similar a la del estuario mostró una disminución simultánea de  $\text{HCO}_3^-$  y de Zn disuelto, mientras que la especiación del Zn, estudiada mediante un programa de computación, sugirió que gran parte del mismo precipitaría como carbonatos de Zn. La toxicidad del Zn fue superior en el estuario que en el agua sintética de igual composición iónica, sugiriendo el efecto sinérgico de otros contaminantes presentes en el agua natural y ausentes en la reconstituida.

PALABRAS CLAVE: Delta del Paraná, Río de la Plata, valle aluvial, humedal, contaminación, nutrientes, metales, bioensayos, bioindicadores, macrófitas, *Scirpus californicus*, *Cyperus giganteus*, bivalvos, *Corbicula fluminea*, *Limnoperna fortunei*, peces, *Cnesterodon decemmaculatus*.

## ABSTRACT

The river-floodplain interactions were studied in the last 500 km of the Paraná river and in the right margin of the Río de la Plata estuary, and observed changes of the main physico chemical parameters of water, and of the heavy metal content of water, suspended matter, bottom sediments, bivalves and macrophytes were evaluated. In order to compare metal toxicity between both environments, toxicity assays were performed to evaluate the acute toxicity of Zn, a common contaminant in both sites, on *Cnesterodon decemmaculatus*, a widely distributed fish.

Observed chemical changes in the Lower Paraná were related with the main characteristics of the floodplain, with variations in incoming and outgoing tidal water of a coastal marsh and with results of experiments in which marsh enclosures were filled with river water and changes in nutrient concentrations followed as a function of time. Seasonal variation of macrophyte biomass was assessed in 4 growing periods at the Paraná Delta, and in 2 periods at a Río de la Plata tidal marsh. Accretion rate was estimated in the floodplain marsh by means of  $^{137}\text{Cs}$  datation of a sediment core.

A downstream decrease in suspended matter along the Lower Paraná stretch was observed, consistent with the estimated marsh accretion rate ( $1 \text{ cm y}^{-1}$ ). A downstream increase in SRP could be due to water exchange with the floodplain valley, with higher concentrations, consistent with the increment in SRP in the outgoing water at the tidal marsh. High marsh SRP concentrations were derived from river suspended matter release of Ca and Fe bound P upon sedimentation, in response to the acidic and reductive marsh environment. Lack of significant downstream increase in  $\text{NO}_3^-$  concentration in spite of large cultural inputs was consistent with low  $\text{NO}_3^-$  concentrations observed in the marsh



waters year round, the fast  $\text{NO}_3^-$  disappearance in the enclosures experiments, and the  $\text{NO}_3^-$  impoverishment in the outgoing water of the tidal marsh, suggesting large denitrification losses. Low N/P ratio in plant tissue suggests N limitation of macrophyte growth. It is suggested that wetlands represent sinks of C, N and P. Present results suggest that actual accretion rates counterbalance the water level increments recorded in the last decades, and that the combination of riverine sediment support and marsh primary production could sustain present condition if water level continue to rise at present speed.

Metal content in water in the study area showed large temporal and spatial variations, with higher figures at the Río de la Plata than at the Paraná River. The Lower Paraná showed temporal variations possibly related with sources located in the upper basin. At the estuary, higher figures were observed near discharge points. An important fraction of the metal load is transported in the particulate fraction. Metal content in bottom sediments was related with distance to contaminant sources and with sediment texture. *S. californicus* metal content was not correlated with sediment or water content. Metals accumulated in dying stems and inflorescences, even after seeds were completely released, resulting in a detoxifying mechanism. At the estuary coast, as higher nutrient concentrations were coincident with higher metal figures, macrophytes showed higher growth at this sites. Floodplain marshes would function as a sink of metals due to their high suspended matter retention capacity, and to their acid and reductive environment that would maintain metals in sediments as sulfur compounds.

Bioaccumulation of Cd, Cu, Zn and Fe in bivalves was higher at the Paraná than at the Río de la Plata right margin, in contrast with metal concentration in the environment, related with the availability of metals in each area. Higher figures were observed close to contaminant sources. The Paraná river appears more vulnerable to metal toxicity than the

Río de la Plata coastal areas. As a complement to this observations, Zn toxicity at both places was assessed by means of acute toxicity tests with *C. decemmaculatus*. Assays with reconstituted water of similar characteristics of the two environments were also performed. The effect of alkalinity upon Zn toxicity was discussed. The lethal concentration 50 at 24 hours (24-hs LC50) was correlated with the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$ , being higher at the estuary ( $61.2 \text{ mg L}^{-1}$ ) than at the river ( $35.3 \text{ mg L}^{-1}$ ). An assay with synthetic water similar to the estuary water showed a simultaneous decrease of  $\text{HCO}_3^-$  and dissolved Zn, while Zn speciation, assessed with a computer program, suggested that Zn would precipitate as Zn carbonates. Zn toxicity was higher with estuary water than with synthetic water of similar ionic composition, suggesting the synergistic effect of other pollutants present in the natural water but not in the reconstituted one.

KEYWORDS: Paraná Delta, Río de la Plata, floodplain, wetland, pollution, nutrients, metals, bioassays, biomonitors, macrophytes, *Scirpus californicus*, *Cyperus giganteus*, bivalves, *Corbicula fluminea*, *Limnoperna fortunei*, fishes, *Cnesterodon decemmaculatus*.

## INTRODUCCION

Desde épocas remotas los asentamientos humanos y las actividades agrícolas se localizaron en los valles aluviales de los grandes ríos del mundo. Un alto porcentaje de la población mundial habita en áreas costeras y de estuarios, sitios con las mayores tasas de crecimiento demográfico, como así también de expansión industrial y agrícola (Catallo, 1993). Como resultado de las múltiples y crecientes actividades humanas, la mayoría de los ríos registran algún tipo de impacto. El control de la calidad del agua se halla en rápido crecimiento, particularmente debido al aumento de la presión ejercida por regulaciones nacionales e internacionales, siendo una de las más importantes los estándares para agua potable de la Organización Mundial de la Salud (1994).

Los humedales son generalmente áreas de tierra emergente en zonas de transición entre sitios altos y aguas abiertas (Adams *et al.*, 1987). No existe un consenso universalmente aceptado para definirlos. Son ambientes que poseen una o más de las siguientes características: se hallan periódica o permanentemente inundados con agua de escasa profundidad o poseen el substrato saturado de agua durante algún período de tiempo en la época de crecimiento, presentan dominancia de vegetación adaptada a suelos saturados (hidrófitas) y escasas plantas no tolerantes a condiciones de inundación (Catallo, 1993). Estos ambientes, en su posición como interfase entre los sistemas terrestres y las aguas más profundas de lagos, ríos, estuarios y bahías son, de alguna manera, ecotonos (Catallo, 1993). Reciben aportes tanto bióticos como abióticos de los sistemas terrestres y acuáticos, manteniendo por consiguiente una hidrología intermedia, con un nivel de agua de escasa profundidad de intermitente a permanente y un rol biogeoquímico como fuente, sumidero y transformador de sustancias químicas. Registran usualmente altos niveles de producción y

biodiversidad (Westlake, 1963; Odum, 1971). Incluyen importantes ecosistemas en todo el mundo en cuanto a su biología y ecología, tales como el Pantanal (Brasil), los Everglades (Estados Unidos), la Camargue (Francia) y el lago Naivasha (Kenia). Debido a la relación existente entre una alta biodiversidad y los humedales, cuando los mismos son drenados o manipulados en forma no controlada, usualmente se pierde una cantidad desproporcionada de especies (Catallo, 1993).

En los humedales ocurren importantes funciones ecológicas: son sitio de desove y cría de peces y vida silvestre, contribuyen al mantenimiento de cadenas alimentarias, retención de sedimentos, purificación de efluentes domésticos e industriales, transformaciones biogeoquímicas de C, N y S, intercambio de sustancias químicas, nutrientes y materia orgánica con ecosistemas asociados, recarga de acuíferos, atenuación y almacenamiento de inundaciones, atenuación de tormentas costeras y estabilización de microclimas (Catallo, 1993). Las reacciones biogeoquímicas que en ellos tienen lugar no son exclusivas de estos sistemas, pero sí lo es la proximidad con que ocurren procesos anaeróbicos y aeróbicos, y el rol amplificado de vegetación semejante a la terrestre desarrollada en un ambiente semiacuático. La descomposición de materia orgánica juega un papel fundamental en la remineralización de nutrientes, y por ende afecta la calidad del agua del humedal. La disponibilidad de aceptores de electrones para la respiración microbiana influye en gran medida a la descomposición. Debido a que el consumo de oxígeno es normalmente mayor que su suministro, los procesos aeróbicos se hallan restringidos hasta unos pocos mm de la superficie de los sedimentos. En estratos inferiores sin oxígeno, organismos fermentadores hidrolizan substratos complejos a compuestos orgánicos de bajo peso molecular, que son oxidados a  $\text{CO}_2$  por bacterias reductoras de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (Paul y Beauchamp, 1989). Los nutrientes inorgánicos regenerados se hallan sujetos a una variedad de procesos

biogeoquímicos que regulan las formas de N y P en la interfase agua-sedimento. Estos procesos conllevan a la producción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y otros compuestos orgánicos simples, teniendo implicaciones en la acumulación de gases en la atmósfera que contribuyen al denominado “efecto invernadero” (Groffman, 1994; Pfeiffer, 1994). De lo anteriormente expuesto se concluye que la influencia de los humedales en la vida del hombre resulta de gran importancia. Es comprensible que su conservación deba ser considerada prioritaria. Sin embargo, los humedales se han visto sujetos a una política continua de drenaje y destrucción. Se estima que aproximadamente el 50 % de los humedales del mundo se han perdido, debido en su mayor parte al desarrollo de la agricultura moderna (Dugan, 1993).

Los ambientes inundables de los valles aluviales difieren de la mayoría de los otros sistemas acuáticos en que se hallan sujetos a cambios importantes en la química del agua y en las comunidades bióticas en respuesta a perturbaciones recurrentes relacionadas con el ciclo hidrológico del río (Junk, 1970). El suplemento de nutrientes con el agua de inundación a sido invocado como responsable de los altos valores de producción registrados en estos sistemas (Junk *et al.*, 1989). En la cuenca del Paraná se ha prestado especial atención al estudio de la dinámica de nutrientes en las lagunas del valle aluvial en relación con el ciclo hidrológico del río en el Paraná Medio (Pedrozo *et al.*, 1992; Carignan y Neiff, 1992) y en el Bajo Paraná (Bonetto *et al.*, 1994), pero no se registran antecedentes de estudios semejantes en los pajonales, ambientes predominantes en el Bajo Paraná.

Se plantea reiteradamente en la bibliografía que los humedales funcionan como un sumidero de nutrientes, reduciendo la eutroficación y la contaminación de cuerpos de agua anexos. La práctica de hacer fluir aguas de desecho provenientes de agricultura, municipios e industrias a través de estos ambientes está siendo empleada en diferentes partes del mundo para mejorar la calidad del efluente (Valiela *et al.*, 1975; Somlyody y van Straden, 1986;

Lowe *et al.*, 1989). En la actualidad se construyen humedales artificiales para su empleo como sistemas depuradores de efluentes (D'Angelo y Reddy, 1994). A pesar de que existe abundante bibliografía relacionada con el comportamiento y la biogeoquímica de los nutrientes al ingresar a estos sistemas, las referencias editadas sobre la dinámica de los metales en los mismos son escasas (Masschelleyn *et al.*, 1992). Debido al creciente interés en estos sistemas, es necesaria una mayor comprensión de los procesos biogeoquímicos responsables de la transformación y asimilación de sustancias antropogénicas.

Las dos ciudades más grandes de América del Sur, San Pablo (Brasil) y Buenos Aires (Argentina), se hallan localizadas en los extremos opuestos de la cuenca del Plata. La cuenca se halla fuertemente influenciada por la actividad antrópica. La construcción de represas, deforestación, agricultura intensiva, erosión, grandes urbanizaciones e importantes centros industriales resultan particularmente intensos en algunos afluentes del Alto Paraná, como por ejemplo el río Tiete. En el Bajo Paraná y margen derecha del Río de la Plata, el desarrollo de importantes centros urbanos e industriales determinan que una considerable carga de contaminantes, tanto de origen doméstico como industrial, sea incorporada en forma continua al ambiente. A pesar de esta situación, los antecedentes de estudios sobre metales pesados en la zona resultan escasos y se refieren exclusivamente a su concentración en el agua del Río de la Plata (CARP, 1990; AGOSBA *et al.*, 1992).

La descarga de contaminantes en el medio acuático puede producir un impacto crónico subletal en los organismos que en él se desarrollan, el cual a través de acumulación en el tiempo puede resultar en cambios poblacionales e incluso del ecosistema (Sheehan, 1984). A pesar de que este hecho es bien conocido, los estudios sobre efectos subletales en el ambiente no son una práctica rutinaria en nuestro medio. Los moluscos han sido propuestos como organismos bioindicadores de contaminación (Foe y Knight, 1987; Colombo *et al.*, 1995). Su utilización

presenta varias ventajas respecto al uso de otros organismos, debido a su sedentarismo, amplia distribución, densas poblaciones, alimentación por filtración, capacidad de acumular compuestos xenobióticos, relativa longevidad y facilidad de recolección y de manipulación en el laboratorio. Ituarte (1981) cita por primera vez en América del Sur, en el Río de la Plata, la presencia de dos especies de bivalvos del sudeste de Asia, *Corbicula fluminea* (Muller, 1774) y *Corbicula largillierti* (Philippi, 1811). En la actualidad las especies de *Corbicula* (Megerle, 1811) se expandieron, no solo en el área rioplatense (Darrigran, 1992), sino también hacia el interior de la cuenca, llegando a encontrarse en los ríos Carcarañá (Córdoba) (Corigliano y Malpassi, 1993), Paraná y Uruguay y en cuerpos de agua anexos (Darrigran y Coppola, 1994). *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Bivalvia; Mytilidae), un molusco dulceacuícola oriundo de China y del sudeste de Asia (Morton, 1977) fue registrado por primera vez en Argentina en Septiembre de 1991, sobre el litoral del Río de la Plata (Pastorino *et al.*, 1993). *C. fluminea* fue muy estudiada debido a problemas causados por la colonización masiva de los ambientes que invadió, siendo también utilizada como especie bioindicadora de impacto ambiental (Foe y Knight, 1987; Doherty y Cherry, 1988; Farris *et al.*, 1989; Belanger, 1991; Colombo *et al.*, 1995). Hasta donde llega nuestro conocimiento, no se cuenta en la actualidad con información éditada sobre la utilización de *L. fortunei* como especie bioindicadora. Pero su forma de vida sésil y su rápida colonización en la cuenca del Plata sugieren que esta especie reuniría las condiciones necesarias para su empleo en el área en trabajos de monitoreo ambiental.

La margen derecha del estuario presenta mayores valores de conductividad, pH, alcalinidad y dureza que el agua del río Paraná, debido a la influencia de ríos y arroyos que drenan la llanura pampeana. Las diferencias en la composición del agua entre ambos ambientes sugieren una diferente especiación química de los metales y, eventualmente,

diferentes grados de biodisponibilidad y de toxicidad. A pesar de la evidente importancia en la evaluación de impacto ambiental, la toxicidad de los metales sobre peces neotropicales ha sido poco estudiada. *Cnesterodon decemmaculatus* es un pez endémico de América neotropical, de amplia distribución, que se observa en grandes densidades en toda la cuenca del Plata y otras cuencas de América del Sur. Los rangos de tolerancia de esta especie a varios parámetros ambientales (temperatura, salinidad, pH) son comparativamente elevados, presentando las condiciones necesarias para su utilización en ensayos de toxicidad (Gómez, 1996; Menni *et al.*, 1996).



## **OBJETIVOS**

- I. Estudiar la biogeoquímica del valle aluvial en la zona deltaica del río Paraná y en la margen derecha del Río de la Plata. Evaluar la influencia recíproca entre el valle aluvial y el río con énfasis en el intercambio de nutrientes y contaminantes.
  
- II. Realizar un diagnóstico integrado sobre la contaminación por metales en el Bajo Paraná y margen derecha del Río de la Plata. Estudiar su distribución entre el medio biótico y abiótico, y su eventual bioacumulación y toxicidad en función de las principales variables físicas y químicas de cada ambiente en particular.

## CUENCA DEL PARANA Y ESTUARIO DEL RIO DE LA PLATA

Con un área de  $3.1 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ , una longitud de 4000 km y un caudal medio de  $18000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en su desembocadura, la cuenca del Paraná es el quinto sistema fluvial en importancia en el mundo y el segundo en América, después del Amazonas. Su cuenca es compartida por cuatro países: Brasil, Paraguay, Bolivia y Argentina. Su orientación norte-sur determina un importante gradiente geológico, climático, hídrico, biótico y productivo (Bonetto, 1986). Las cabeceras del Paraná Superior se originan de tributarios que fluyen en un principio sobre el escudo Brasileño de origen Precámbrico-Cámbrico, y aguas abajo sobre suelos lateríticos, desarrollados sobre basaltos de origen Jurásico-Cretácico. En la ciudad de Corrientes, el Paraná se une con el río Paraguay, a 1120 km de la desembocadura en el Río de la Plata. La característica preponderante del río Paraguay es la presencia de un extenso valle aluvial desarrollado en el territorio del Matto Grosso (Brasil) denominado El Pantanal. Durante los períodos de intensas lluvias, el río inunda rápidamente las zonas adyacentes, dispersándose en amplios sectores, lo que provoca que la onda de creciente que llega al río Paraná ocurra con un retraso de 6 meses respecto de la época de máximas precipitaciones. Aproximadamente 150 km aguas arriba de su desembocadura en el río Paraná, el río Paraguay recibe por su margen derecha al río Bermejo. Este último drena un área árida y semiárida del Chaco y la pendiente oriental de la cordillera de los Andes. Debido a altas tasas de erosión en esta zona, una inusual carga de material suspendido es transportada por el río, la que es recibida por el río Paraguay y posteriormente por el río Paraná (Pedrozo *et al.*, 1988). Luego de la confluencia del río Paraná con el Paraguay, se inicia el denominado Paraná Medio, en el que se observa la presencia de un valle de inundación de 10 a 50 km de ancho. Este valle se halla sujeto a inundaciones periódicas, estando cubierta la mitad de su

superficie por una compleja red de hábitats lénticos (madrejones) y el resto por bosques en galería. El Bajo Paraná se origina a la altura de la ciudad de Diamante (Entre Ríos). A partir de este punto el valle aluvial se desarrolla en mayor medida sobre la margen izquierda del río, conformando un delta de aproximadamente 15000 km<sup>2</sup>. Esta región difiere de los trechos superiores del río en que los humedales ocupan la mayor parte de la superficie del valle aluvial (80 %) (Kandus y Adámoli, 1993), y que el régimen de inundación de la misma se halla regulado por la interacción de tres mecanismos principales: la altura hidrométrica del río, la amplitud de la marea y el efecto del viento. El régimen de mareas provoca una variabilidad diaria en el nivel hidrométrico de aproximadamente 20 a 30 cm en Zárate. Las condiciones de desagüe impedido originadas por el pulso diario de mareas elevan la altura del agua en toda la región. Superpuesto a este ritmo diario, resulta también determinante el ciclo hidrológico de los ríos Paraná y Uruguay, caracterizados por una creciente estival pronunciada, de mayor magnitud que el referido ciclo diario. Finalmente el factor menos predecible, pero en ocasiones el de mayor magnitud, está representado por la intensidad y dirección del viento, pudiendo verificarse durante los eventos conocidos como "sudestadas" variaciones de nivel superiores a 1 m en cuestión de horas. Las variaciones en la altura hidrométrica determinan en forma recurrente el intercambio de grandes volúmenes de agua entre el río y el valle aluvial.

El Río de la Plata es el accidente geográfico más importante que presenta la costa Atlántica de América del Sur desde el Cabo San Roque hacia el sur. Se originó en una falla o fractura motivada por el hundimiento geológico del macizo continental (Bazán y Janot, 1991). Recibe el aporte de los sistemas Paraná-Paraguay y Uruguay, desembocando en el océano Atlántico. En el Tratado del Río de la Plata, establecido por los gobiernos de Argentina y Uruguay en 1973, se fijan los límites del mismo, que se inicia en el frente de avance del delta del Paraná y la desembocadura del río Uruguay, desde el paralelo de Punta

Gorda (Uruguay) y se extiende aproximadamente 300 km hasta desembocar en el mar con un frente de unos 250 km de ancho. Su superficie aproximada es de 30200 km<sup>2</sup> (Fraga, 1983 citado por AGOSBA *et al.*, 1992). El lecho del estuario es una continuación natural del delta del Paraná y del lecho del río Uruguay, aportando cada río un caudal medio anual de 18000 y de 4800 m<sup>3</sup> seg<sup>-1</sup>, respectivamente. La margen sur del Río de la Plata se asemeja a las características presentes en el río Paraná debido al menor caudal del río Uruguay y a que sus aguas son desviadas hacia la costa norte del estuario. La contribución de los otros tributarios del estuario no es importante con respecto al volumen, pero si es de destacar que son las principales fuentes de entrada de contaminantes a la cuenca. La situación dinámica del estuario es consecuencia de los afluentes Paraná y Uruguay y de la acción de la onda de marea oceánica con sus corrientes asociadas y la intrusión marina (Balay, 1961 citado por AGOSBA *et al.*, 1992). Las diferentes zonas del estuario se caracterizan por su variación en el contenido salino. A la altura de la línea Punta del Indio-Punta Tigre las isolíneas de salinidad media de 0.5 y 5 por mil definen una zona de máxima turbidez, dividiéndolo en dos subsistemas: el fluvial neto y el fluvio-marítimo. La primer zona presenta valores de conductividad típicos de sistemas fluviales netos, en cambio la segunda presenta zonas de mezcla, con contenidos crecientes de agua salina hacia la desembocadura.

## AREA DE ESTUDIO

*Bajo Paraná.* Aguas abajo de Diamante, el valle aluvial del río Paraná se amplía a aproximadamente 56 km de ancho en la sección Rosario-Victoria. El área está constituida por una intrincada red de brazos secundarios, ríos, arroyos y canales artificiales con una superficie de aproximadamente 15000 km<sup>2</sup>, conformando el delta del Paraná. La margen derecha del río limita un área de intensa actividad agrícola e importantes asentamientos urbanos (Rosario, Villa Constitución, San Nicolás, Zárate y Campana), con una población de aproximadamente 2 10<sup>6</sup> habitantes. Son también importantes los asentamientos industriales (principalmente procesamiento de carnes y cueros, industrias metalúrgicas y petroquímicas). Los desechos urbanos e industriales son volcados en forma continua al río Paraná, no contándose en general con plantas de tratamiento de efluentes. En contraste con esta situación, la margen izquierda del río Paraná limita con un extenso valle aluvial, sin asentamientos urbanos ni industriales importantes.

El clima de la región es templado-húmedo sin estación seca (Cabrera y Willink, 1980). La temperatura media anual es de 16°C, oscilando entre 22.6°C (Enero) y 10.5°C (Julio). El régimen pluviométrico del delta es del tipo isohigro. El promedio de lluvias registrado en la Estación Agropecuaria Delta del Paraná (INTA) es de 1020 mm. La humedad relativa del ambiente es elevada a lo largo de todo el año (70-80 %). Los vientos son en general suaves (media anual de 4.0 km hora<sup>-1</sup>), predominando los del sector noreste, con menor importancia de los cuadrantes sudeste y sudoeste. La zona está sujeta a inundaciones recurrentes de mayor o menor magnitud.

Desde el punto de vista geológico el delta es una formación reciente. La vegetación actual es posterior al Pleistoceno. Debido a esta causa su flora vascular carece de endemismos,

pudiendo encontrarse en su mayor parte en las márgenes del Río de la Plata, en Uruguay o Corrientes (Burkart, 1957). La distribución espacial de la vegetación del delta se encuentra relacionada con el régimen hídrico (Kandus y Adámoli, 1993).

Los suelos del delta son limo-arcillosos y de arena muy fina (Bonfils, 1962), de un origen netamente aluvional. La principal fuente de material para su formación la constituye el arrastre y la posterior decantación de los sólidos suspendidos transportados por el río. Esta influencia de los ríos sobre el delta, aportando sedimentos y nutrientes, contribuye a la fertilidad del suelo, que si bien es compacto y mal aireado, posibilita un vigoroso crecimiento vegetal (Burkart, 1957).

*Margen derecha del Río de la Plata.* La margen derecha del Río de la Plata presenta condiciones apropiadas para la recepción de sedimentos, debido a su baja energía de olas, a su cercanía al canal principal (con su elevada carga de material en suspensión) y a su ubicación a barlovento de los vientos predominantes (Bazán y Janot, 1991). Esta zona es la más afectada por la contaminación originada en la región más densamente poblada de la Argentina. Recibe la descarga de los partidos de Tigre, San Fernando, San Isidro, Vicente López, Avellaneda, Quilmes, Berazategui, La Plata, Ensenada, Berisso y Magdalena, incluyendo además a la Capital Federal, comprendiendo una población de aproximadamente  $9 \cdot 10^6$  habitantes. Recibe una importante y heterogénea carga de contaminantes a través de varios cursos de agua, entre los que se cuenta el Riachuelo. Al norte de este río vuelcan sus aguas el río Luján, varios conductos, y los arroyos Medrano, White, Vega y Maldonado. Al sur desaguan los arroyos Sarandí, Santo Domingo, Las Perdices, Las Piedras, San Francisco, Jiménez, Conchitas, Pereyra, Martín, Carnaval, Rodríguez, La Guardia, canal Villa Elisa y el río Santiago. Los líquidos cloacales de la ciudad de Buenos Aires y sus alrededores son volcados al estuario en Ezpeleta, sin tratamiento previo, ingresando al río a 2500 m de la costa a través de un conducto subsuperficial. La

descarga tiene un caudal aproximado de  $25 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (AGOSBA *et al.*, 1992). Asimismo los desechos cloacales originados en áreas de la provincia de Buenos Aires conectadas a sistemas sanitarios, son descargados en Berazategui, Berisso y La Plata sin ningún tipo de tratamiento del efluente.

La falta de una adecuada organización, prevención y saneamiento de la contaminación, asociada al carácter generalmente espontáneo con que se ha producido la expansión urbana e industrial en las últimas décadas, ha obligado a frecuentes improvisaciones en los programas de desarrollo (AGOSBA *et al.*, 1992). Por ello, los ríos y arroyos de la zona que tuvieron en principio la misión de drenar las aguas pluviales caídas en la cuenca, llevan en la actualidad además efluentes industriales y cloacales. Debido a estas descargas continuas que provienen de tierra firme, las aguas más próximas a la costa (hasta aproximadamente 500 m) son las más afectadas por la contaminación (AGOSBA *et al.*, 1992).

## **VARIACION DE LA COMPOSICION FISICA Y QUIMICA DEL AGUA DEL BAJO PARANA, Y SU RELACION CON EL VALLE ALUVIAL.**

La relación existente entre el curso principal del río y los ambientes inundables del valle aluvial es considerada como un factor importante en la determinación de la calidad del agua del primero (Catallo, 1993). Hasta donde llega nuestro conocimiento no se registran antecedentes de estudios que hallan evaluado la influencia ejercida por la planicie de inundación sobre la composición química y la calidad del agua del río en el Bajo Paraná.

### **OBJETIVOS**

- Determinar los cambios en los parámetros físicos y químicos del agua a lo largo del Bajo Paraná, con énfasis en la dinámica de nutrientes.
- Estudiar las principales características biogeoquímicas del valle aluvial en el área.
- Dilucidar la relación existente entre las variaciones observadas en el agua en el tramo del río estudiado y las características biogeoquímicas del valle aluvial.

### **MATERIALES Y METODOS**

#### **Variación de la composición física y química del agua del Bajo Paraná.**

El Bajo Paraná fue muestreado en seis oportunidades desde Noviembre de 1993 hasta Abril de 1995 en Santa Fe, Rosario, Brazo Largo (Paraná Guazú) y Otamendi (Paraná de



las Palmas), localizados a 480, 300, 50 y 40 km de la desembocadura, respectivamente (Fig. 1).

Se determinó *in situ* el contenido de oxígeno disuelto con un oxímetro YSI 51B y el pH con un pHmetro ORION 250A. La conductividad fue medida con un conductímetro Luftman. Se tomaron por triplicado muestras subsuperficiales de agua del canal de navegación en bidones plásticos de 250 ml. Las mismas fueron filtradas *in situ* a través de filtros Whatman GF/C y conducidas al laboratorio en frío y oscuridad. Los nutrientes enumerados a continuación fueron determinados en el filtrado. El fósforo reactivo soluble (PRS) se determinó por la técnica del molibdato-ascórbico, y nitratos + nitritos ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ) por reducción con columna de cadmio seguido por diazotación (Strickland y Parsons, 1972). El amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) se determinó por el método de indofenol azul (Mackereth *et al.*, 1978). El calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y el magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) se determinaron por titulación con EDTA, el sodio ( $\text{Na}^+$ ) y el potasio ( $\text{K}^+$ ) por fotometría de llama, los bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) por titulación de Gran, los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) por turbidimetría y los cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) por titulación con  $\text{AgNO}_3$  (APHA, 1985). La concentración de  $\text{CO}_2$  libre disuelto ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) fue estimada a partir de las determinaciones de pH,  $\text{HCO}_3^-$  y conductividad (Wetzel y Likens, 1990).

En forma simultánea se tomaron por triplicado muestras subsuperficiales de agua en botellas oscuras de vidrio de 250 ml, y se las conservó con el agregado de 1.5 ml HCl 4 N. En las mismas se determinó el contenido de fósforo total (PT) (digestión ácida) y nitrógeno total (NT) de acuerdo con Strickland y Parsons (1972), y el de carbono orgánico total (COT) según Golterman *et al.* (1978). El material suspendido fue determinado como la diferencia en peso después de filtración a través de filtros Whatman GF/C previamente tarados. Los filtros fueron calentados durante dos horas a  $550^\circ\text{C}$  previo al uso para eliminar

todo resto orgánico. El carbono orgánico particulado (COP) fue determinado aplicando la misma metodología que para COT sobre los filtros utilizados para la determinación del material particulado. El carbono orgánico disuelto (COD) fue calculado como la diferencia entre el COT y el COP.

Se verificó el error cometido en la determinación de los macroiones en todas las muestras de agua mediante la comparación de la suma de cationes con la de aniones, comprobándose que se trabajó con un error inferior al 10 %.

Se tomaron muestras de sólidos suspendidos para determinar su contenido de carbono (C), nitrógeno (N) y fósforo (P). El material se obtuvo por decantación en el laboratorio de agua del río muestreada en forma subsuperficial en el canal de navegación con bidones plásticos de 25 L. Luego de aproximadamente 10 a 15 días se descartó el sobrenadante mediante sifón y el sedimento concentrado fue secado en estufa a 60°C hasta peso seco constante. El contenido de P fue determinado por digestión ácida posterior a calentamiento a 550°C (Andersen, 1979). El contenido de C y N fue determinado con un analizador de C y N en el Centro de Humedales de la Universidad Duke, Florida, USA.

La adsorción del P sobre sólidos se describe usualmente utilizando las isothermas de Langmuir o Freundlich. Estas isothermas son lineales para niveles de equilibrio bajos a moderados de PRS y pueden ser expresadas como:

$$P_{\text{ads}} = K_d \times \text{CPE}$$

donde  $P_{\text{ads}}$  ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) es el  $\text{PO}_4^{3-}$  adsorbido a las partículas,  $K_d$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) es el coeficiente de adsorción lineal y  $\text{CPE}$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) es la concentración de PRS en equilibrio en la suspensión (Froelich, 1988). Si se agrega o retira P de la suspensión, esta ecuación puede expresarse como:

$$P_{ads} = Kd \times CPE = P_{adsi} + \delta P_{ads}$$

donde  $P_{adsi}$  ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) es la cantidad de P intercambiable presente inicialmente en los sólidos suspendidos y  $\delta P_{ads}$  ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) es la cantidad de P adsorbido o desorbido durante la experiencia (Carignan y Vaithyanathan, en prensa). Los coeficientes  $Kd$  y  $P_{adsi}$  son calculados por regresión lineal simple de  $\delta P_{ads}$  en función de CPE. La pendiente de la recta proporciona el  $Kd$ , y la ordenada al origen provee una estimación del valor de  $P_{adsi}$ . El valor de CPE a  $\delta P_{ads} = 0$  (no hay adsorción ni desorción de P desde las partículas) se denomina  $CPE_0$ , debiendo ser similar a los valores naturales de PRS observados en el río. Bajo el supuesto de adsorción lineal del P, el valor de  $P_{adsi}$  puede ser considerado como la cantidad de  $\text{PO}_4^{3-}$  liberada por el sedimento en condición de dilución infinita.  $P_{adsi}$  sería entonces una estimación de la fracción de P particulado que se hallaría más disponible en tiempos cortos para la asimilación biológica. En el presente trabajo se consideró al PRS en el agua en Otamendi como el CPE final, y la variación del P en los sólidos suspendidos entre Santa Fe y Otamendi como el  $\delta P_{ads}$ . Se realizó una regresión lineal simple de  $\delta P_{ads}$  en función del CPE (Sokal y Rolhf, 1979) y se estimaron los coeficientes  $Kd$ , CPE y  $P_{adsi}$ .

Se calculó una matriz de correlación (coeficiente de correlación de Pearson) entre los parámetros físicos y químicos medidos en el agua del río Paraná en los cuatro sitios durante los 6 muestreos (Sokal y Rolhf, 1979). Los datos físicos y químicos del agua y el contenido de C, N y P en los sólidos suspendidos del río Paraná entre los sitios de muestreo se compararon mediante ANOVA en bloques al azar, considerando a cada fecha de muestreo un bloque (Sokal y Rolhf, 1979). Los sitios fueron comparados entre sí mediante contrastes

de Tukey. Se comprobó el supuesto de aditividad del modelo mediante la prueba de Tukey de no aditividad. Se utilizó el programa SYSTAT (1990) para los cálculos estadísticos.

### **El valle aluvial.**

Un humedal representativo de la zona del delta fue muestreado regularmente en Puerto Constanza, sobre la margen izquierda del río Paraná Guazú (Entre Ríos), aproximadamente 50 km aguas arriba de la desembocadura (Fig. 1). Se estableció una estación de muestreo contigua al río y la otra unos 600 metros hacia el interior del valle aluvial (Fig. 2). En ambos sitios de muestreo la dominancia correspondió a *Cyperus giganteus* Vahl. Es una planta perenne, con rizomas horizontales o descendentes, y tallos de 1.5 a 3 metros de altura. Esta especie es gregaria, acidófila y forma extensas colonias. Ocupa zonas con profundidades desde 30 hasta 70 cm de agua (Cabrera, 1968). Le siguieron en importancia por su abundancia *Scirpus californicus* (C. A. Mey.) Steudel y *Zizaniopsis bonariensis* (Bal. et Poitr) Spegazzini. *S. californicus* es una planta perenne con rizomas horizontales, tallos de 1 a 3 m de altura con un grosor de aproximadamente 1 cm y hojas reducidas a las vainas. Esta especie crece en sitios con agua de hasta más de 1 m de profundidad (Cabrera, 1968). *Z. bonariensis* es una hierba perenne, palustre, con rizomas horizontales fuertes. Es un vegetal helófito frecuente en los riachos y zanjones (Cabrera, 1970). Un pequeño albardón en la margen costera del río, cubierto por vegetación riparia, actúa como atenuador de la variación del nivel del agua en el interior del valle aluvial, previniendo que se seque durante los períodos de aguas bajas. La profundidad media del agua dentro del humedal fue de 30 cm.

**Concentración de nutrientes y parámetros físicos y químicos.** En cada estación del valle aluvial en P. Constanza y en la orilla del río Paraná Guazú se midió el contenido de oxígeno

disuelto, pH y conductividad. Se tomaron muestras de agua y se determinó el contenido de nutrientes y macroiones con la metodología anteriormente descrita.

Los parámetros físicos y químicos medidos en el río y en los dos sitios del valle aluvial fueron comparados mediante ANOVA en bloques al azar, considerando a cada fecha de muestreo como un bloque (Sokal y Rohlf, 1979). Los sitios fueron comparados entre sí mediante contrastes de Tukey. Se comprobó el supuesto de aditividad del modelo mediante la prueba de Tukey de no aditividad. Se utilizó el programa SYSTAT (1990) para la realización de los análisis estadísticos.

***Experimentos de clausura.*** Con la finalidad de imitar la influencia del valle aluvial sobre el agua que ingresa desde el río hacia el interior del humedal se realizaron experiencias de clausura en la estación cercana al río. Un cilindro plástico de 100 cm de longitud y 60 cm de diámetro fue enterrado aproximadamente 30 cm en los sedimentos. El sedimento en el humedal tiene un estrato orgánico de aproximadamente 25 cm de profundidad, seguido por una capa arcillosa que evitó el intercambio de agua entre el interior y el exterior de la clausura. El primer cilindro fue instalado en Diciembre de 1993, permaneciendo en el sitio durante todo el período de estudio. La mayor parte de los experimentos fueron desarrollados en la misma clausura, no observándose efectos negativos sobre la vegetación presente en el interior de la misma. Un segundo cilindro fue instalado cerca del primero en Diciembre de 1994, en un espacio sin vegetación. En cada experiencia se extrajo con una bomba peristáltica el agua del interior de la clausura y se la reemplazó con agua del río Paraná Guazú muestreada en forma simultánea. Se puso especial cuidado en no disturbar la interfase agua-sedimento. El agua del interior del cilindro fue mezclada completamente, tomándose una primer muestra en forma inmediata. Durante las siguientes horas se determinó el pH, la conductividad y el contenido de oxígeno disuelto y de nutrientes con la metodología anteriormente descrita. Se utilizó la variación en la concentración

de  $\text{NO}_3^-$  en función del tiempo para estimar las tasas de depleción de  $\text{NO}_3^-$ , expresadas en  $\text{mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

***Meteorización del material suspendido del río sometido a condiciones ácidas.*** El objeto de la experiencia fue evaluar la meteorización del material suspendido transportado por el río al ser expuesto a cambios de pH similares a los que ocurren al agua del río Paraná luego de inundar el valle aluvial. Se preparó una suspensión de  $1 \text{ g L}^{-1}$  resuspendiendo material particulado proveniente del río Bermejo muestreado en Puerto Velaz, unos pocos km aguas arriba de su desembocadura en el río Paraguay, en agua reconstituida de composición iónica similar a la media observada en el río Paraná, pero sin el agregado de PRS. El agua reconstituida fue preparada con el agregado de 39.5 mg de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 45.1 mg de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 80.4 mg de  $\text{NaHCO}_3$  y 5.4 mg de KCl por litro. Dos litros de esta suspensión fueron titulados lentamente con una autobureta desde un pH inicial de 8 hasta un pH final de 5.5. A valores intermedios de pH se tomaron submuestras de 40 ml, se las filtró a través de filtros Whatman GF/C y se determinó el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y PRS en el filtrado.

***Intercambio de nutrientes entre el valle y el río durante ciclos de marea.*** Un juncal intermareal ubicado sobre la margen derecha del Río de la Plata, en Punta Blanca (70 km aguas abajo de la ciudad de Buenos Aires, Fig. 1), fue seleccionado para estudiar el intercambio de nutrientes entre el estuario y el juncal durante los ciclos de marea. Su superficie es de aproximadamente  $205000 \text{ m}^2$ , con una profundidad media de 1 m. Se halla vegetado principalmente por *Scirpus californicus*. La amplitud media de marea en la zona es de 0.6 m (SHN, 1996). Cada ciclo de marea produce un intercambio de agua entre el juncal y el estuario a través de un canal de aproximadamente 20 m de ancho. El albardón de arena que separa al juncal del estuario solo es superado por el agua en forma ocasional, en oportunidades en que se desarrollan condiciones climatológicas extremas (sudestadas).

En este sitio se realizaron 6 muestreos: Julio y Noviembre de 1994, Febrero, Septiembre y Diciembre de 1995 y Marzo de 1996. A lo largo de un ciclo de marea se tomaron 2 muestras de agua durante el ingreso y 3 durante el egreso de la misma del juncal. Se utilizó un hidrómetro para registrar la variación de la altura hidrométrica. Se midió el pH, la conductividad y el contenido de oxígeno disuelto, sólidos suspendidos,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , PRS, PT,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , COP y COT mediante la metodología anteriormente descripta.

Se estimó el volumen de agua intercambiado en función del tiempo entre el juncal y el estuario mediante la variación de la altura hidrométrica y la superficie del juncal. Conociendo la concentración del elemento a estudiar en función del tiempo, se realizó una estimación de su balance de masa, comparando la cantidad que ingresó al juncal respecto de la que egresó del mismo. En Febrero de 1995 no se tomaron muestras de agua durante el ingreso, sino que se comparó el agua que egresaba del juncal con el agua presente en la costa del Río de la Plata, asumiendo que era similar a la que había ingresado en horas anteriores.

## RESULTADOS

### **Variación de la composición física y química del agua del Bajo Paraná.**

En la Tabla 1 se hallan resumidos los parámetros físicos y químicos determinados en el agua del río Paraná desde Santa Fe hasta Otamendi. El contenido de oxígeno disuelto presentó un comportamiento similar al del pH ( $r=0.71$ ,  $p<0.01$ ), disminuyendo durante los períodos de inundación y aumentando durante los períodos de aguas bajas. Los valores

oscilaron entre 5.6 y 9.0 mg L<sup>-1</sup>, estando correlacionados negativamente con la altura hidrométrica ( $r=-0.69$ ,  $p<0.01$ ), COP ( $r=-0.55$ ,  $p<0.01$ ) y COT ( $r=-0.42$ ,  $p<0.05$ ). Durante los períodos de aguas altas (Noviembre 1993 y Abril 1995) se observó una disminución paulatina en la concentración de oxígeno disuelto aguas abajo. Los valores de pH oscilaron alrededor de la neutralidad (6.1-7.9), estando correlacionados negativamente con la altura hidrométrica ( $r=-0.77$ ,  $p<0.01$ ), COP ( $r=-0.87$ ,  $p<0.01$ ) y COT ( $r=-0.73$ ,  $p<0.01$ ).

Se observó un aumento significativo ( $p<0.05$ ) en los valores de conductividad y en el contenido de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> entre las ciudades de Santa Fe y Rosario, sin registrarse posteriores cambios aguas abajo. La variación observada en estos parámetros no se correlacionó con la altura hidrométrica del río (excepto K<sup>+</sup>).

Se observó una correlación positiva entre el contenido de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y de Ca<sup>2+</sup> ( $r=0.82$ ,  $p<0.01$ ), de COT ( $r=0.63$ ,  $p<0.01$ ) y de la altura hidrométrica ( $r=0.43$ ,  $p<0.05$ ). Los dos primeros presentaron aumentos significativos aguas abajo ( $p<0.05$ ). El contenido de Ca<sup>2+</sup> también estuvo correlacionado con el PT y con los sólidos suspendidos ( $r=0.53$ ,  $p<0.01$  y  $r=0.44$ ,  $p<0.05$ , respectivamente). El COD fue el principal componente orgánico del agua a lo largo del período de estudio, siendo la relación COD/COP de aproximadamente 2.5. Ambos se correlacionaron entre sí ( $r=0.64$ ,  $p<0.01$ ) y con la altura hidrométrica ( $r=0.72$  y  $0.58$ , respectivamente,  $p<0.01$ ). El valor más prominente de COP y COT se registró durante el período inmediatamente posterior al máximo de la creciente (Abril 95), cuando agua rica en material orgánico drenaba desde el valle aluvial hacia el curso principal del río. En el rango de temperaturas usualmente observadas (18 a 32°C), la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto en equilibrio con la atmósfera se halla comprendida entre 13 y 9 μmoles L<sup>-1</sup> (para una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3.5</sup> atm; Stumm y Morgan, 1981). En el agua del río Paraná los valores de CO<sub>2</sub> disuelto estimados se hallaban en todos los muestreos un orden



de magnitud por encima de este valor de equilibrio (media y error estándar:  $276 \pm 88$   $\mu\text{moles L}^{-1}$ ) (Tabla 1). El contenido de  $\text{CO}_2$  disuelto se correlacionó negativamente con el de oxígeno disuelto y con el pH ( $r = -0.59$  y  $-0.81$ , respectivamente,  $p < 0.01$ ), y positivamente con el COT ( $r = 0.82$ ,  $p < 0.05$ ), COP ( $r = 0.57$ ,  $n = 24$ ,  $p < 0.05$ ), COD ( $r = 0.69$ ,  $p < 0.05$ ) y con la altura hidrométrica ( $r = 0.63$ ,  $p < 0.05$ ).

El contenido de material particulado en el río registró una variación anual importante ( $40\text{-}249$   $\text{mg L}^{-1}$ ), registrándose los mayores valores durante los meses de Febrero y Abril, aproximadamente un mes después del período de creciente del río Bermejo. Se observó una disminución significativa en su contenido aguas abajo ( $p < 0.05$ ). Los valores de sólidos suspendidos fueron entre un 20 y un 60 % menores en Otamendi que en Santa Fe, registrándose mayores diferencias cuando la altura hidrométrica del río fue más elevada. A partir de dicha disminución se realizó una estimación de la tasa de sedimentación en el delta del Paraná. Utilizando los datos de caudales del río Paraná en Santa Fe en cada fecha de muestreo (INCYTH) y la diferencia observada en el contenido de sólidos suspendidos entre Santa Fe y Otamendi se estimó que la sedimentación osciló entre  $13824$  y  $276480$   $\text{ton. día}^{-1}$  (Tabla 2) constituyendo un valor anual de  $37.8 \cdot 10^6$   $\text{ton. año}^{-1}$ . Si consideramos que la densidad promedio de los primeros 10 cm de sedimentos en el valle aluvial en P. Constanza (que se consigna más adelante) es de  $0.3$   $\text{g cm}^{-3}$  y que la superficie aproximada del delta es de  $15000$   $\text{km}^2$ , esto nos llevaría a estimar que el aporte de material sedimentario sería de aproximadamente  $2.52$   $\text{kg m}^{-2} \text{año}^{-1}$ , resultando en una tasa de acreción aproximada de  $0.84$   $\text{cm año}^{-1}$ .

En la Tabla 3 se observa el contenido de C, N y P del material suspendido para cada fecha y sitio de muestreo. Se observó un aumento significativo en el contenido de P en los sólidos suspendidos aguas abajo (de  $645$  a  $724$   $\mu\text{g g}^{-1}$  de Santa Fe a Otamendi) ( $p < 0.05$ ),

mientras que aumentos aparentes de C y N no resultaron estadísticamente significativos. El menor porcentaje de C en los mismos fue observado en Febrero de 1994 y Abril de 1995, en coincidencia con los mayores valores registrados de material particulado en suspensión y de COP. El mismo patrón fue observado para el contenido de N en los sólidos suspendidos.

El contenido de PT se correlacionó con el de sólidos suspendidos ( $r=0.91$ ,  $p<0.01$ ), pero a diferencia de lo observado con los mismos, el PT no disminuyó significativamente aguas abajo. La concentración de PRS aumentó aguas abajo ( $p<0.05$ ), siendo su concentración media aproximadamente el doble en Otamendi que en Santa Fe. El contenido de PRS se correlacionó positivamente con el contenido de P del material particulado ( $r=0.70$ ,  $p<0.01$ ) (Fig. 3).

La ecuación de regresión lineal simple estimada a partir del aumento de P adsorbido a los sólidos suspendidos ( $\delta P_{ads}$ ) entre Santa Fe y Otamendi en función de la concentración de PRS (CPE) en el agua en Otamendi resultó significativa ( $p<0.05$ ). La ecuación de regresión fue de la forma:

$$\delta P_{ads} = -1.135 + 1.736 \times CPE \quad (r = 0.84, p < 0.05)$$

y se halla representada en la Figura 4.

El contenido de  $\text{NO}_3^-$  representó el principal componente del nitrógeno total (aproximadamente 80 %), siendo el  $\text{NH}_4^+$  y el N orgánico constituyentes menores de similar importancia. Se observó una correlación positiva entre el contenido de  $\text{NO}_3^-$  y de oxígeno disuelto ( $r=0.46$ ,  $p<0.05$ ) y una negativa con el contenido de N total ( $r=-0.50$ ,  $p<0.05$ ) y con el COP ( $r=-0.54$ ,  $p<0.05$ ). El contenido de  $\text{NO}_3^-$  disminuyó aguas abajo en 3 de los 6 muestreos, coincidiendo dos de los mismos con períodos de inundación (Noviembre 93 y

Abril 95). De forma contraria, el contenido de  $\text{NH}_4^+$  aumentó aguas abajo ( $p < 0.05$ ), siendo en promedio un 40 % mayor en Otamendi que en Santa Fe.

### **El valle aluvial.**

*Nutrientes y parámetros físicos y químicos. Comparación con el P. Guazú.* En la Tabla 4 se observa la composición física y química del agua en las dos estaciones de muestreo del valle aluvial y a orillas del río Paraná Guazú en P. Constanza, muestreadas en forma simultánea. La temperatura en superficie osciló entre 7 y 25°C. A pesar de la escasa profundidad, en algunas oportunidades se registraron variaciones verticales en este parámetro: en Diciembre de 1993 la temperatura decreció de 25°C en superficie a 21°C en el fondo (17 cm de profundidad). En el humedal el contenido de oxígeno disuelto fue bajo a lo largo del año, siendo significativamente menor que en el río ( $p < 0.01$ ). En el valle su contenido en superficie osciló entre 0.4 y 5.1  $\text{mg L}^{-1}$ , con un valor medio de 1.9  $\text{mg L}^{-1}$ , observándose los mayores valores en invierno. En varias oportunidades se observaron variaciones en profundidad, con depleción de oxígeno hacia la superficie de los sedimentos. El pH del agua fue significativamente menor en el humedal que en el río ( $p < 0.01$ ), sin observarse diferencias entre ambos sitios de muestreo del valle aluvial. La conductividad, al igual que los macroiones, no variaron significativamente entre los sitios de muestreo del humedal ni con el río. Al igual que lo observado en el río Paraná, el contenido de  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua se encontró por encima de la concentración en equilibrio con la presión de  $\text{CO}_2$  atmosférica. No se registraron diferencias significativas en su concentración entre la estación de muestreo adyacente al río (media: 1543  $\mu\text{moles L}^{-1}$ ) y en la del interior del valle aluvial (media: 1762  $\mu\text{moles L}^{-1}$ ), siendo ambos valores un orden de magnitud superiores a los registrados en el río (media: 276  $\mu\text{moles L}^{-1}$ ). La concentración de  $\text{HCO}_3^-$  fue superior

cerca del río que en el interior del valle y que en el río ( $p < 0.01$ ), no difiriendo significativamente entre los últimos. La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  fue mayor cerca del río que en el interior del valle ( $p < 0.05$ ). La concentración de PRS fue significativamente superior en el valle cerca del río (media =  $122 \mu\text{g L}^{-1}$ ) que en el interior del valle (media =  $70 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y que en el río (media =  $39 \mu\text{g L}^{-1}$ ) ( $p < 0.01$ ). La relación molar PRS/ $\text{Ca}^{2+}$  calculada a partir del aumento medio de PRS y de  $\text{Ca}^{2+}$  observado entre el río P. Guazú y la estación de muestreo del valle adyacente al río fue de 0.1. Se observó una importante variación anual en el contenido de PRS en el humedal cerca del río, con valores menores en invierno ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$  en Agosto de 1993,  $27 \mu\text{g L}^{-1}$  en Julio de 1994) y mayores en primavera ( $312 \mu\text{g L}^{-1}$  en Septiembre de 1993,  $308 \mu\text{g L}^{-1}$  en Octubre de 1994). El contenido de  $\text{NO}_3^-$  mostró una disminución significativa desde el río (media =  $197 \mu\text{g L}^{-1}$ ) hacia las dos estaciones del humedal (media =  $16$  y  $26 \mu\text{g L}^{-1}$ ) ( $p < 0.01$ ), sin diferencias significativas entre las últimas. El contenido de  $\text{NH}_4^+$  no difirió entre los tres sitios de muestreo. La relación molar media N inorgánico/PRS disminuyó de 13.1 en el agua del río a 2.6-1.7 en el agua del valle aluvial.

El 8 de Diciembre de 1993 se tomaron muestras del agua que ingresaba y egresaba del valle aluvial durante un ciclo de marea. El pH, contenido de oxígeno disuelto y la concentración de  $\text{NO}_3^-$  disminuyeron de 7.1, 6.6  $\text{mg L}^{-1}$  y  $150 \mu\text{g L}^{-1}$  en el agua de entrada proveniente del río a 6.5, 0.6  $\text{mg L}^{-1}$  y  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  en el agua de salida del valle aluvial, respectivamente. El contenido de  $\text{SO}_4^-$  también disminuyó de 7.5 a 4.6  $\text{mg L}^{-1}$ . El contenido de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y PRS aumentaron de 8  $\text{mg L}^{-1}$ , 43  $\text{mg L}^{-1}$  y  $64 \mu\text{g L}^{-1}$  en el agua de entrada del río a 9  $\text{mg L}^{-1}$ , 71  $\text{mg L}^{-1}$  y  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  en el agua de salida del humedal, respectivamente. En esta fecha la relación molar N inorgánico/PRS disminuyó de 6.2 en el agua de entrada a 0.3 en el agua de salida.

**Experimentos de clausura.** En la Tabla 5 se hallan resumidos los resultados de las experiencias de clausura realizadas en la estación cercana al río en el humedal en P. Constanza. Se observó una disminución en el pH, contenido de oxígeno disuelto y de  $\text{NO}_3^-$  en todas las experiencias realizadas. En Diciembre de 1993, con una profundidad de 20 cm de agua en el valle aluvial, se desarrollaron variaciones de temperatura y de oxígeno disuelto en profundidad dentro de la clausura, a semejanza de lo ya presente en el humedal, registrándose valores cercanos a la anoxia hacia la superficie de los sedimentos. Cuando el nivel de agua en el valle aluvial se hallaba por debajo de la superficie de los sedimentos, la depleción de oxígeno fue menos severa (Diciembre de 1994). En Febrero de 1995 se desarrolló también una variación en profundidad en la temperatura y en la concentración de oxígeno disuelto a pocas horas de iniciada la experiencia. El consumo de  $\text{NO}_3^-$  se relacionó con el del oxígeno, estando comprendido entre aproximadamente un 84-86 % de la concentración inicial en verano con el valle inundado (Diciembre de 1993, Febrero de 1995), y un 30-32 % cuando el nivel de agua en el humedal era bajo (Diciembre de 1994). En estas ocasiones la concentración de  $\text{NO}_3^-$  dentro de la clausura (20-25  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente) alcanzó concentraciones similares a las del exterior de la misma (12-18  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente). Las tasas de depleción de N estimadas oscilaron entre 50 y 87  $\text{mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , con un promedio de 74  $\text{mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , registrándose los menores valores cuando el nivel del agua en el valle era menor, y los mayores en verano. La concentración de PRS disminuyó en la mayoría de las experiencias, a excepción de la efectuada en Diciembre de 1993, cuando el nivel de oxígeno disuelto cerca de los sedimentos llegó a valores cercanos a la anoxia (0.5  $\text{mg L}^{-1}$ ).

**Meteorización del material suspendido del río sometido a condiciones ácidas.** En la Figura 5 se observan los cambios registrados en el contenido de PRS y  $\text{Ca}^{2+}$  cuando sólidos

suspendidos del río Bermejo fueron resuspendidos en agua reconstituida de composición iónica similar a la del Bajo Paraná, sin el agregado de PRS, y sucesivamente acidificados desde un pH inicial de 8 hasta uno final de 5.5. La disminución del pH produjo el aumento simultáneo de PRS y de  $\text{Ca}^{2+}$ . Cuando el pH disminuyó de su valor inicial de 8 al valor final de 5.5 se produjo un aumento del PRS en equilibrio de 35  $\mu\text{g}$  y una liberación de 1.4 mg de  $\text{Ca}^{2+}$  por gramo de sólidos suspendidos, resultando en una relación molar P/Ca de 0.03, siendo este valor aproximadamente 3 veces menor que el calculado a partir del aumento medio de PRS y  $\text{Ca}^{2+}$  (0.1) observado entre el P. Guazú y la estación de muestreo del valle adyacente al río, detallado en párrafos anteriores.

*Intercambio de nutrientes entre el valle y el río durante ciclos de marea.* En la Figura 6 se observa la composición física y química del agua que ingresa al juncal costero en Punta Blanca, seguida de los cambios progresivos ocurridos en el agua que egresa del mismo durante ciclos de marea. En la Tabla 6 se hallan representadas la temperatura y la conductividad medias y los balances de masa estimados en cada muestreo. En el período de estudio la temperatura del agua osciló entre 13 y 29°C en el agua de ingreso y entre 16 y 32°C en el agua de egreso. El contenido de oxígeno disuelto disminuyó en 4 de los 6 muestreos, y se mantuvo sin cambios en Julio y Noviembre de 1994. El balance de masa de este elemento registró un consumo de entre 292 y 2200  $\text{mg m}^{-2} \text{ ciclo}^{-1}$ , observándose los mayores valores durante los meses de verano. Su disminución se relacionó con la temperatura, siendo el 38 y 43 % del oxígeno disuelto ingresado al juncal en Febrero de 1995 y Marzo de 1996, respectivamente. El pH del agua disminuyó en 4 de los 6 muestreos. Esta disminución, en verano, fue de 8-8.3 en el agua de entrada a 6.8-6.9 en la de salida (Febrero de 1995 y Marzo de 1996). En todos los muestreos se observó una disminución en el contenido de sólidos suspendidos en el agua de egreso respecto de la de ingreso. La tasa de retención del material particulado osciló entre 2.4 y 120  $\text{g m}^{-2} \text{ ciclo}^{-1}$ , siendo

en promedio un  $41 \pm 14$  % de los sólidos suspendidos que ingresaban con cada ciclo de marea. El mayor valor de sedimentación se registró en Diciembre de 1995, con una retención del 65 % del material que ingresó al juncal, en coincidencia con un valor anormalmente elevado de conductividad. Si exceptuamos este muestreo, la retención de sólidos suspendidos resultó en un valor medio de aproximadamente  $7 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ . Si consideramos que la densidad de los sedimentos superficiales sería similar a la medida en P. Constanza ( $0.3 \text{ g cm}^{-3}$ ), fundamentando esta suposición en la retención de sedimentos de un mismo origen y en la similitud de la comunidad biológica que se desarrolla en ambos sitios, podríamos estimar groseramente la tasa de acreción en este ambiente en aproximadamente  $23 \text{ mm año}^{-1}$ . La conductividad aumentó en el agua de salida en la mayoría de los muestreos, a excepción de Diciembre de 1995. El contenido de  $\text{NO}_3^-$  disminuyó en 5 de los 6 muestreos. La depleción observada se mantuvo en el rango de 4 a  $134 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ m}^{-2} \text{ ciclo}^{-1}$ , observándose, al igual que para el oxígeno disuelto, los mayores valores durante los meses de verano (excepto Diciembre de 1995). La depleción de  $\text{NO}_3^-$  fue del 92 y del 37 % del total que ingresó al juncal en Febrero de 1995 y Marzo de 1996, respectivamente. A pesar de observarse leves disminuciones en el contenido de  $\text{NH}_4^+$  en el agua de salida en 3 muestreos, se registraron grandes incrementos durante el verano. En los muestreos de Febrero y Diciembre de 1995 y Marzo de 1996 se registró una liberación de 27.7, 54.6 y 55  $\text{mg N-NH}_4^+ \text{ m}^{-2} \text{ ciclo}^{-1}$ , provocando un aumento de un 150, 269 y 550 % en la cantidad total de  $\text{NH}_4^+$  que egresó del juncal comparada con la que ingresó, respectivamente. Sin embargo, el efecto combinado de la depleción de  $\text{NO}_3^-$  y de la liberación de  $\text{NH}_4^+$  resultó en una pérdida neta de N inorgánico: en Febrero de 1995 y Marzo de 1996 la disminución de los  $\text{NO}_3^-$  en cada ciclo fue de 94 y  $134 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ , mientras que la liberación de  $\text{NH}_4^+$  fue de 28 y  $55 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ m}^{-2}$ , resultando en una pérdida neta de 66 y  $79 \text{ mg N m}^{-2} \text{ ciclo}^{-1}$ . Se observó un aumento en la cantidad total de PRS que egresó del juncal respecto del que ingresó en 4 de los 6 muestreos.

Dicho aumento osciló entre un 13 y un 160 % respecto de la masa que ingresó, resultando en una liberación de 2.4 y 107 mg P m<sup>-2</sup> ciclo<sup>-1</sup>, respectivamente. En el balance, el contenido de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Ca<sup>2+</sup> aumentó en el agua de salida en todos los muestreos (excepto Ca<sup>2+</sup> en Septiembre de 1995). El aumento del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> osciló entre un 7 y un 50 %, con un valor medio de 16 %, resultando en una tasa de liberación de 1460 a 8300 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> m<sup>-2</sup> ciclo<sup>-1</sup>. El aumento de Ca<sup>2+</sup> en el agua de salida osciló entre 437 y 1460 mg Ca<sup>2+</sup> m<sup>-2</sup> ciclo<sup>-1</sup>, resultando en un aumento medio de 17 %. El contenido de SO<sub>4</sub><sup>-</sup> no presentó patrón discernible alguno.

## DISCUSION

La disminución en el contenido de sólidos suspendidos a lo largo del Bajo Paraná y en el agua que egresa del juncal en P. Blanca es demostrativa de la alta capacidad de retención de sedimentos del valle aluvial. La carga sedimentaria acarreada por el Bajo Paraná es aportada principalmente por el río Bermejo (Pedrozo *et al.*, 1988), cuyos sólidos suspendidos influyen en gran medida en el Paraná Medio, causando entre otros efectos limitación lumínica para el desarrollo del fitoplancton (Bonetto *et al.*, 1994). El agua del río Bermejo está saturada en carbonato de calcio (Pedrozo y Bonetto, 1987), y sus sólidos suspendidos son ricos en este elemento (Carignan y Vaithyanathan, en prensa). La producción primaria de macrófitas en el valle aluvial del Bajo Paraná es elevada, con valores comprendidos entre 1.7-2.8 kg m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> (Villar *et al.*, 1996). La mayor parte de la biomasa vegetal producida durante la época de crecimiento se incorpora a los sedimentos en invierno, descomponiéndose en la capa superficial de los mismos causando el ambiente ácido y anóxico que prevalece en el valle aluvial. La liberación de Ca<sup>2+</sup> observada cuando se



resuspendieron sedimentos del río Bermejo en agua de una acidez semejante a la del valle aluvial es consistente con los valores más elevados de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  registrados en el valle aluvial, sugiriendo que tal incremento se debería a la disolución parcial de los sedimentos ricos en carbonatos provenientes del río. Los mayores niveles de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  medidos cerca del río que en el interior del valle reflejarían entonces una mayor tasa de sedimentación en la franja lindante con el río. Esta mayor tasa de retención resultaría en la elevación de los bordes del humedal seguido de colonización por vegetación riparia. El aumento en el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  a lo largo del tramo del río estudiado pareciera deberse en parte a la mezcla del agua presente en el cauce principal con agua del valle aluvial enriquecida en estos elementos. El hecho de que el aporte de agua más ácida desde el valle aluvial hacia el río no se viera correspondido con una disminución en el pH aguas abajo podría deberse a que la disolución parcial de los carbonatos presentes en los sólidos suspendidos en el curso del río actuaría como un buffer contrarrestando el aporte de acidez.

El aumento en la conductividad,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  entre Santa Fe y Rosario podría deberse a la contribución del río Salado, un afluente con un caudal comparativamente modesto, pero con una elevada salinidad (Maglianesi y Depetris, 1970) que se une al río Paraná por su margen derecha inmediatamente aguas abajo de Santa Fe. El río Salado drena un ambiente árido con suelos salinos ubicado al noroeste del Bajo Paraná. La falta de cambios aguas abajo es indicativo del comportamiento conservativo de estos elementos.

El contenido de C en los sólidos suspendidos del río osciló alrededor del 1 %, en coincidencia con los valores registrados por Depetris y Kempe (1993) en el Paraná Medio. Los menores valores fueron registrados en forma simultánea con los mayores de sólidos suspendidos, en coincidencia con la época de creciente del río Bermejo, sugiriendo el aporte de material principalmente mineral desde este río. El río Bermejo, tributario del río

Paraguay, provee hasta el 90 % de los sólidos suspendidos transportados por el río Paraná en determinados períodos (Pedrozo *et al.*, 1988). Depetris y Kempe (1993) sugirieron que los sólidos suspendidos del Bermejo, relativamente pobres en C, diluirían el C en los sólidos suspendidos provenientes del Paraná Superior y del río Paraguay. A pesar del bajo % de C, la alta carga de sólidos suspendidos en estas fechas provocó que la concentración absoluta de COP registre los mayores valores a lo largo del año.

La relación molar  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  se mantuvo constante en el agua del río Paraná y en la del valle aluvial durante la época de estudio, con un valor aproximado de 4. Según Stumm y Morgan (1981) la relación teórica  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  en aguas en equilibrio con la atmósfera y con una fase sólida de  $\text{CaCO}_3$ , sería aproximadamente de 2. La elevada concentración de  $\text{HCO}_3^-$  comparada con la de  $\text{Ca}^{2+}$  podría deberse a un aumento en la concentración de  $\text{CO}_2$  resultante de la oxidación de materia orgánica. Las aguas enriquecidas con  $\text{CO}_2$  se hallan alejadas del equilibrio con la presión de  $\text{CO}_2$  de la atmósfera, debido a que el establecimiento del equilibrio aire-agua es lento, y que las reacciones que tienden a disminuir el pH, tales como la respiración, descomposición, intercambio iónico y precipitación de  $\text{CaCO}_3$  tienden a ser más rápidas. Las correlaciones observadas entre la concentración de COT, COP,  $\text{CO}_2$  disuelto y la altura hidrométrica del río, y el hecho de que los mayores valores fueron registrados inmediatamente después del máximo de las crecientes sugieren que la carga orgánica se originaría en el valle aluvial. Los menores valores de  $\text{CO}_2$  disuelto fueron registrados durante muestreos realizados con aguas bajas, en coincidencia con elevados registros de oxígeno disuelto, pudiendo ser indicativo de fotosíntesis en las aguas relativamente claras y con una baja carga orgánica debido a una menor interacción entre el río y el valle. Los mayores valores se registraron durante períodos de creciente o inmediatamente posteriores al nivel hidrométrico máximo,

relacionado con aportes de material orgánico (disuelto y particulado) y de agua enriquecida en CO<sub>2</sub> disuelto desde el valle aluvial. La fuerte correlación del CO<sub>2</sub> disuelto con el COD sería indicativa de la presencia de compuestos orgánicos lábiles disponibles en forma inmediata para los consumidores heterotróficos (Depetris y Kempe, 1993). Los resultados observados coinciden con los registrados por estos autores, quienes estudiaron la dinámica y fuentes de materia orgánica en el Paraná Medio y concluyeron que la mayor parte de dicha materia era aportada por el valle aluvial y por el río Paraguay, proveniente en este último desde El Pantanal.

Las concentraciones de gases disueltos (oxígeno y CO<sub>2</sub>) observadas en el agua del valle aluvial en P. Constanza indicarían que el metabolismo neto del ecosistema debajo de la superficie del agua sería heterotrófico. Las concentraciones de gases disueltos reflejan el balance neto de producción y consumo bajo la superficie. Las macrófitas presentes en el valle aluvial tienen una elevada tasa de producción primaria, pero su metabolismo por debajo de la superficie del agua es principalmente respiratorio. Su presencia reduce la turbulencia del agua, disminuyendo el intercambio gaseoso con la atmósfera. El consumo de oxígeno y la disolución de CO<sub>2</sub> en el medio acuático mediado por las raíces podría controlar las concentraciones de gases disueltos en el agua. El elevado valor de biomasa de rizomas en P. Constanza indicaría que los procesos metabólicos asociados a los mismos serían de gran importancia en la biogeoquímica de los suelos inundados del delta del Paraná. La disolución preferencial del CO<sub>2</sub> producido por la respiración aeróbica del tejido vegetal hacia la columna de agua es posible debido a que el CO<sub>2</sub> es mucho más soluble que el oxígeno. Algunos estudios recientes de emisión de CO<sub>2</sub> concluyeron que la respiración de las raíces sería la fuente principal de este compuesto emitido hacia la atmósfera. Hamilton *et al.* (1995) observaron que el transporte de oxígeno hacia la columna de agua mediado por

los tallos de las macrófitas emergentes es un proceso de singular importancia. El aerénquima de estos tallos provee una fase gaseosa continua desde la atmósfera hacia la columna de agua (Armstrong, 1979). Una fracción importante de la producción primaria es descompuesta *in situ*, siendo también en parte responsable del bajo nivel de oxígeno y alto de CO<sub>2</sub> disuelto. Una vez consumido el oxígeno, la utilización en la respiración anaeróbica bacteriana de otros aceptores inorgánicos de electrones aportados por el río (ej. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) contribuirían con los valores presentes de gases disueltos.

El mayor contenido de PRS en el agua del valle aluvial con respecto a la del río Paraná podría deberse a la liberación de P desde los sólidos suspendidos transportados por el río luego de su sedimentación en el valle aluvial. En el experimento de clausura realizado en Diciembre de 1993 se observó una disminución inicial en el contenido de PRS, seguido por un posterior aumento en su concentración cuando el contenido de oxígeno disuelto dentro de la clausura alcanzó valores cercanos a la anoxia. El agua del valle aluvial presentó una elevada concentración de PRS en forma simultánea con la depleción del oxígeno, sugiriendo la liberación del P asociado al Fe en respuesta a la reducción de la capa superficial de los sedimentos. En el experimento en el cual sedimentos del río Bermejo fueron acidificados a los valores de pH medidos en el humedal se registró una liberación simultánea de PRS y de Ca<sup>2+</sup>. Carignan y Vaithyanathan (en prensa) también obtuvieron resultados semejantes al acidificar sedimentos provenientes del río Bermejo a valores de pH similares a los registrados en los madrejones del Paraná Medio, en Corrientes. Las diferencias observadas en la relación molar P/Ca entre el agua del valle aluvial (0.1) y la experiencia de acidificación (0.03) podrían estar relacionadas con el hecho de que en el humedal la concentración de PRS liberado se debería a la ocurrencia de dos procesos simultáneos: la acidez y la anoxia del ambiente. En cambio en el experimento la concentración de PRS se

debería solo a la acidez del medio, lo que resultaría en una concentración final de PRS menor. Estas proporciones molares en ambos casos son mucho menores que las esperadas a partir de la disolución de fases minerales puras que contengan P y Ca, tal como la hidroxiapatita ( $P/Ca=0.6$ ). Esta diferencia podría deberse a la redistribución del P liberado desde la fracción asociada al Ca, que pasaría a enriquecer otras fracciones del P en los sedimentos. Nuestros experimentos de laboratorio son consistentes con las diferencias observadas en las fracciones del P entre sólidos suspendidos del río Paraná y sedimentos presentes en el valle aluvial (Bonetto *et al.*, 1994). La fracción del P extraída con ditionita (presumiblemente presente en la estructura cristalina de los óxidos de Fe) y la fracción extraída con ácido (P asociado a minerales cálcicos) se hallaban fuertemente reducidas en los sedimentos del valle aluvial, siendo evidencia de que la liberación de PRS hacia la columna de agua en respuesta a la acidez de los sedimentos y a episodios de anoxia fue el origen de las elevadas concentraciones de PRS observadas en el agua del valle aluvial. La fracción de P extraída con NaOH (presumiblemente asociada con la superficie de hidróxidos de Al y Fe) y la de P no reactivo (presumiblemente orgánico) se hallaban incrementadas en los sedimentos del valle aluvial con respecto a los sólidos suspendidos del río, sugiriendo una redistribución de parte del P asociado al Ca liberado, que podría haber sido retenido al adsorberse a hidróxidos de Fe y Al. Estos resultados son coincidentes con los consignados por Carignan y Vaithyanathan (en prensa), quienes observaron que la fracción de P extraída con NaOH era la dominante en los sedimentos de fondo de los madrejones del Paraná Medio, mientras que la fracción de P asociada al Ca era la dominante en el material suspendido acarreado por el río.

La liberación de P en condiciones de acidez tiene importantes implicaciones con respecto a la biodisponibilidad de este elemento en los ambientes del valle aluvial que

reciben el aporte de sólidos suspendidos provenientes del río. A partir del trabajo realizado por Williams *et al.* (1980), la fracción de P asociada al Ca en los sedimentos de fondo y sólidos suspendidos es usualmente considerada como no biodisponible, mientras que la fracción adsorbida a los hidróxidos de Fe es considerada la forma más biodisponible. En el rango de pH usualmente observado en las aguas dulces, el P asociado a la fracción cálcica se hallaría como  $\text{PO}_4^{3-}$  fuertemente adsorbido a calcita o como apatita, y no se encontraría biodisponible. En el experimento de acidificación de sólidos suspendidos del Bermejo observamos liberación de PRS desde esta fracción, el cual se redistribuiría como  $\text{PO}_4^{3-}$  disuelto o débilmente adsorbido. Carignan y Vaithyanathan (en prensa) sugieren que en condiciones de acidez creciente, la fracción de P disponible más importante en este río no sería la adsorbida a las superficies de hidróxidos de aluminio y hierro sino la fracción asociada al Ca. Una segunda modificación importante al que se ven sometidos los sedimentos y sólidos suspendidos en el valle aluvial se origina en la condición de anoxia prevaeciente. Esta condición posibilita la transformación de la estructura cristalina de los óxidos de hierro en hidróxidos de hierro. Carignan y Vaithyanathan (en prensa) observaron que la primer fracción es aproximadamente 10 veces más importante que la segunda en el material particulado del río, mientras que ambas fracciones son aproximadamente similares en los sedimentos del valle aluvial, sugiriendo que el aumento de la fracción de hidróxidos ocurriría a expensas de la de óxidos de hierro. La importancia biológica de esta transformación radica en que el P asociado a la estructura cristalina de óxidos de hierro no se halla biodisponible en un ambiente permanentemente oxigenado, mientras que el P adsorbido a los hidróxidos de hierro ha sido reportado en forma recurrente como rápidamente disponible (Williams *et al.*, 1980). En resumen, nuestros resultados sugieren que debido a las condiciones prevaecientes en el valle aluvial del Bajo Paraná (bajo pH y

condiciones recurrentes de anoxia) y a la naturaleza geoquímica del material suspendido transportado por el río, la mayor parte del P asociado a las tres fracciones antes mencionadas se halla disponible para la asimilación biológica, y es responsable del gran enriquecimiento en PRS del agua de los humedales. En este contexto, concentraciones mayores de PRS en el sitio de muestreo cercano al río comparado con el del interior del valle reflejan, en forma conjunta con mayores valores de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , una mayor retención de material sedimentario en la franja de vegetación lindante con el río.

La importancia relativa del aporte cultural de P con respecto al aumento de la concentración de PRS aguas abajo en el río Paraná resulta incierta. Si asumimos una contribución *per capita* de 2 g P día<sup>-1</sup> (Vollenweider, 1968; OECD, 1982), el efecto de la descarga diaria de los efluentes originados en las ciudades adyacentes al río en el tramo estudiado, contando con aproximadamente 2 10<sup>6</sup> habitantes, sobre un caudal medio del río Paraná de 18000 m<sup>3</sup> seg<sup>-1</sup> incrementarían la concentración de PT en el agua en aproximadamente 3 µg L<sup>-1</sup>, insignificante si la comparamos con el promedio anual de 274 µg L<sup>-1</sup> registrado en Santa Fe. Aun asumiendo que la mayor parte de este aporte de P fuera mineralizado rápidamente a PRS, el incremento esperado es igualmente pequeño al compararlo con el aumento medio de 31 µg L<sup>-1</sup> determinado entre Santa Fe y Otamendi. Si las fuentes puntuales fueran la causa principal del aumento de P aguas abajo, sería de esperar una correlación negativa entre el contenido de P y la altura hidrométrica del río debido a que los aportes se verían diluidos durante las crecientes y concentrados durante los estiajes. Este hecho no fue observado durante el período de estudio. Por el contrario, las concentraciones más elevadas de P fueron registradas durante una inundación (Noviembre de 1993), mientras que los menores valores fueron coincidentes con los menores registros hidrométricos observados (Septiembre de 1994). Debido a que la concentración media de

PRS en el valle aluvial fue tres veces mayor que la registrada en el río, la presente evidencia sugiere que el aumento en el contenido de PRS aguas abajo se originaría principalmente del intercambio de agua entre el río y el valle aluvial. Este hecho fue asimismo sugerido por el aumento en el contenido de PRS en el agua que egresaba del valle en P. Constanza con respecto a la de entrada en Diciembre de 1993. En el valle aluvial debido al carácter reductor y ácido del medio, los sólidos suspendidos aportados por el río sufren una meteorización que conlleva la liberación de aproximadamente  $323 \mu\text{g P g}^{-1}$  en respuesta a la acidez (Carignan y Vaithyanathan, en prensa) y de  $59 \mu\text{g P g}^{-1}$  en respuesta al ambiente reductor (Bonetto *et al.*, 1994). Con una retención media anual de sólidos suspendidos de aproximadamente  $37.8 \cdot 10^6 \text{ ton año}^{-1}$  en el valle aluvial, y una liberación de  $382 \mu\text{g P g}^{-1}$  de material retenido, elemento que en su mayor parte probablemente retorne al río en forma disuelta, sobre un caudal medio del río Paraná de  $18000 \text{ m}^3 \text{ seg}^{-1}$  incrementaría la concentración de PRS aguas abajo en aproximadamente  $25 \mu\text{g de PRS L}^{-1}$ . Si bien este cálculo es puramente especulativo, nos permite observar la magnitud de los procesos relacionados con el aporte de P al sistema que ocurrirían debido a la interacción río-valle aluvial y debido al impacto antrópico, siendo aproximadamente 8 veces mayor el primero que el segundo, y coincidiendo aproximadamente con el aumento de la concentración media de PRS observado entre Santa Fe y Otamendi ( $31 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Se observó en el presente estudio que el material suspendido del río Paraná posee una significativa capacidad de adsorción de P, en coincidencia con Carignan y Vaithyanathan (en prensa). De los resultados obtenidos se concluye que un rápido e importante intercambio de P ocurre entre el material suspendido y la fase acuosa cuando la concentración de PRS se incrementa relativo al  $\text{CPE}_0$  natural, como lo observaron otros autores (Froelich, 1988). Este hecho se hace evidente al observar el aumento registrado en



el contenido de P del material suspendido en forma simultánea con el aumento de PRS aguas abajo (Fig. 3). Las reacciones de equilibrio de intercambio entre fases sólidas y líquidas implicadas en este proceso ejercen una influencia significativa en la regulación de la concentración de PRS en el agua. Los valores de  $CPE_0$  y  $P_{ads}$  se encuadran dentro del rango de valores consignados por Carignan y Vaithyanathan (en prensa) para el río Paraná Superior, Paraguay y Bermejo. El valor de  $K_d$  estimado fue levemente superior a los valores citados por estos autores. Altos valores de  $K_d$  y de  $P_{ads}$  y bajos de  $CPE_0$  fueron asociados con la presencia de óxidos de Fe y Al cubriendo al material particulado, interpretándose como un reflejo de la solubilidad del P en una fase de Fe, Al o Ca (absorción química, intercambio con oxidrilos, precipitación de fosfatos de Fe y Al) (Froelich, 1988). Sólidos con una capacidad buffer mayor presentan una pendiente más pronunciada en las proximidades del equilibrio. El valor de  $CPE_0$  calculado ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) es similar a la concentración media de PRS registrada en el río Paraná a la altura de Santa Fe ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$ ), pero significativamente inferior a las concentraciones registradas aguas abajo de este punto ( $46-60 \mu\text{g L}^{-1}$ ). La interacción entre el río y el valle aluvial a partir de este sitio se ve incrementada, con el consiguiente aumento en la influencia de los ambientes inundables sobre el cauce principal del río. Mediante la utilización de los coeficientes de adsorción lineal estimados y un promedio de la concentración de sólidos suspendidos y de PRS en el río se estimó la importancia relativa del P disuelto y adsorbido a la fracción particulada. En el Bajo Paraná, con una concentración media de sólidos suspendidos de  $106 \pm 14 \text{ mg L}^{-1}$ , una concentración media de PRS de  $48 \pm 4 \mu\text{g L}^{-1}$  y un valor de  $K_d$  de  $1.736 \text{ L g}^{-1}$ , el valor de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  adsorbido al material particulado se estimó en  $9 \mu\text{g L}^{-1}$ . Por consiguiente, un 18 % del P rápidamente disponible para la biota transportado en el Bajo Paraná se hallaría asociado a la fase particulada. Si bien estas estimaciones son aproximadas, pues la

concentración de sólidos suspendidos y sus propiedades varían a lo largo del año, estarían indicando que la mayor proporción del P rápidamente disponible en el Bajo Paraná sería transportada en forma disuelta. Una parte del P incorporado al río sería adsorbida por la fracción particulada, contrarrestando parcialmente el enriquecimiento en P, pero manteniéndolo en una forma rápidamente disponible si el equilibrio se viera alterado.

La evaluación de la importancia relativa del aporte cultural de N en el Bajo Paraná presenta las mismas limitaciones que las observadas para el P. Una estimación global del aporte puede ser realizada tomando en cuenta la densidad de población y una contribución media *per capita* (Vollenweider, 1968; OECD, 1982). Dicha contribución se estima que sería 5 veces superior a la de P, representando aproximadamente  $10 \mu\text{g N L}^{-1}$ . Al aporte de N por parte de los desechos cloacales vertidos desde las ciudades debe sumarse el hecho de que el río atraviesa áreas de intensa agricultura. A diferencia del P, que se halla fuertemente adsorbido a la fracción arcillosa del suelo, la urea, que es el principal fertilizante nitrogenado, es transformada a  $\text{NO}_3^-$  en el suelo y lixiviada hacia los ríos con el agua de lluvia. En el Paraná Superior se detectaron pulsos en la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en coincidencia con la elevación de la altura hidrométrica, y fueron interpretados como lixiviación desde los suelos durante el inicio de la estación húmeda (Pedrozo y Bonetto, 1989). La concentración media de nitrógeno inorgánico en el Paraná Superior, muestreado aguas arriba de Corrientes, fue de  $346 \mu\text{g N L}^{-1}$  (Pedrozo y Bonetto, 1989), la del río Paraguay fue de  $231 \mu\text{g N L}^{-1}$  (Pedrozo *et al.*, 1988) y la del río Bermejo fue de  $366 \mu\text{g N L}^{-1}$  (Pedrozo y Bonetto, 1987), resultando en una descarga media ponderada de  $328 \mu\text{g N L}^{-1}$ , mientras que la concentración media de nitrógeno inorgánico en el Bajo Paraná medida en el período de estudio resultó de  $222 \mu\text{g N L}^{-1}$ , y en la mitad de los muestreos se registró

una disminución significativa aguas abajo en la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en el sector estudiado.

La falta de cambios significativos en el contenido de  $\text{NO}_3^-$  a lo largo del Bajo Paraná a pesar del impacto antrópico es consistente con las concentraciones extremadamente bajas medidas en el agua del valle aluvial a lo largo del año, la rápida disminución de su concentración en todas las experiencias de clausura y en su disminución en el agua de salida del juncal en Punta Blanca con respecto al agua de entrada, sugiriendo que el valle aluvial funcionaría como un gran sumidero de  $\text{NO}_3^-$  provenientes del río. Las principales vías de remoción de  $\text{NO}_3^-$  en la interfase agua-sedimento incluyen asimilación biológica, reducción disimilatoria de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  y denitrificación. Ante la presencia de sedimentos en condiciones anaeróbicas que contienen una importante cantidad de materia orgánica, cubiertos por una capa superficial de agua suboxigenada, existe una gran demanda de  $\text{NO}_3^-$  para ser utilizados como aceptores de electrones. D'Angelo y Reddy (1993) demostraron que solo una pequeña fracción (aproximadamente 10 %) del  $^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  aplicado a la columna de agua de "cores" provenientes del lago Apopka fue recuperada como  $^{15}\text{N}$  inorgánico y orgánico en el suelo, sugiriendo que la mayor parte del N marcado se perdió debido a denitrificación. Los humedales de agua dulce tienen el potencial de remover grandes cantidades de N inorgánico a través de la denitrificación (Lindau *et al.*, 1991). Asimismo las entradas de  $\text{NH}_4^+$  a estos ambientes también podrían perderse mediante un proceso de nitrificación-denitrificación acoplada. Reddy *et al.* (1989) demostraron que el transporte de oxígeno a través del aerénquima de las macrófitas acuáticas hacia la zona de las raíces sustentaría la nitrificación del  $\text{NH}_4^+$ , con la posterior difusión del  $\text{NO}_3^-$  formado hacia zonas adyacentes anaeróbicas donde son denitrificados. En dicho trabajo los autores registraron pérdidas de  $102-120 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  debido a este proceso. Downes (1988) reportó que a

bajas concentraciones de oxígeno los  $\text{NO}_2^-$  formados a partir del  $\text{NH}_4^+$  son transformados en N molecular. Minzoni *et al.* (1988) midieron cambios en el contenido de N inorgánico y formación de  $\text{N}_2\text{O}$  en experiencias de clausura realizadas en arrozales. Al agregar  $\text{NO}_3^-$  para simular una fertilización observaron una rápida disminución en su concentración junto con la recuperación del N como  $\text{N}_2\text{O}$ . El ambiente estudiado comparte con el Bajo Paraná el hecho de presentar una alta producción de macrófitas en una columna de agua de escasa profundidad en contacto con un sedimento rico en materia orgánica, y de recibir importantes cantidades de  $\text{NO}_3^-$  provenientes del río. La rápida disminución en la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en nuestras experiencias de clausura sugieren pérdidas por denitrificación. Smith *et al.* (1985) midieron tasas de denitrificación de  $1.7\text{-}2.1 \text{ g N m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , y concluyeron que este proceso era muy importante en relación a las pérdidas de  $\text{NO}_3^-$  provenientes del río (20 % del total) que entraban al estuario del Atchafalaya (distributario del río Mississippi).

La disminución observada en el pH, contenido de sólidos suspendidos, oxígeno disuelto y  $\text{NO}_3^-$ , y el aumento en la concentración de PRS,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en el agua de egreso con respecto a la de ingreso en el juncal en P. Blanca proveen más evidencia de que el intercambio de agua entre el río y el valle aluvial contribuyeron a los cambios observados en la concentración de nutrientes y parámetros físicos y químicos a lo largo del Bajo Paraná. Es interesante notar un comportamiento diferente entre el Paraná y el Río de la Plata: mientras que las concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  fueron menores en P. Constanza que en el río Paraná en el 70 % de los muestreos, sin diferencias significativas en los restantes (Tabla 4), en P. Blanca se observaron incrementos de aproximadamente 3 a 15 veces en la concentración de  $\text{NH}_4^+$  en el 50 % de los muestreos en el agua que salía del juncal con respecto a la de entrada, sugiriendo este hecho un flujo importante de  $\text{NH}_4^+$  desde los

sedimentos hacia la columna de agua. La conductividad y la concentración de iones fue mayor en P. Blanca que en P. Constanza a lo largo del año, llegando a diferir ambos sitios en un orden de magnitud durante episodios de sudestada en el Río de la Plata, con la invasión de aguas más salinas provenientes de la parte externa del estuario. El  $\text{NH}_4^+$  constituye una parte substancial del flujo de N entre los sedimentos y el agua en estuarios y sistemas marinos costeros, mientras que usualmente representa una fracción menor del flujo de N en sistemas de agua dulce (Gardner *et al.*, 1991). En sedimentos con el estrato superficial oxidado, el porcentaje de N mineralizado que es nitrificado-denitrificado, comparado con el liberado directamente como  $\text{NH}_4^+$  pareciera estar relacionado con la variación en el contenido salino del agua. En sistemas estuariales una porción significativa es liberada como  $\text{NH}_4^+$ , mientras que en sistemas de agua dulce esta porción es usualmente de menor importancia. Gardner *et al.* (1991) sugieren que mientras que la adsorción a sitios de intercambio catiónico (ej. partículas de arcilla y sustancias húmicas asociadas) neutralizan el movimiento del  $\text{NH}_4^+$  en ambos tipos de sedimentos, la presencia de sales marinas en sistemas estuariales podría neutralizar en parte la polaridad del ion  $\text{NH}_4^+$  y además causar que la mayor parte de los sitios de intercambio catiónico se hallen ocupados. Los autores demostraron en sistemas experimentales con agua dulce que la liberación de  $\text{NH}_4^+$  desde sedimentos de lagos, ríos y estuarios se incrementó substancialmente en presencia de agua de mar diluida (30 %). La disminución observada en la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en el valle aluvial respecto del río resultó de magnitud similar en P. Constanza (50-87  $\text{mg N m}^2 \text{ d}^{-1}$ ) y en P. Blanca (8-268  $\text{mg N m}^2 \text{ d}^{-1}$ ). La mayor variabilidad en este último sitio podría deberse a las grandes variaciones registradas en la composición iónica del agua (con registros de conductividad comprendidos entre 300 y 5000  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) y en el contenido de  $\text{NO}_3^-$  (entre 4 y 1400  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Estos cambios abruptos en la salinidad de la columna de agua

que cubre los sedimentos del juncal podría afectar la actividad bacteriana asociada a los mismos. Estos efectos biológicos son difíciles de evaluar (Gardner *et al.*, 1991). Debido a los elevados valores de pH registrados en la mayoría de los muestreos en el Río de la Plata es de esperar que las aguas costeras se hallen saturadas en  $\text{CaCO}_3$ , pudiendo ser el PRS coprecipitado o adsorbido a los carbonatos formados (Otzuki y Wetzel, 1972; Díaz *et al.*, 1991). La disolución parcial de estos carbonatos en la superficie ácida de los sedimentos en el valle aluvial sería la causa del aumento simultáneo en la concentración de PRS,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  en el agua de salida en cada ciclo de marea.

Figura 1. Area de estudio. Ubicación de los sitios de muestreo.

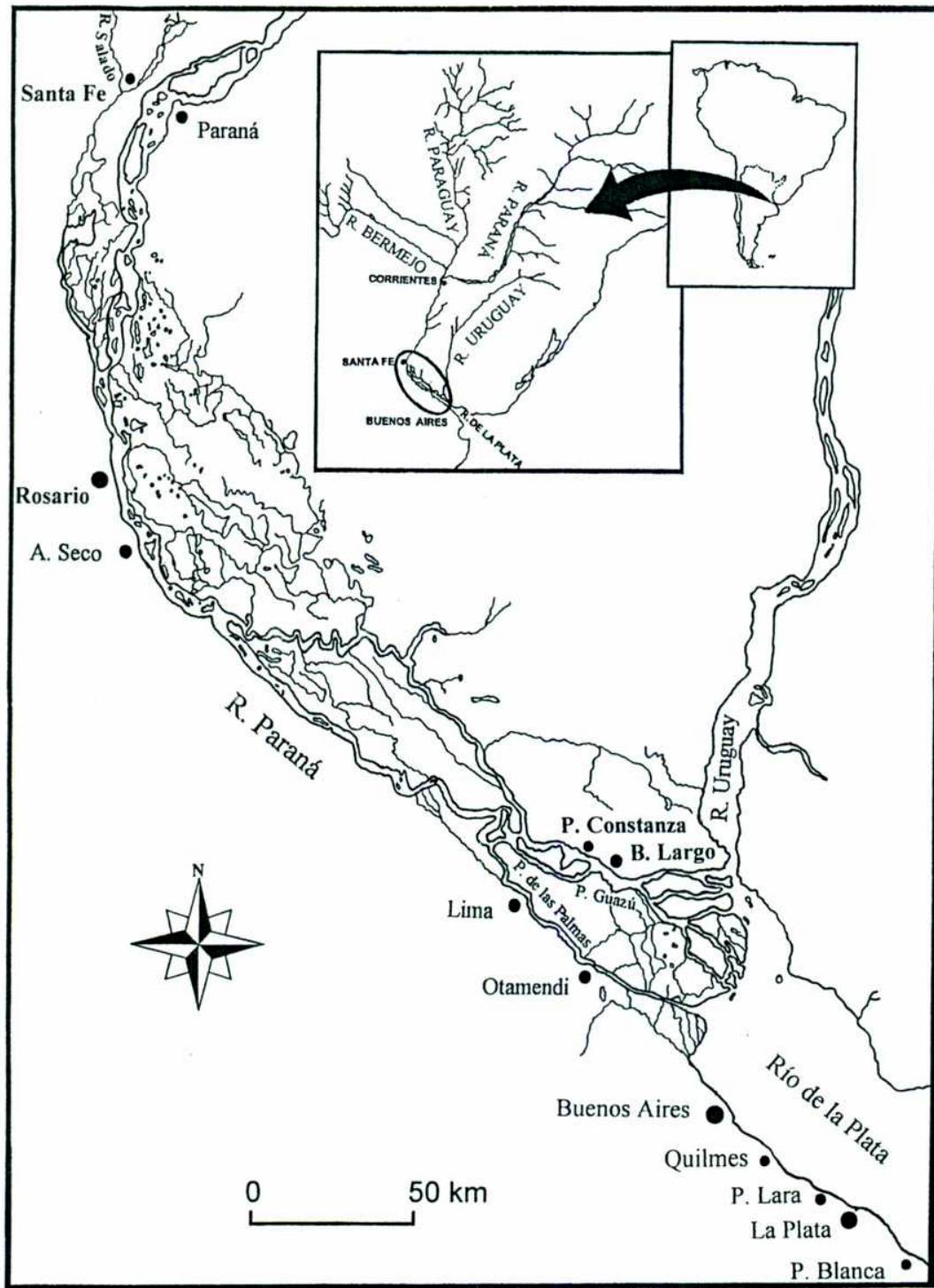


Figura 3. Relación entre el contenido de P de los sólidos suspendidos y la concentración de PRS en el Bajo Paraná.

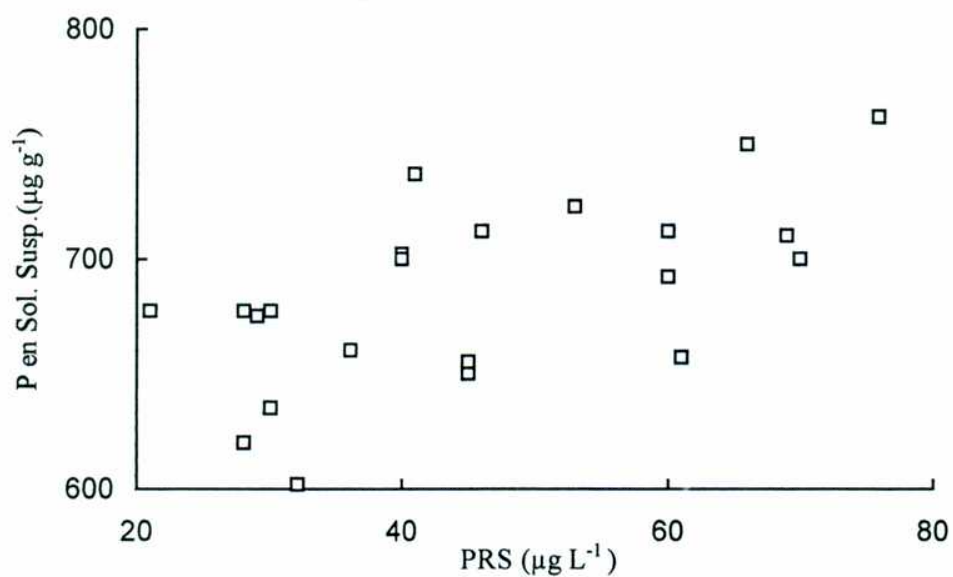


Figura 4. Variación en el fósforo adsorbido ( $\delta P_{\text{ads}}$ ) en los sólidos suspendidos ( $\mu\text{moles g}^{-1}$ ) entre Santa Fe y Otamendi en función del valor de PRS (CPE,  $\mu\text{moles L}^{-1}$ ) en el agua en Otamendi.

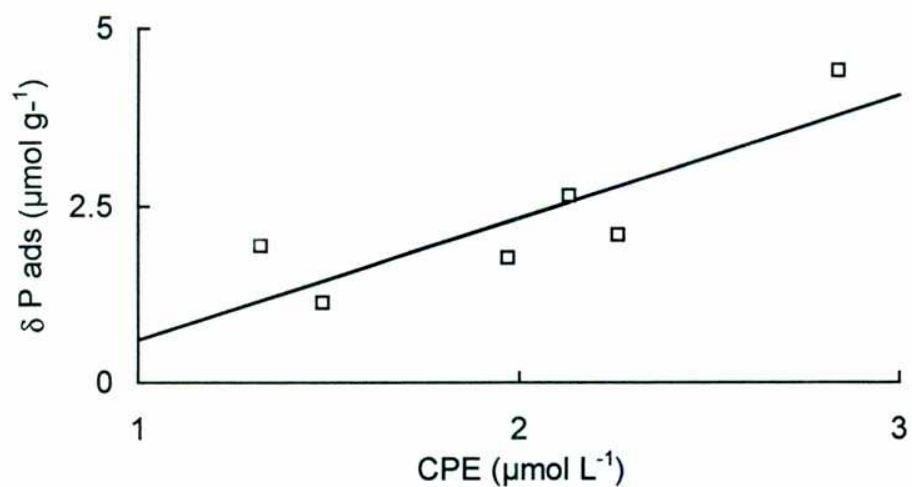
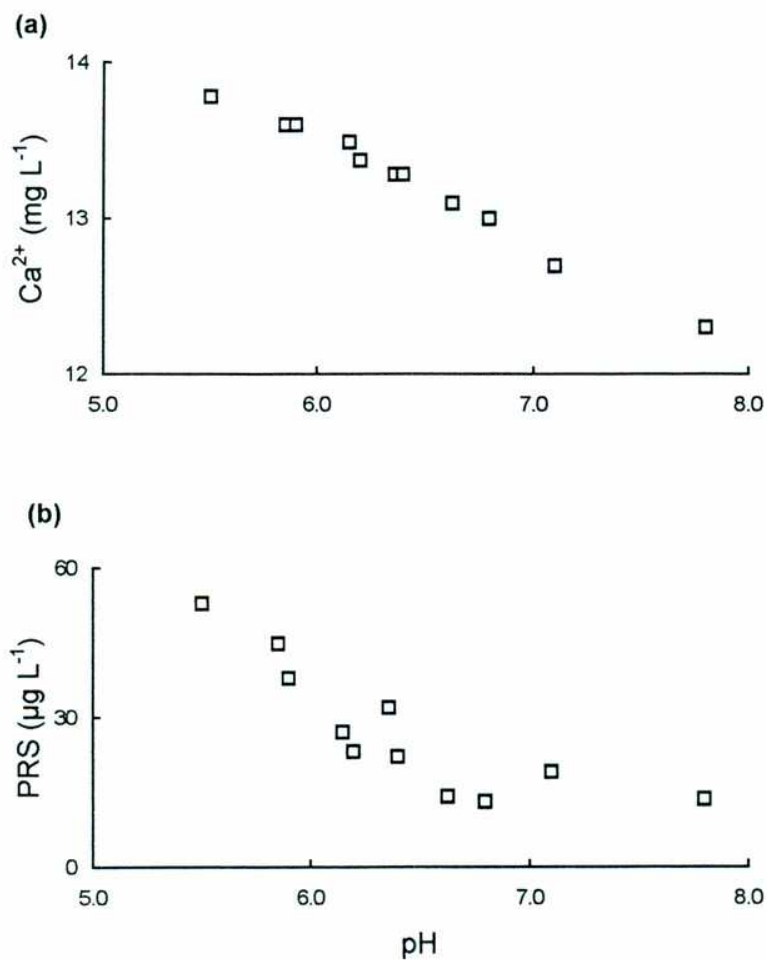




Figura 2. Ubicación de las estaciones de muestreo en el valle aluvial en P. Constanza. (A) adyacente al río; (I) interior del valle aluvial.

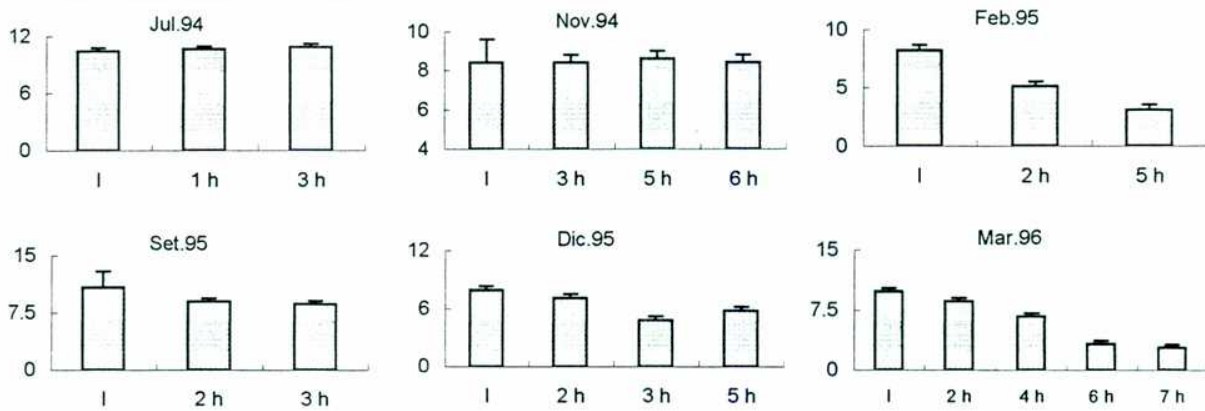


**Figura 5.** Efecto del pH sobre la liberación de  $\text{Ca}^{2+}$  (a) y PRS (b) desde sólidos suspendidos provenientes del río Bermejo, resuspendidos en agua reconstituida similar al agua del Bajo Paraná.

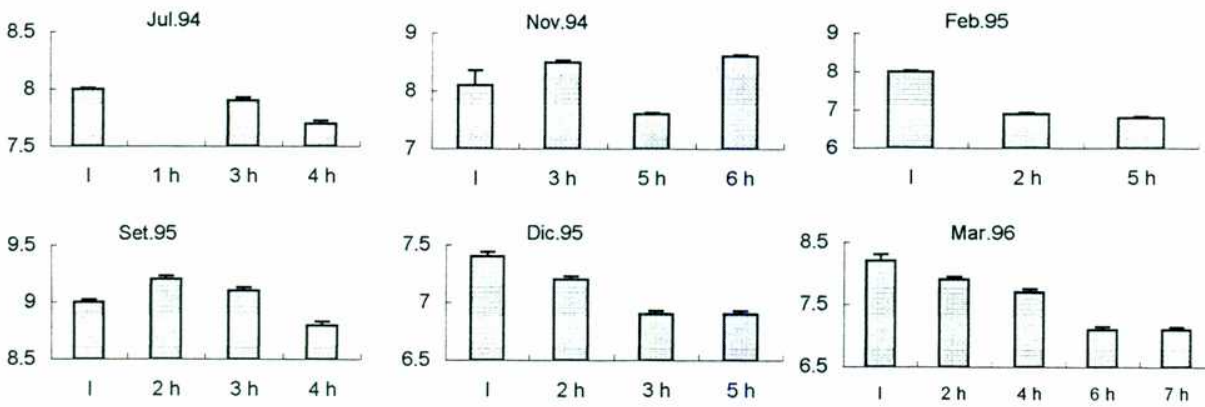


**Figura 6.** Parámetros limnológicos medidos en el agua que ingresa al juncal intermareal (I), y en los muestreos sucesivos en el agua de egreso del mismo en Punta Blanca. h: horas.

**Oxígeno disuelto ( $\text{mg L}^{-1}$ )**



**pH**



**Sólidos suspendidos ( $\text{mg L}^{-1}$ )**

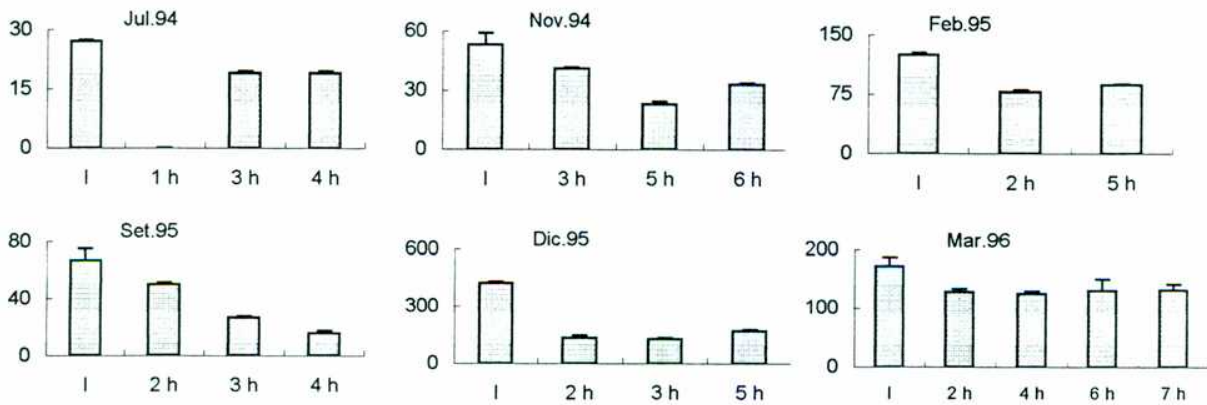
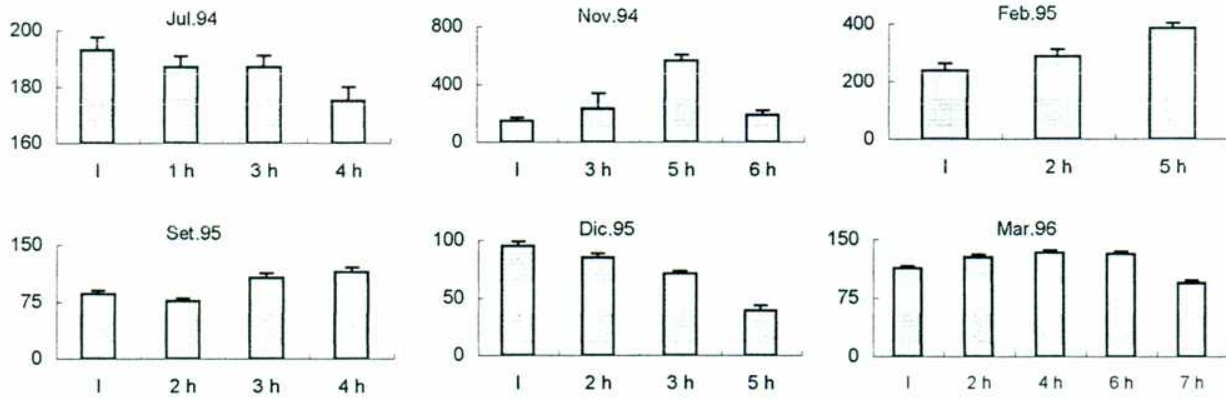
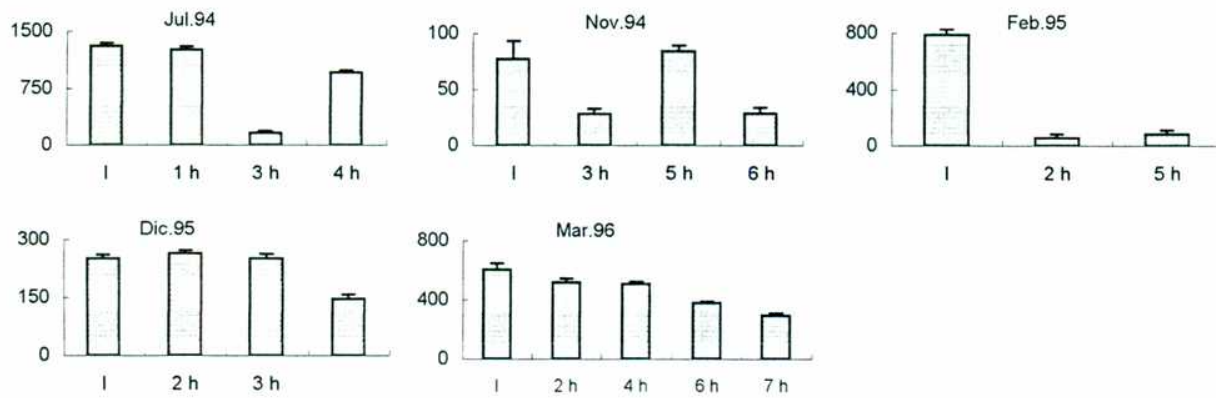


Figura 6. Continuación.

PRS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )



N- $\text{NO}_3^-$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )



N- $\text{NH}_4^+$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

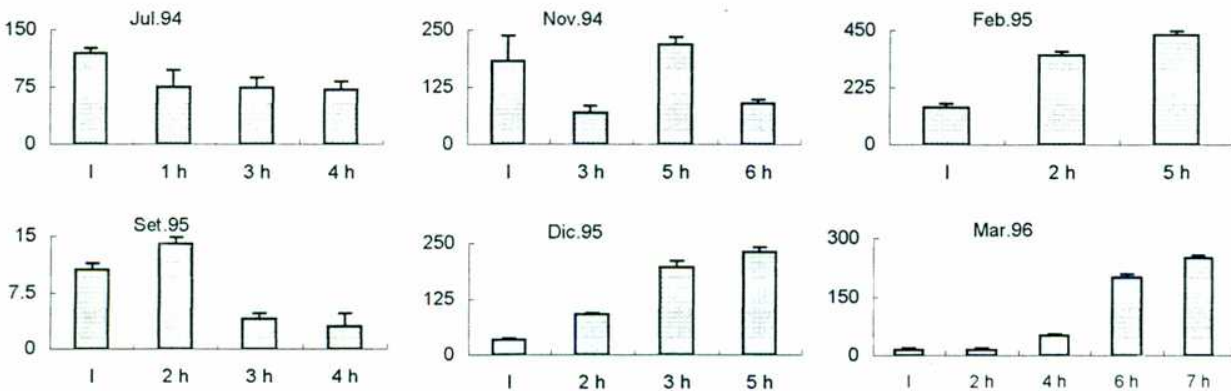
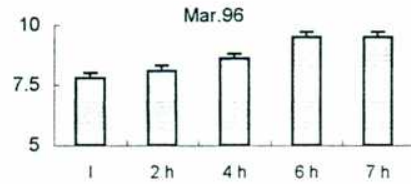
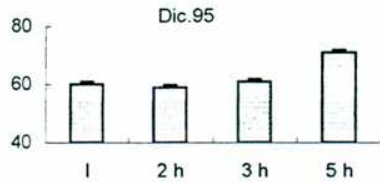
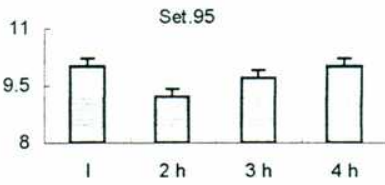
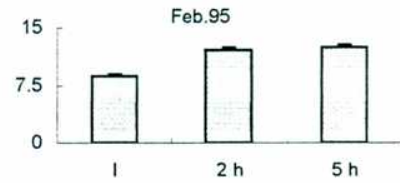
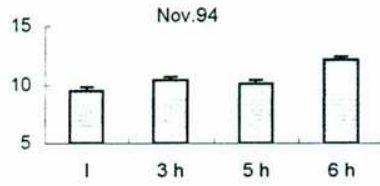
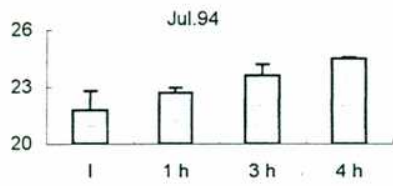
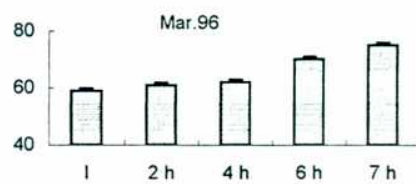
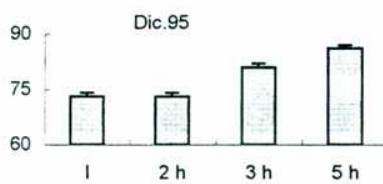
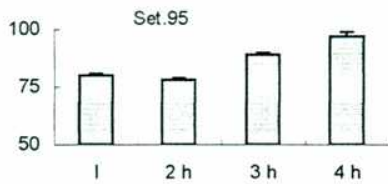
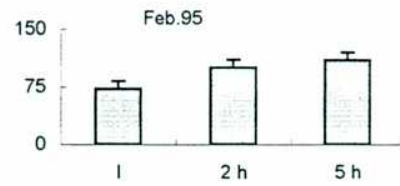
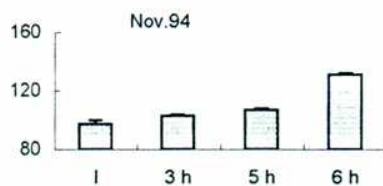
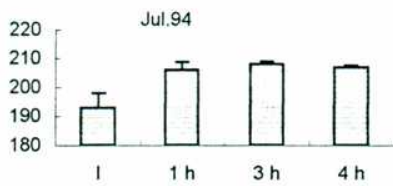


Figura 6. Continuación.

Ca<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)



HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)



**Tabla 1. Parámetros físicos y químicos medidos en el río Paraná en las ciudades de Santa Fe, Rosario, Otamendi y Brazo Largo en las fechas consignadas.**

Altura		T.	Cond.	O.D.	pH	S.S.	Secchi	PRS	PT	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	COT	COP	COD	CO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	
m		°C	µS cm <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	cm	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	µmol L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	
Santa Fe	Nov. 93	24	95	7.6	7.1	68	-	36	84	15	234	4.7	1.1	3.6	98	34.3	4.0	7.3	4.1	3.5	3.3	8.1	
	Feb. 94	28	73	7.2	7.2	237	13	30	703	33	137	4.5	1.6	2.9	120	55.8	12.0	3.5	10.0	7.5	2.1	4.8	
	Jun. 94	20	68	8.4	7.7	90	19	30	153	14	417	4.2	0.3	3.9	28	36.5	5.5	1.7	6.0	4.7	1.8	4.8	
	Set. 94	22	68	8.1	7.6	66	26	21	108	26	120	4.3	0.9	3.4	27	29.7	2.7	3.8	4.3	3.7	1.9	5.2	
	Dic. 94	30	72	7.2	6.6	82	-	32	168	21	179	5.1	1.5	3.6	274	32.6	3.9	9.0	4.6	3.7	2.0	7.1	
	Abr. 95	23	92	7.2	6.2	249	8	28	430	21	213	9.3	2.6	6.7	1187	51.6	3.5	4.0	9.2	4.6	2.6	3.0	
	Media	25	78	7.6	7.1	132	11	30	274	22	217	5.4	1.3	4.0	289	40.1	3.9	4.9	6.4	4.6	2.3	5.5	
Error est.	2	5	0.2	0.2	35	4	2	100	3	44	0.8	0.8	0.6	183	4.4	1.8	1.1	1.1	0.6	0.2	0.7		
Rosario	Nov. 93	4.6	23	168	7.4	7.0	106	17	69	176	26	6.2	1.9	4.3	153	41.9	9.2	17.2	4.9	3.5	4.1	20.2	
	Feb. 94	3.6	28	102	7.4	7.4	253	12	28	519	28	4.7	2.3	2.4	59	43.1	13.0	10.0	8.4	3.6	2.1	8.7	
	Jun. 94	3.2	18	178	8.8	7.6	85	19	60	188	26	333	4.9	0.2	4.7	14	47.6	16.0	23.7	8.6	3.7	2.7	24.9
	Set. 94	2.3	21	138	9.0	7.6	67	20	29	151	22	129	4.8	0.9	3.9	35	36.8	5.0	15.5	6.0	4.7	2.2	21.9
	Dic. 94	3.7	29	158	6.9	6.9	60	18	45	199	20	144	4.8	1.3	3.5	164	38.5	11.0	26.0	6.6	3.6	2.4	22.3
	Abr. 95	5.0	22	194	6.8	6.8	123	12	45	276	15	93	8.9	1.0	7.9	371	63.3	8.9	22.8	9.5	5.8	3.3	24.0
	Media	3.7	24	156	7.7	7.2	116	16	46	252	23	173	5.7	1.3	4.5	138	45.2	10.5	19.2	7.3	4.2	2.8	20.3
Error est.	0.4	2	13	0.4	0.1	29	1	7	56	2	34	0.7	0.8	0.8	52	3.9	1.5	2.5	0.7	0.4	0.3	2.4	
B. Largo	Nov. 93	21	142	5.6	6.8	71	21	76	154	24	107	5.7	1.4	4.3	234	39.3	6.0	13.1	9.2	3.0	3.8	16.4	
	Feb. 94	27	144	7.4	7.1	223	8	46	508	45	133	4.3	1.7	2.6	112	40.6	26.0	17.2	8.4	3.6	2.6	14.7	
	Jun. 94	17	181	9.0	7.8	66	18	60	174	23	317	4.7	0.3	4.4	33	52.3	11.0	23.3	9.5	3.7	2.7	25.1	
	Set. 94	21	142	7.5	7.7	63	24	40	161	36	190	4.0	0.7	3.3	288	38.7	6.0	16.8	6.9	4.9	2.2	21.4	
	Dic. 94	29	156	7.0	6.8	54	-	53	226	22	181	4.5	1.3	3.2	206	38.4	10.4	26.0	6.9	3.9	3.5	22.3	
	Apr. 95	21	140	5.8	6.1	102	12	45	252	31	117	8.9	1.8	7.1	1673	56.1	6.5	14.4	9.5	4.8	3.0	16.4	
	Media	23	151	7.1	7.1	97	14	53	246	30	174	5.4	1.2	4.2	424	44.2	11.0	18.5	8.4	4.0	3.0	19.4	
Error est.	2	6	0.5	0.3	26	4	5	55	4	32	0.7	0.6	0.7	252	3.2	3.1	2.1	0.5	0.3	0.2	1.7		
Otamendi	Nov. 93	23	195	6.6	7.2	43	-	88	130	19	152	4.7	0.8	3.9	111	48.2	9.6	19.7	6.5	3.5	4.1	24.8	
	Feb. 94	25	173	7.2	7.1	161	8	40	357	42	181	4.2	1.4	2.8	121	43.1	28.0	20.2	9.2	3.1	2.7	21.3	
	Jun. 94	18	234	9.0	7.9	69	17	70	212	30	333	4.4	0.2	4.2	30	63.0	38.0	28.3	10.4	3.7	3.0	30.2	
	Set. 94	21	175	8.3	7.4	54	-	41	156	34	195	7.4	0.6	6.8	68	45.3	6.0	20.2	6.9	5.0	2.4	26.1	
	Dic. 94	28	158	6.5	6.8	46	20	61	190	25	221	4.2	1.1	3.1	246	40.3	12.0	25.0	6.3	4.3	2.7	22.3	
	Abr. 95	21	154	5.6	6.3	111	12	66	309	24	92	9.8	2.0	7.8	1192	63.4	7.5	14.7	10.4	4.8	3.6	20.1	
	Media	23	182	7.2	7.1	81	10	61	226	29	196	5.8	1.0	4.8	295	50.6	16.9	21.4	8.3	4.1	3.1	24.1	
Error est.	1	12	0.5	0.2	19	3	7	36	3	33	0.9	0.6	0.8	182	4.1	5.3	1.9	0.8	0.3	0.3	0.3	1.5	

**Tabla 2.** Altura hidrométrica del río Paraná en Rosario, caudales en Santa Fe, y disminución en el contenido de sólidos suspendidos en el tramo del río estudiado en las fechas consignadas.

Fecha	Altura hidrométrica (m)	Caudal (m <sup>3</sup> seg <sup>-1</sup> )	Disminución de sól. sup. (ton día <sup>-1</sup> )
Noviembre 1993	4.6	20295	110590
Febrero 1993	3.6	16876	133920
Junio 1994	3.2	15467	31968
Septiembre 1994	2.3	12000	13824
Diciembre 1994	3.7	17344	53568
Abril 1995	5.0	21800	276480

**Tabla 3.** Contenido de C, N y P en los sólidos suspendidos del río Paraná en Santa Fe, Rosario, Brazo Largo y Otamendi en las fechas consignadas.

LUGAR	FECHA	C (%)	N (%)	P ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Santa Fe	Nov. 93	1.43	0.15	660
	Feb. 94	0.66	0.08	677
	Jun. 94	1.01	0.12	635
	Set. 94	1.04	0.11	677
	Dic. 94	1.04	0.13	602
	Abr. 95	0.68	0.08	620
	Media	0.98	0.11	645
	Error est.	0.12	0.01	13
Rosario	Nov. 93	1.67	0.15	710
	Feb. 94	0.64	0.08	677
	Jun. 94	1.28	0.10	692
	Set. 94	1.01	0.11	675
	Dic. 94	1.18	0.15	650
	Media	1.16	0.12	681
	Error est.	0.17	0.01	10
	B. Largo	Nov. 93	1.70	0.16
Feb. 94		0.75	0.09	712
Jun. 94		1.18	0.11	712
Set. 94		1.18	0.13	702
Dic. 94		1.43	0.18	723
Abr. 95		0.81	0.10	655
Media		1.18	0.13	711
Error est.		0.15	0.01	14
Otamendi	Nov. 93	1.90	0.19	797
	Feb. 94	0.65	0.08	700
	Jun. 94	1.06	0.10	700
	Set. 94	1.15	0.12	737
	Dic. 94	1.36	0.16	657
	Abr. 95	1.01	0.12	750
	Media	1.19	0.13	724
	Error est.	0.17	0.02	20



**Tabla 4.** Composición física y química del agua del valle aluvial y del río Paraná en P. Constanza. Los valores separados por barras indican datos de superficie y de fondo.

	T	O.D.	pH	Cond.	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PRS	CO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	
	°C	mg L <sup>-1</sup>		µS cm <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µmol L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	
<b>Adyacente al río</b>																
Ago. 93	-	-	6.0	164	35	98	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8 Set. 93	-	5.1	-	-	40	4	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14 Set. 93	-	-	6.8	166	9	34	29	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28 Set. 93	12.0	3.7	6.5	199	-	13	312	1098	78.7	2.3	18.4	-	-	4.1	18.6	
Oct. 93	18/16	1.4/0.4	6.4	135	10	6	114	1175	73.6	4.2	12.0	-	-	2.8	14.5	
Dic. 93	25/21	0.6	6.5	193	30	10	300	830	71.0	4.5	18.4	9.0	4.5	2.5	20.2	
Abr. 94	-	-	-	-	9	7	71	-	-	-	-	-	-	-	-	-
May. 94	16.0	0.9	6.3	-	14	16	41	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jul. 94	7/7	3.0/2.4	6.0	-	9	9	27	2327	47.1	7.2	16.0	8.1	3.9	2.6	16.9	
Oct. 94	15.0	0.6	6.4	145	14	4	303	867	52.4	8.0	14.2	10.8	4.1	3.8	17.2	
Dic. 94	23.0	2.0	5.5	282	181	26	42	2578	22.9	-	15.0	6.4	9.9	1.2	25.0	
Feb. 95	22.5	0.4	6.1	112	59	18	108	1925	66.0	7.2	-	7.9	6.0	2.2	14.0	
Media	16.8	1.9	6.3	175	44	26	122	1543	58.8	5.6	15.7	8.4	5.7	2.7	18.1	
Error est.	2.0	0.5	0.1	16	15	6	37	273	7.4	0.9	1.0	0.7	1.1	0.4	1.4	
<b>Interior del valle</b>																
Ago. 93	-	-	5.8	110	49	18	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8 Set. 93	16.0	4.6	6.1	-	75	9	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14 Set. 93	16.0	-	6.5	142	21	108	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28 Set. 93	13.0	0.7	6.0	132	-	3	104	2138	49.5	2.5	10.3	-	-	0.7	13.9	
Oct. 93	18/15	2.2/0.2	6.3	136	23	3	167	943	47.0	3.5	13.0	-	-	3.3	15.1	
Dic. 93	-	-	-	-	-	7	84	-	53.3	3.7	15.0	7.7	3.8	2.9	17.5	
Abr. 94	-	-	-	-	61	3	61	-	-	-	-	-	-	-	-	-
May. 94	17.0	1.2	5.7	-	10	17	37	-	-	-	-	6.7	3.0	-	-	
Jul. 94	7.5	4.2/3.8	6.2	-	4	7	19	930	30.2	8.1	31.0	6.7	3.0	2.2	23.6	
Oct. 94	13.0	1.7	5.8	143	6	4	72	3235	47.2	6.0	20.4	7.3	4.3	1.2	25.1	
Dic. 94	17.5	0.8	5.7	126	86	0	144	1702	21.5	15.0	-	4.1	3.8	1.2	22.6	
Feb. 95	18.1	1.1/1.0	6.0	143	45	0	88	1624	41.3	17.0	-	6.9	6.4	4.5	21.2	
Media	15.0	1.9	6.0	133	38	16	70	1762	41.4	8.0	17.9	6.6	4.1	2.3	19.8	
Error est.	1.1	0.5	0.1	5	9	10	15	351	4.3	2.2	3.7	0.5	0.5	0.5	1.7	
<b>Río Paraná Guazú</b>																
Ago. 93	-	-	7.3	143	22	173	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8 Set. 93	-	-	7.1	-	97	184	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14 Set. 93	-	-	7.5	147	28	289	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28 Set. 93	-	-	7.5	144	-	202	47	-	38.1	5.6	14.0	-	-	2.1	15.8	
Oct. 93	-	-	7.5	139	49	239	53	-	36.8	6.8	12.7	-	-	2.8	15.5	
Dic. 93	25.0	5.6	7.1	-	32	150	64	121	43.1	7.5	17.7	8.2	-	3.5	19.8	
May. 94	19.0	-	6.9	-	35	245	33	-	-	-	-	-	-	-	-	
Jul. 94	14.0	9.1	7.7	-	17	146	29	36	42.5	10.2	12.6	8.7	3.5	2.3	15.5	
Oct. 94	20.0	8.3	7.7	140	19	131	38	30	40.0	9.3	16.7	6.9	4.4	2.4	20.4	
Dic. 94	25.0	7.1	6.9	107	26	284	63	133	29.7	13.0	14.0	5.7	3.7	-	-	
Feb. 95	26.8	6.0	6.6	98	16	126	44	422	44.1	6.3	10.7	8.0	4.8	2.4	10.4	
Media	21.6	7.2	7.3	131	34	197	39	149	39.2	8.4	14.0	7.5	4.1	2.6	16.2	
Error est.	2.0	0.7	0.1	8	8	18	5	160	1.9	1.0	0.9	0.5	0.3	0.2	1.5	

**Tabla 5.** Cambios observados en las experiencias de clausura en P. Constanza luego de reemplazar el agua del valle aluvial con agua del río Paraná. Los valores separados por barras indican datos de superficie y de fondo.

	T	pH	O.D.	Cond.	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PRS	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Dep. N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Prof.
	°C		mg L <sup>-1</sup>	μS cm <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	cm
Dic. 93	Valle 8hs	22	6.4	0.6	166	30	10	300	4.6	
	Valle 13hs	24/20	6.4	1.8/0.3	173	25	15	95	5.1	
	Valle 17hs	25/21	6.0	0.9/0.2	192	34	12	92	4.9	
	Claus. 8 hs	22	6.6	6.0	172	40	147	44	7.6	78
	Claus. 13hs	24/20	6.1	2.8/2.1	173	30	92	33	6.8	20
	Claus. 17hs	25/21	6.1	2.2/0.5	-	38	20	55	6.0	
Jul. 94	Valle 13hs	7	6.0	3.0/2.4		9	9	27	7.2	
	Claus. 16hs	12	7.1	9.6/9.0		21	138	45	10.1	58
	Claus. 19hs	10	6.7	6.0		16	98	32	9.7	18
Oct. 94	Valle 12hs	15	6.4	0.6	145	14	4	303	8.0	
	Valle 19hs	16	6.2	0.7	-	20	3	308	7.5	
	Claus. 12hs	20	6.5	8.0	140	24	160	35	9.0	84
	Claus. 16hs	20/18	6.0	3.0	-	12	64	30	9.0	14
	Claus. 19hs	18	5.9	2.0		13	29	38	9.0	
Dic. 94	Valle 16hs	23	5.5	2.0	282	181	26	42	44.0	
	Claus. 12hs	26	6.6	7.6	115	86	240	62	13.0	50
	Claus. 16hs	29	6.4	7.8	117	64	187	45	15.0	
	Claus. 20hs	25	6.1	5.8	116	70	162	47	16.0	0-2
Feb. 95	Valle 12hs	23	6.1	0.4	112	59	18	108	7.2	
	Claus.1 13hs	26	6.8	6.8	100	35	76	62	6.7	86
	Claus.1 17hs	24/22	6.4	2.6/2.4	102	16	12	47	6.1	15
	Claus.2 13hs	26	6.7	6.6	97	16	68	47	6.1	87
	Claus.2 17hs	23	6.5	6.2/6.0	91	13	25	33	5.8	15

**Tabla 6.** Temperatura, conductividad, volumen intercambiado de agua y balance de masa de los principales componentes físicos y químicos medidos durante ciclos de marea en el juncal en P. Blanca en cada fecha consignada (↓ retención; ↑ liberación).

Fecha	T °C	Cond μS cm <sup>-1</sup>	Vol. int. m <sup>3</sup>	O.D. mg m <sup>-2</sup>	Sol. susp. g m <sup>-2</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg m <sup>-2</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg m <sup>-2</sup>	PRS mg m <sup>-2</sup>	Ca <sup>2+</sup> mg m <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg m <sup>-2</sup>
Jul. 94	14	703	51450	0	↓ 2.4	↓ 13.6	↓ 58	↓ 9.3	↑ 802	↑ 2420
Nov.94	22	459	109000	0	↓ 11.8	↓ 11.5	↓ 18	↑ 106.6	↑ 763	↑ 8300
Feb. 95	28	296	26754	↓ 408	↓ 5.8	↑ 27.7	↓ 94	↑ 10.7	↑ 437	↑ 4620
Set. 95	22	327	45276	↓ 292	↓ 6.5	↓ 0.4	-	↑ 2.4	0	↑ 1460
Dic. 95	24	5100	94668	↓ 777	↓ 119	↑ 54.6	↓ 4	↓ 10.6	↑ 1460	↑ 2900
Mar.96	29	606	109074	↓ 2200	↓ 20.6	↑ 55.0	↓ 134	↑ 2.9	↑ 447	↑ 2380

## PRODUCCION PRIMARIA DE MACROFITAS Y TASAS DE ACRECION EN EL VALLE ALUVIAL

Los humedales son ambientes de elevada producción primaria (Junk, 1970). La cuantificación del crecimiento de las macrófitas en estos sistemas es un tema fundamental para la comprensión de su funcionamiento. La biomasa vegetal es en gran parte descompuesta *in situ* y acumulada en los sedimentos, generando las condiciones de anoxia y acidez descritas en el capítulo anterior que caracterizan a estos sistemas. La producción vegetal contribuye además con un importante aporte orgánico a la tasa de acreción vertical.

### OBJETIVOS

- Evaluar la producción primaria de las macrófitas del valle aluvial.
- Estudiar las características principales de los sedimentos y las tasas de acreción del valle aluvial.

### MATERIALES Y METODOS

#### **Biomasa y producción primaria de macrófitas.**

Se estimó la biomasa aérea de macrófitas en ambos sitios de muestreo del valle aluvial en P. Constanza en los momentos de máximo y mínimo desarrollo durante los períodos 91-92, 93-94, 94-95 y 95-96. En cada lugar se trazó una transecta perpendicular al río, y se tomaron muestras

a intervalos regulares de un metro hacia ambos costados de la transecta. La biomasa vegetal fue estimada cosechando muestras circulares de 30 cm de diámetro (Valiela *et al*, 1975), cortando los tallos al nivel del suelo. Se realizó un muestreo preliminar en el cual se tomaron 20 muestras en cada sitio. Sobre la base de este muestreo se determinó el número de muestras (15), según el criterio de Milner y Hughes (1970). En todos los muestreos el material fue separado por especie y clasificado en biomasa verde y seca en pie.

Se realizó una regresión lineal simple (modelo II) del peso seco en función del largo de los tallos de *C. giganteus* para cada sitio de muestreo con ejemplares cosechados al azar a lo largo del periodo 1991-1992. Se colectaron 110 tallos verdes en el sitio cercano al río y 100 en el alejado del mismo. Se compararon las pendientes de las líneas de regresión calculadas para cada sitio y las medias de la variable dependiente mediante un análisis de covarianza (Sokal y Rohlf, 1979). Con 170 tallos verdes de *S. californicus* se calculó asimismo una regresión lineal simple (modelo II) del peso seco en función del largo. Se utilizó el programa SYSTAT(1990) para los cálculos estadísticos.

En todos los muestreos se midió el largo de los tallos verdes de *C. giganteus* y *S. californicus* y su peso seco fue estimado mediante la correlación correspondiente a cada especie. El material seco en pie fue secado en estufa a 60°C hasta peso seco constante y pesado. El material verde y el seco en pie de *Z. bonariensis* fue secado en estufa a 60°C hasta peso seco constante y pesado.

Se determinó el contenido de C, N y P en los tallos verdes de *C. giganteus* en cada fecha de muestreo mediante la metodología anteriormente descrita para sólidos suspendidos. Los tallos fueron secados en estufa a 60°C hasta peso seco constante y molidos con un molinillo eléctrico previo al análisis.

La biomasa subterránea de macrófitas fue medida en Marzo de 1996 en la estación de muestreo cercana al río, en P. Constanza. Se extrajo una muestra circular de 15 cm de diámetro y 60 cm de profundidad mediante la utilización de un cilindro de aluminio con el borde inferior aserrado. El "core" obtenido fue segmentado en intervalos de 2 cm. Los rizomas y raíces fueron cuidadosamente separados del material restante lavándolos con agua corriente sobre un tamiz de malla de 1 mm. La biomasa vegetal de cada estrato fue secada a 60°C hasta peso seco constante y pesada.

Utilizando la misma metodología se evaluó la biomasa vegetal aérea en el juncal presente en P. Blanca. Los muestreos se realizaron durante los periodos de crecimiento 1993-1994 y 1995-1996 en los momentos de mínimo y máximo desarrollo (Septiembre y Mayo, respectivamente). En Marzo de 1997 se midió la biomasa subterránea de las macrófitas. Se determinó el contenido de C, N y P en los tallos verdes de *S. Californicus* en cada fecha de muestreo.

La biomasa vegetal fue comparada entre los sitios y fechas de muestreo mediante ANOVA de dos factores. Se realizaron contrastes de Tukey para comparar los sitios y las fechas entre sí. Se comprobaron los supuestos de normalidad (Lilliefors) y homogeneidad de varianzas (Bartlett) previa a la realización de los análisis. Se utilizó el programa SYSTAT (1990) para los cálculos estadísticos.

Con el objeto de comparar el crecimiento de las macrófitas por un método alternativo al de la cosecha se procedió al marcado de tallos de las macrófitas dominantes. Se utilizó un monofilamento de nylon mediante el cual se fijó una etiqueta plástica identificatoria a cada tallo para facilitar su seguimiento en forma individual. En ningún caso se observó evidencia alguna de deterioro de las macrófitas debido a este procedimiento.

En ambos sitios de muestreo del valle aluvial en P. Constanza se marcaron diez tallos jóvenes de *C. giganteus* en el período de crecimiento 91-92. Los tallos fueron elegidos al azar y su evolución en altura fue registrada en forma individual en tres oportunidades desde Diciembre de 1991 hasta Abril de 1992. La comparación del crecimiento de los tallos entre ambos sitios fue realizada mediante un diseño de medidas repetidas. Se comprobó el supuesto de igualdad de matrices de varianzas y covarianzas entre los grupos mediante una prueba de Bartlett generalizada. Se utilizó el programa estadístico SYSTAT (1990) para la realización del análisis.

En el período de crecimiento 95-96 se marcaron 50 tallos jóvenes de *S. californicus* en el sitio cercano al río en el valle aluvial en P. Constanza y en el juncal en P. Blanca, de manera de comparar el crecimiento de las macrófitas entre ambos ambientes. Los ejemplares fueron elegidos al azar al principio de la época de crecimiento (Septiembre de 1995). Se midió su altura en Diciembre de 1995, Marzo y Junio de 1996. En cada fecha de muestreo se midió la totalidad de los tallos marcados que permanecían en pie. La altura media de las plantas fue comparada entre los sitios en cada fecha mediante ANOVA de un factor. En cada muestreo se cosecharon en el valle aluvial y en la costa del río Paraná Guazú en P. Constanza, y en el juncal en P. Blanca 10 ejemplares completos. El material fue separado en inflorescencia, tallo y rizoma, y secado en estufa a 60°C hasta peso seco constante. Se midió el largo de los tallos cosechados y el peso seco de los mismos y de las inflorescencias. Se determinó en cada sección de la planta el contenido de C, N y P mediante la metodología anteriormente descripta.

#### **Los sedimentos del valle aluvial.**

Se tomaron muestras de sedimentos de fondo en la estación adyacente al río en el valle aluvial en P. Constanza y en el interior del juncal en P. Blanca con un tubo cilíndrico de acrílico de 4 cm de diámetro y 130 cm de longitud. Los “core” obtenidos fueron segmentados en

estratos de 1 cm de profundidad, secados en estufa a 60°C hasta peso seco constante y molidos en mortero. En cada estrato se determinó el contenido de C, N y P con la metodología empleada para sólidos suspendidos. Posteriormente los estratos del “core” obtenido en P. Constanza fueron reunidos de a dos cm para determinar su cronología a través de la actividad de  $^{137}\text{Cs}$  según el método propuesto por Delaune *et al.* (1978). La actividad del  $^{137}\text{Cs}$  fue determinada con un detector de Ge-Si en el Centro de Humedales de la Universidad Duke, USA. Los fundamentos de esta técnica se basan en que el  $^{137}\text{Cs}$  no se hallaba naturalmente en la corteza terrestre, ya que es un elemento de vida media relativamente corta (30.2 años). Debido a la actividad nuclear desarrollada en décadas anteriores, se registró un aumento general de este elemento en la atmósfera y depósitos sedimentarios recientes. El máximo de actividad en la precipitación en Buenos Aires se observó en el año 1964-1965 (ENREN, 1994). Las tasas de acreción vertical en el valle aluvial fueron calculadas en forma directa a partir de la profundidad en que se registró el máximo de actividad de  $^{137}\text{Cs}$ .

## RESULTADOS

### **Biomasa y producción primaria de macrófitas.**

En la Tabla 7 se hallan resumidas las variaciones estacionales en la biomasa verde de las macrófitas en las dos estaciones de muestreo del valle aluvial en P. Constanza y en P. Blanca a lo largo del período de estudio. En P. Constanza se observaron diferencias significativas entre ambos sitios de muestreo en Marzo de 1992 ( $p < 0.05$ ), sin volver a observarse diferencias entre ambos sitios en los muestreos posteriores. En la estación cercana al río se observó una disminución significativa en la biomasa máxima, con un



mínimo en el período 93-94 cercano a la mitad del valor registrado en el 91-92 y con un posterior aumento en los períodos 94-95 y 95-96, sin diferencias significativas entre ambas fechas. La biomasa seca en pie al final de la época de crecimiento fue superior en el período 91-92, con una progresiva disminución significativa ( $p < 0.05$ ) desde este muestreo hasta un valor aproximadamente 6 veces inferior en el período 95-96 (Tabla 8). La biomasa seca en pie en invierno disminuyó significativamente ( $p < 0.05$ ) al comparar el período 91-92 con el 93-94 en el sitio cercano al río, y se mantuvo constante en el del interior del valle. En los períodos siguientes se observó un nuevo aumento cercano a los valores iniciales cerca del río y levemente superiores en el interior del valle. Estas variaciones en la biomasa verde y seca en pie fueron coincidentes con cambios ocurridos en el patrón de inundación del valle aluvial debido a la construcción de canales. Promediando el período de estudio, se modificó el régimen de inundación del humedal, provocando que en reiteradas oportunidades el agua se hallara por debajo de la superficie de los sedimentos. Con el objeto de utilizar el albardón del río para actividades recreativas y pesqueras, se construyeron caminos perpendiculares al río que se unían al albardón. Para construir estos caminos en forma elevada, se tomaron sedimentos a ambos lados de los mismos, resultando en la formación de profundos canales comunicados con el río. El efecto neto de estos canales fue el drenaje del valle aluvial, debido a que el agua que anteriormente quedaba retenida por el albardón en el interior del valle, volvía rápidamente al río durante los períodos de aguas bajas. En el período 91-92 el humedal se encontraba permanentemente cubierto por 20 a 30 cm de agua. Desde 1993 el nivel del agua se observó por debajo de la superficie de los sedimentos en 30 % de los muestreos. En ambos sitios en P. Constanza el contenido de P en el tejido vegetal fue aparentemente mayor a partir de 1993. En 1992 el contenido de N y P en *C. giganteus* al final de la época de crecimiento fue 34 y 71 % mayor cerca del río que en el interior del valle, y un 46 y 75 % en el período 93-

94, mientras que la diferencia disminuyó a menos del 10 % en los períodos 94-95 y 95-96. La altura hidrométrica del río fue aproximadamente 1 m superior desde Diciembre a Abril de los años 94-95 que en el mismo período de los años 95-96, mientras que las diferencias en biomasa total y contenido de nutrientes en el tejido vegetal no difirieron entre ambos períodos. La concentración de nutrientes en el agua del río no difirió entre los períodos estudiados. La biomasa subterránea fue de 11 kg m<sup>-2</sup>, 4 a 5 veces superior que la biomasa aérea al final de la época de crecimiento. Su distribución en profundidad presentó un máximo bien definido a 5-6 cm de profundidad (Fig. 7a). El estrato superficial del humedal se halla compuesta en su mayor parte de rizomas, raíces y restos de tallos en diferentes estados de descomposición .

El mejor ajuste de los datos del peso de los tallos de *C. giganteus* en función del largo para ambos sitios de muestreo del valle aluvial en P. Constanza cosechados en el período de crecimiento 91-92 correspondió a una función potencial. Las pendientes de ambas ecuaciones y los pesos medios ajustados de los tallos no difirieron significativamente entre ambos grupos ( $p < 0.05$ ), por lo cual se estimó una ecuación de regresión común de la forma:

$$\text{Peso (g)} = 0.0013 \text{ Largo (cm)}^{1.72} \quad (r = 0.906, p < 0.05)$$

En la Figura 8 se observa la altura media de los tallos de *C. giganteus* marcados en el período 91-92 en ambas estaciones de muestreo en P. Constanza. La tasa de crecimiento de los tallos de esta especie fue significativamente mayor cerca del río que en el interior del valle ( $p < 0.01$ ).

La biomasa verde máxima cosechada en P. Blanca fue significativamente menor que la registrada en la estación cercana al río en P. Constanza ( $p < 0.05$ ), pero no difirió

significativamente de la registrada en el interior del valle aluvial en el mismo sitio (Tabla 7). La biomasa seca en pie fue significativamente menor en P. Blanca que en ambos sitios de muestreo en P. Constanza ( $p < 0.05$ ), a excepción de Abril de 1996 (Tabla 8). La biomasa subterránea de las macrófitas en este sitio en Marzo de 1997 fue de  $1937 \pm 230 \text{ g m}^{-2}$ , valor similar al registrado para la biomasa aérea al final de la época de crecimiento en los años anteriores, y significativamente inferior al observado en P. Constanza. La proporción biomasa aérea/biomasa subterránea de aproximadamente 1 contrasta notoriamente con la proporción observada en P. Constanza (4-5). En la Figura 7b se observa la distribución en profundidad de los rizomas. Los mismos no sobrepasaron los 20 cm de profundidad, nivel en el cual el sustrato se torna arenoso y compacto. Los valores máximos de biomasa subterránea se registraron a los 12-14 cm de profundidad, en un material poco consistente.

El crecimiento de los ejemplares de *S. californicus* marcados en el período 95-96 fue superior en P. Constanza que en P. Blanca. La altura de los tallos aumentó desde Septiembre a Diciembre de 1995 de  $46 \pm 14 \text{ cm}$  a  $217 \pm 26 \text{ cm}$  en P. Constanza, y de  $53 \pm 30$  a  $179 \pm 19$  en P. Blanca, no difiriendo la altura de los tallos al inicio de la experiencia, y sí en el muestreo de Diciembre ( $p < 0.01$ ). En Diciembre de 1995, 12 % de las plantas desarrollaron inflorescencia en B. Largo, mientras que el 59 % de las mismas lo hicieron en P. Blanca. En B. Largo el 70 % del peso de las inflorescencias correspondía a estructuras accesorias, y el 30 % restante a las semillas. En cambio en P. Blanca el 48 % del peso de las inflorescencias correspondía a las semillas. Asimismo el peso medio de las semillas fue levemente superior en P. Blanca que en B. Largo ( $0.83 \pm 0.31 \text{ mg}$  contra  $0.66 \pm 0.19 \text{ mg}$ ), aunque estas diferencias no resultaron significativas. En Marzo de 1996 la altura media de los tallos marcados en B. Largo fue de  $221 \pm 31 \text{ cm}$ , observándose en la totalidad de los mismos la parte superior seca, representando en promedio el 60 % de la longitud total. En

esta fecha ya no se encontraron los tallos marcados en P. Blanca. Se observó en ambos sitios de muestreo una clase más joven de tallos de altura uniforme.

El contenido de N y P de los tallos de *S. Californicus* marcados en el período 95-96 en el sitio de muestreo del valle aluvial adyacente al río en P. Constanza, en la costa del Paraná Guazú en el mismo sitio y en P. Blanca disminuyó a medida que transcurría la época de crecimiento (Fig. 9) (Nótese que se incluye un nuevo sitio de muestreo no consignado anteriormente, ubicado en la orilla misma del río Paraná Guazú). El contenido de ambos elementos presentó una tendencia opuesta a la de la biomasa, con valores máximos al inicio del crecimiento, a fines del invierno-principio de la primavera, disminuyendo hacia el mes de Marzo, en coincidencia con el máximo de biomasa, y llegando a valores mínimos en Junio relacionados con la senescencia de la partes aéreas de las macrófitas. El porcentaje de P en los tallos fue similar en los tres sitios de muestreo, no así el de N, el cual fue mayor a orillas del río Paraná Guazú en P. Constanza que en la estación de muestreo del humedal adyacente al río en el mismo sitio y que en P. Blanca. El contenido de N en las inflorescencias aumentó levemente en función del tiempo en P. Blanca, no presentando diferencias significativas en el valle en P. Constanza y en la costa del río Paraná Guazú, sitio en el cual el contenido fue mayor. El contenido de P en las inflorescencias disminuyó en los tres sitios de muestreo desde un valor máximo observado en Diciembre. En el valle en P. Constanza el contenido de N en el río como presentó un comportamiento inverso al de la biomasa aérea, con una disminución hasta aproximadamente la mitad de su valor inicial en Abril (máximo de biomasa aérea), y un paulatino aumento a sus niveles originales al ocurrir la senescencia de los tallos. En P. Blanca el comportamiento fue similar, pero el contenido de N se mantuvo constante desde el inicio del crecimiento de los tallos hasta el máximo de biomasa aérea, para luego aumentar al aproximarse el invierno. El contenido de P en los

rizomas en el humedal en P. Constanza y en P. Blanca tuvo un patrón similar al del N, pero menos marcado. Su contenido fue mayor en P. Blanca que en P. Constanza. En la costa del río P. Guazú solo se tomaron muestras de rizoma en invierno de 1996, por lo cual no se pudo apreciar la evolución de los nutrientes en el tiempo, pero se constató que su concentración fue significativamente mayor (aproximadamente 6-7 veces para N y 1.5-2.5 veces para P) que en los demás sitios de muestreo. El contenido de C en las diferentes partes de las macrófitas se mantuvo constante en el tiempo, sin diferencias significativas entre los tres sitios de muestreo. Su contenido en las inflorescencias ( $46 \pm 1 \%$ ) fue significativamente superior al observado en rizoma y tallo ( $41 \pm 1 \%$ ).

#### **Los sedimentos del valle aluvial.**

Los sedimentos del valle aluvial en P. Constanza se hallaban cubiertos por una mezcla de un espesor importante de restos orgánicos de origen vegetal y material sedimentario del río, cambiando gradualmente con la profundidad hacia un sedimento más homogéneo con una fracción mineral de mayor importancia. La textura superficial de los sedimentos estaba dominada por la fracción arcillosa (40 %), seguida por limo (36 %) y arena (24 %), reposando sobre un substrato arcilloso. En P. Blanca la textura de los sedimentos superficiales mostró una mayor proporción de la fracción limosa (arcilla: 30 %, limo: 45 %, arena: 25 %). A diferencia de P. Constanza, la capa superficial de los sedimentos en P. Blanca no contenía material orgánico vegetal en descomposición. El pH de los sedimentos osciló entre 6 y 6.2 en P. Constanza, y entre 6.2 y 6.6 en P. Blanca a lo largo del período de estudio.

En la Figura 10 se observa el contenido de C, N y P en profundidad en los sedimentos de la estación adyacente al río en P. Constanza y de P. Blanca. En P. Constanza el

contenido de P en los estratos superficiales fue similar al presente en los sólidos suspendidos del río, el de los siguientes 2 cm fue más elevado, con una gran disminución en función de la profundidad. El contenido de N en los sedimentos del valle aluvial fue 6 veces mayor al presente en los sólidos suspendidos del río en los primeros 10 cm de profundidad, con un máximo de 1 % a 4 cm de profundidad, decreciendo a 0.14 - 0.15 % desde los 13 hasta los 27 cm de profundidad, con un pequeño aumento más abajo. El contenido de C se correlacionó con el de N ( $r=0.89$ ,  $n=37$ ,  $p<0.01$ ). Presentó un valor máximo de 14 % en superficie, continuando con un valor uniforme de 1.4-1.8 % en las profundidades comprendidas entre 13-27 cm, seguido por un leve incremento en profundidad. Desde una profundidad de aproximadamente 12 cm hacia abajo, el contenido de C, N y P en los sedimentos fue similar a los valores medios registrados en los sólidos suspendidos del Bajo Paraná en el período estudiado (Tabla 3).

Los sedimentos en P. Blanca presentaron menores valores de N que en P. Constanza (valor medio de los primeros 10 cm:  $0.35 \pm 0.06$  % contra  $0.71 \pm 0.18$  %). Asimismo los valores de C fueron menores en el primero de los sitios (valor medio de los primeros 10 cm: 4.1 % contra 10.2 %). El contenido de P en P. Blanca presentó un patrón de variación en profundidad similar al de P. Constanza, pero con valores levemente superiores. Aproximadamente a 15 cm de profundidad el contenido de C y N disminuyó abruptamente y se mantuvo constante hacia profundidades mayores. Este cambio se hallaba relacionado con la granulometría de los sedimentos, iniciándose a esa profundidad un estrato netamente arenoso. El patrón de variación del C se correlacionó con el del N ( $r=0.97$ ,  $n=23$ ,  $p<0.01$ ).

La actividad del  $^{137}\text{Cs}$  en función de la profundidad en el sitio de muestreo del valle aluvial cercano al río en P. Constanza presentó una curva con dos máximos (Fig. 11). El más superficial de los mismos se hallaba a 6-8 cm de la superficie, con una actividad de 0.5

pCi g<sup>-1</sup>, decreciendo en la parte inferior hasta valores indetectables seguidos por un segundo máximo de 0.2 pCi g<sup>-1</sup> a 28-30 cm de profundidad. Los depósitos de <sup>137</sup>Cs y <sup>90</sup>Sr en la ciudad de Buenos Aires (ENREN, 1994) se hallan representados en la misma figura. Las determinaciones de los depósitos de <sup>137</sup>Cs se iniciaron en 1964, disminuyendo gradualmente desde un máximo de 95 Bq m<sup>-2</sup> registrado en 1966 (ENREN, 1994). Las medidas de los depósitos de <sup>90</sup>Sr se iniciaron en 1959. Los valores registrados se incrementaron hasta un máximo de 80 Bq m<sup>-2</sup> en 1964, disminuyendo gradualmente desde entonces.

## DISCUSION

Durante el período de crecimiento 91-92 la producción primaria neta, la altura de los tallos y el contenido de clorofila disminuyó desde el borde del río hacia el interior del valle aluvial en P. Constanza (Villar *et al.*, 1996). Los cambios observados en la concentración de nutrientes desde el río hacia el interior del valle sugieren que el aporte de nutrientes por parte del río determinó las diferencias observadas. La disminución en el contenido de N inorgánico y el aumento en el de PRS en el agua de la planicie aluvial respecto del río sugieren que el crecimiento de las macrófitas se hallaría limitado por la disponibilidad de N, consistente con la baja relación N/P en el tejido vegetal (3.6-4.6) al final del período de crecimiento. El contenido de N, al igual que la relación N/P resultó mucho menor que los valores usualmente consignados para otras especies de macrófitas emergentes y flotantes (Duarte, 1992), y semejante a los citados para *Eichhornia crassipes* en un madrejón del Paraná Medio (Carignan y Neiff, 1992). Bioensayos de laboratorio realizados con *Scirpus californicus* de la zona del Bajo Paraná registraron una respuesta al enriquecimiento con N

y no al enriquecimiento con P (Bonetto *et al.*, 1994). Buresh *et al.* (1980) registraron limitación por N en *Spartina alterniflora* en el delta del Mississippi, donde también observaron una disminución en el contenido de nutrientes en el tejido vegetal en una transecta desde el borde del río hacia el interior del valle. El contenido de N en las plantas en su trabajo fue superior al observado en el presente estudio (decreciendo de 1.1 a orillas del río hasta 0.6 % en el interior del valle), mientras que el contenido de P fue similar en ambos estudios (decreciendo de 0.15 a 0.04 %).

La profundidad del agua afecta a la producción primaria (Neill, 1990). Debido a que no se registraron diferencias en el nivel hidrométrico entre ambos sitios de muestreo, este factor no sería el responsable de las diferencias observadas en la producción entre ambos sitios. Diversos factores condicionan la productividad de las macrófitas en un humedal: en ambientes costeros la producción primaria es parcialmente dependiente de factores edáficos, tales como la humedad de los suelos (Mendelssohn y Seneca, 1980; Wiegert *et al.*, 1983), su potencial redox (Howes *et al.*, 1981; Mendelssohn *et al.*, 1981), el intercambio de agua intersticial (Wiegert *et al.*, 1983) y la concentración de sulfuros (King *et al.*, 1982; DeLaune *et al.*, 1983; Mendelssohn y McKee, 1988). Burdick *et al.* (1989) demostraron que no un único factor, sino una combinación de los mismos, explicaban las diferencias observadas en la biomasa de *Spartina patens* al final de la época de crecimiento en Louisiana. En el valle aluvial del Bajo Paraná, debido a la homogeneidad del paisaje, la variación de los factores arriba mencionados pareciera hallarse controlada principalmente por el aporte de oxígeno con el agua del río. Este aporte crearía un gradiente decreciente de potencial redox e intercambio de agua intersticial, y creciente de contenido de sulfuros, desde el río hacia el interior del valle aluvial. Por consiguiente, podemos suponer que estos factores relacionados



con la condición del suelo contribuyeron a crear las diferencias observadas en la producción de macrófitas entre los sitios de muestreo en P. Constanza.

La relación inversa registrada entre el contenido de nutrientes en el tejido vegetal y la biomasa ha sido observada con anterioridad (Buresh *et al.*, 1980; Bernard *et al.*, 1988), y explicada como el resultado de dilución de los nutrientes debido a una más rápida asimilación de C durante el período de crecimiento. La coincidencia entre el máximo de nutrientes en la biomasa vegetal por unidad de área y el máximo de biomasa también es un hecho conocido (Buresh *et al.*, 1980; Bernard *et al.*, 1988). El patrón de distribución general de los nutrientes en los tejidos de *S. californicus* no es inusual cuando lo comparamos con otras especies de macrófitas, tales como *Phragmites communis* (Kvet, 1973) y *Cyperus papyrus* (Gaudet, 1977). En ambas especies, el contenido de N y P alcanza mayores valores en los tejidos jóvenes y disminuye progresivamente en las porciones más viejas de la planta. Considerando la absorción, acumulación y pérdida de nutrientes, estas macrófitas pueden ser caracterizadas de la siguiente forma: debido al rápido crecimiento, las porciones jóvenes deben tener una tasa de traslocación desde los rizomas y de absorción de nutrientes elevada, resultando en una cantidad de nutrientes en la biomasa aérea muy importante. A medida que cada tallo se acerca a su senescencia, el N y P disminuyen dramáticamente debido a traslocación (Gaudet, 1977). El mayor contenido de N en los ejemplares marcados a orillas del río Paraná Guazú que en los del interior del valle aluvial sugiere que *S. californicus* se hallaría más limitado por este elemento en el humedal que en la orilla del río.

El cambio más importante registrado en el valle aluvial en P. Constanza fue la construcción de canales con el consecuente drenaje parcial del humedal. Se sugiere que este cambio en el patrón de inundación disminuyó la producción de la vegetación en la zona

adyacente al río. En la situación previa, la vegetación cercana al río recibía agua con elevadas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  cuando el nivel del río superaba el albardón. El agua llegaba con posterioridad a la vegetación del interior del valle mediante un lento flujo laminar en un ambiente de creciente anoxia. En la situación actual, ambos sitios reciben el agua del río en forma casi simultánea a través de los canales. Cambios en la condición de los sedimentos inducidos por la modificación en el régimen de inundación podrían ser los responsables de la variación registrada en la producción primaria de las macrófitas. El principal aporte de P está representado por los sólidos suspendidos transportados por el río. En la situación previa a las modificaciones este material sedimentaba principalmente entre la vegetación lindante con el río. El albardón evitaba la desecación durante los estiajes. Posterior a las modificaciones, el humedal se observó en reiteradas oportunidades con el nivel de agua por debajo de la superficie de los sedimentos. Este hecho probablemente haya alterado el potencial redox de los mismos. Las diferencias espaciales en la producción primaria registradas en el período 91-92 serían representativas de la mayoría de los humedales presentes en el delta, mientras que los resultados registrados en los siguientes años serían consecuencia del patrón de inundación perturbado por la canalización.

La proporción 1/5 entre la biomasa aérea y subterránea observada en P. Constanza es coincidente con valores previamente observados en humedales vegetados por *Spartina alterniflora* (Buresh *et al.*, 1980), *Scirpus maritimus* y *Juncus* sp. (Giroux y Bedard, 1988). En cambio la relación 1/1 observada en P. Blanca indica una baja proporción de rizomas con respecto a la parte aérea.

El menor crecimiento de las macrófitas en P. Blanca que en P. Constanza no se debería al aporte de nutrientes por parte del río, debido a que el agua del Río de la Plata en P. Blanca presentó valores aproximadamente tres veces mayores a los del río Paraná en P.

Constanza. Asimismo la amplitud media de la marea es aproximadamente el triple en el primero de los sitios, determinando un mayor intercambio de agua entre el valle y el río, resultando en un mayor aporte de nutrientes. La menor productividad en los ambientes costeros del Río de la Plata pareciera relacionarse con un mayor estrés ambiental. La amplitud del estuario en P. Blanca (aprox. 100 km) y la ocurrencia de episodios de vientos fuertes provenientes del sector sudeste provocan grandes efectos en el juncal. El menor valor de biomasa seca en pie y la escasa cantidad de material vegetal en descomposición en la superficie de los sedimentos probablemente resulta de la acción física de las olas. Al poco tiempo de iniciada la senescencia de los tallos, los mismos serían arrancados y arrastrados fuera del lugar, no permitiendo su acumulación y descomposición *in situ*. En este sitio de muestreo se intentó cuantificar la tasa de descomposición de las macrófitas, pero las bolsas plásticas con material vegetal en su interior colocadas *in situ* desaparecieron luego de un episodio de tormenta, siendo evidencia del estrés físico al cual se ve sujeto el ambiente. El desarrollo más temprano y la mayor proporción de tallos con inflorescencias en P. Blanca que en P. Constanza indicaría una estrategia reproductiva que favorezca la reproducción sexual por sobre la vegetativa en respuesta al estrés ambiental. La movilización de reservas a las inflorescencias sería a expensas del crecimiento posterior. Otra posible causa de las diferencias observadas en el crecimiento de las macrófitas entre P. Blanca y P. Constanza sería la mayor variación en la altura hidrométrica que presenta el Río de la Plata. En este sitio los sedimentos del juncal quedan expuestos al aire en forma diaria durante la marea baja. La exposición de los sedimentos del humedal en P. Constanza provocada por la modificación del patrón de inundación del valle aluvial pareciera ser la causa de la disminución del crecimiento de las macrófitas. Las razones exactas para explicar este hecho no son claras, pero la presente evidencia sugiere que la constante inundación del ambiente

favorece el crecimiento de *S. californicus*. Gabellone (com. pers.) observó que los ejemplares de *S. californicus* de mayor tamaño en el embalse Exequiel Ramos Mejía crecían en condiciones de inundación permanente, con más de un metro de profundidad, presentando los ejemplares asentados a menores profundidades un tamaño menor. En la zona de muestreo en P. Constanza y en P. Blanca la colonización de las macrófitas se desarrolla solo hasta las zonas que se hallan cubiertas por el agua, con ejemplares de un tamaño cada vez menor a medida que disminuye la profundidad. No se observó evidencia de impacto en la vegetación debido a insectos en ambos sitios de muestreo, ni signos de herbivoría que pudieran ser causantes de las diferencias observadas. Debido a la mayor biomasa de rizomas en P. Constanza, y a su mayor desarrollo en profundidad, las macrófitas en este sitio contarían con la posibilidad de asimilar nutrientes de un volumen de suelo mayor que aquellas presentes en P. Blanca. En este último sitio el desarrollo en profundidad de los rizomas se ve limitado por un estrato arenoso compacto y homogéneo en todo el juncal, con una baja concentración de nutrientes, siendo probablemente un banco de arena del río sobre el cual se desarrolló el juncal y se depositaron las capas sucesivas de sedimentos más finos y materia orgánica retenidas por la comunidad floreciente.

La presencia de dos máximos de actividad en el perfil de  $^{137}\text{Cs}$  en el "core" estudiado en P. Constanza no se encuadra dentro de los resultados esperados. El perfil de  $^{137}\text{Cs}$  observado en los sedimentos del humedal sugiere que el máximo observado a 28-30 cm de profundidad probablemente corresponda a la época de máximos depósitos de 1964-1966. El máximo superior correspondería a un evento más reciente. El río se halla sujeto a un importante impacto antrópico. El dragado de los canales de navegación es una práctica común. Asimismo grandes movimientos de sedimentos y tierra han sido realizados durante la construcción de las represas de Itaipú y Yaciretá, a 2000 y 1500 km aguas arriba del sitio de muestreo, respectivamente.

Durante el desarrollo de estas actividades, sedimentos más antiguos pueden haber sido resuspendidos y finalmente vueltos a sedimentar en el valle aluvial, para así formar el máximo superior en la actividad de  $^{137}\text{Cs}$ . Sin embargo, si este fuera el caso, la actividad de  $^{137}\text{Cs}$  registrada en el máximo superior nunca podría superar a la del máximo más profundo. Existe la posibilidad de que este máximo se halle relacionado con el accidente nuclear ocurrido en Chernobyl o con el accidente radiológico ocurrido en Goiana (Brasil) en 1987, en las cabeceras del río Paraná. En Septiembre de ese año, 1375 Ci de cloruro de cesio fueron removidos de su envase protector por un mendigo que halló el material en un instituto de radioterapia abandonado en Goiana (IAEA, 1988). Debido a que el material brillaba en la oscuridad, una familia lo compró como una curiosidad. Como consecuencia del accidente la ciudad fue sitiada por el ejército, hubo muchos heridos y cuatro muertos. Luego de la demolición de varios edificios y de la remoción de parte del suelo, las autoridades proclamaron haber recuperado parte del material, habiéndose dispersado el resto por el ambiente. Aproximadamente  $1300 \text{ Bq kg}^{-1}$  fueron encontrados en una muestra de sedimentos de fondo de un arroyo cercano y  $600 \text{ Bq kg}^{-1}$  en los sedimentos de fondo en una represa cercana aguas abajo del sitio del accidente en Octubre de 1987. Posteriormente la actividad de  $^{137}\text{Cs}$  desapareció de estos sitios (IAEA, 1988), presumiblemente lavada debido al aumento del caudal relacionado con el período de lluvias. Debido a que el  $^{137}\text{Cs}$  se adsorbe fuertemente a la illita, el tipo de arcilla más común en la naturaleza (Millot, 1970, citado por Nyman *et al.*, 1993), es plausible que una parte de la actividad dispersada podría haber sido retenida en los sedimentos del valle aluvial aguas abajo. Como ambos accidentes (Chernobyl y Goiana) ocurrieron con un año de diferencia, las tasas de sedimentación estimadas no diferirían significativamente cualquiera fuera la causa que produjo el máximo superior en el perfil de actividad del “core” de sedimentos. Siendo el máximo de actividad del cm 29 el correspondiente al año 64–66, y el máximo del cm 7 el correspondiente al

año 86-87, la tasa de sedimentación estimada resulta relativamente constante a lo largo del período, resultando en un valor medio de 9-10 mm año<sup>-1</sup>. Este valor es muy similar a la tasa de sedimentación media de 8 mm año<sup>-1</sup> estimada en capítulos anteriores a partir de la disminución de los sólidos suspendidos en el tramo Santa Fe-Otamendi y de la superficie del delta. Este último valor solo contempla el aporte mineral por parte de los sólidos suspendidos, sin tener en cuenta al aporte de material orgánico producido *in situ*. Dicho aporte vegetal aumentaría levemente la tasa de acreción estimada por este método. Aun cuando un cálculo tan grosero resulte puramente especulativo, el hecho de que dos estimaciones basadas en metodologías tan distintas arrojen resultados similares, le confiere mayor verosimilitud a la magnitud que se intenta determinar. La mayor tasa de sedimentación estimada en P. Blanca en capítulos anteriores (23 mm año<sup>-1</sup>) podría estar relacionada con los mayores volúmenes de agua intercambiados entre el juncal y el estuario. Otra posible causa que podría explicar las diferencias observadas se relacionaría con la mayor fuerza iónica del agua en P. Blanca. El proceso por el cual una suspensión coloidal se torna inestable y sedimenta se denomina coagulación. Una fracción significativa de los coloides y del material suspendido originados en los ríos coagulan y sedimentan en los estuarios. Los coloides son estables mientras permanezcan eléctricamente cargados. En un modelo físico de la estabilidad de las partículas, las fuerzas de repulsión debidas a la interacción electrostática se hallan balanceadas por las fuerzas de atracción debido a la interacción de van der Waals. La energía de repulsión depende del potencial de superficie y en su disminución en la parte difusa de la doble capa. La disminución del potencial de repulsión con la distancia entre partículas es función de la fuerza iónica del agua, mientras que la energía de atracción no se ve alterada. Al haber una pequeña separación entre las partículas, la energía de atracción es preponderante sobre la de repulsión, y a separaciones intermedias predomina la repulsión. Con un aumento en la fuerza iónica, la atracción es preponderante sobre la repulsión.

aun habiendo grandes distancias entre las partículas, debido a que los electrolitos comprimen la doble capa reduciendo la estabilidad de los coloides y produciendo la coagulación (Stumm, 1992). Este autor asemeja a los estuarios con gigantescos reactores naturales de coagulación en los cuales gran parte del material coloidal disperso proveniente de los ríos sedimenta debido a la presencia de gradientes de salinidad y movimientos de marea. Bazán y Janiot (1991) observaron que la concentración de sólidos suspendidos en el Río de la Plata se halla fuertemente influenciada por la dinámica del estuario y por la acción del agua de mar en la zona de mezcla temprana, aproximadamente a 180 km al sur de la ciudad de Buenos Aires. A partir de la isolinia de conductividad de  $300 \mu\text{S cm}^{-1}$ , que atraviesa al estuario a la altura de P. Indio-P. Tigre, comienzan a ser importantes los procesos de floculación y resuspensión, aumentando la concentración de material en suspensión en superficie hasta alcanzar en forma gradual un máximo en coincidencia con una conductividad de  $1800 \mu\text{S cm}^{-1}$ , y decreciendo bruscamente al registrar la conductividad valores de  $3000 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Queda así definida la denominada "Zona de máxima turbidez del estuario". El aumento de la tasa de retención de material particulado en P. Blanca en Diciembre de 1995, en coincidencia con una conductividad de  $5100 \mu\text{S cm}^{-1}$ , sugiere que un aumento en la floculación del material particulado en esta fecha sería el responsable de la alta tasa de sedimentación en el juncal. La proximidad del juncal a la zona de máxima turbidez del estuario sugiere que la diferencias observadas en la tasa de sedimentación entre este ambiente y el humedal en P. Constanza podría deberse a efectos causados por el aumento de la fuerza iónica del agua debido a la acción del agua de mar.

La tasa de sedimentación estimada en el valle aluvial en P. Constanza es similar a valores consignados para el delta del Mississippi. Hatton *et al.* (1983) midieron tasas de sedimentación en la cuenca de Barataria, en ambientes salinos, salobres, intermedios y de agua dulce. Los sitios fueron seleccionados en función del tipo de vegetación, de la morfología del suelo y de la

hidrología. Las tasas oscilaron entre 5.6 y 6.5 mm año<sup>-1</sup> en los humedales de agua dulce y entre 10 y 17 mm año<sup>-1</sup> en los albardones de los mismos sitios de muestreo. Delaune *et al.* (1978) observaron tasas de 13.5 mm año<sup>-1</sup> en el borde del río y de 7.5 mm año<sup>-1</sup> en el interior en un humedal deltaico de *Spartina alterniflora*, mientras que Baumann (1980, en Hatton *et al.*, 1983) observó tasas de 9 mm año<sup>-1</sup> en sitios del interior y de 15 mm año<sup>-1</sup> en el borde del río, en áreas análogas. Smith *et al.* (1985) reportaron tasas de sedimentación de 11-21 mm año<sup>-1</sup> en la bahía Four League y de 5.6-8.3 mm año<sup>-1</sup> en los humedales de los alrededores, que recibían agua y sedimentos de un canal del río Mississippi.

Habiendo estimado la tasa de sedimentación y determinado la densidad del suelo en el valle aluvial en P. Constanza, se calculó una acumulación total de material de 2900 g m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>. El material orgánico constituyó en promedio un 25 % del total en los 10 cm superiores, resultando en una contribución orgánica de 800 g m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> y una contribución mineral de 2100 g m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>. El contenido de C, N y P en el perfil de los sedimentos mostró mayores concentraciones en los 10 cm superiores, con valores menores y uniformes desde los 10 hasta los 17 cm (Fig. 10). Desde los 12-15 cm hacia mayores profundidades los valores de los 3 elementos presentaron variaciones menores, con valores medios semejantes a los observados en los sólidos suspendidos del río (Tabla 3). Este hecho nos permite suponer que el pajonal estudiado habría iniciado su formación sobre un banco del río hace aproximadamente 15 años, acreciendo sobre los sedimentos del río gracias al aporte de sólidos suspendidos del mismo y al aporte de material vegetal producido *in situ*, con el consiguiente enriquecimiento en C, N y P observado en los estratos sucesivos hacia la superficie. De esta forma, el asentamiento y formación de una comunidad vegetal de las características de las presentes en el delta provoca un aumento en la retención de sólidos suspendidos y nutrientes aportados por el río y su inmovilización en el valle aluvial. Utilizando la tasa de sedimentación, la densidad de los sedimentos y su contenido de N y



P se estimó que el valle aluvial acumula 2.3 y 19 g m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> de P y N, respectivamente (valor medio de los últimos 10 años). Nuestras estimaciones son mayores que los 12 g N m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> reportados por DeLaune *et al.* (1986) en un humedal de agua dulce cubierto por *Panicum hemitomon*, y se hallan entre los mayores valores reportados por Smith *et al.* (1985) de 6-11 g N m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> en Four League Bay y de 7-23 g N m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> en los humedales de los alrededores, que reciben agua y sedimentos de un distributario del río Mississippi. Reddy *et al.* (1993) evaluaron las tasas de acumulación de N y P en el Área de Conservación del Agua de los Everglades (Florida, USA) a lo largo de un gradiente en la concentración de nutrientes determinado por el ingreso de agua enriquecida en nutrientes debido a actividad agrícola. La acumulación disminuyó a lo largo del gradiente de 24 a 5.4 g N m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> y de 1.1 a 0.11 g P m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>, a 300 y 800 m, respectivamente, del sitio de ingreso del agua. En la cuenca del Paraná, leves aumentos en el nivel hidrométrico del río, como así también en el contenido de nutrientes, incrementarían el aporte de nutrientes al valle aluvial. Muy probablemente el resultado general sería, al igual que lo observado en los Everglades de Florida, una mayor retención de N y P en los sedimentos de la planicie de inundación.

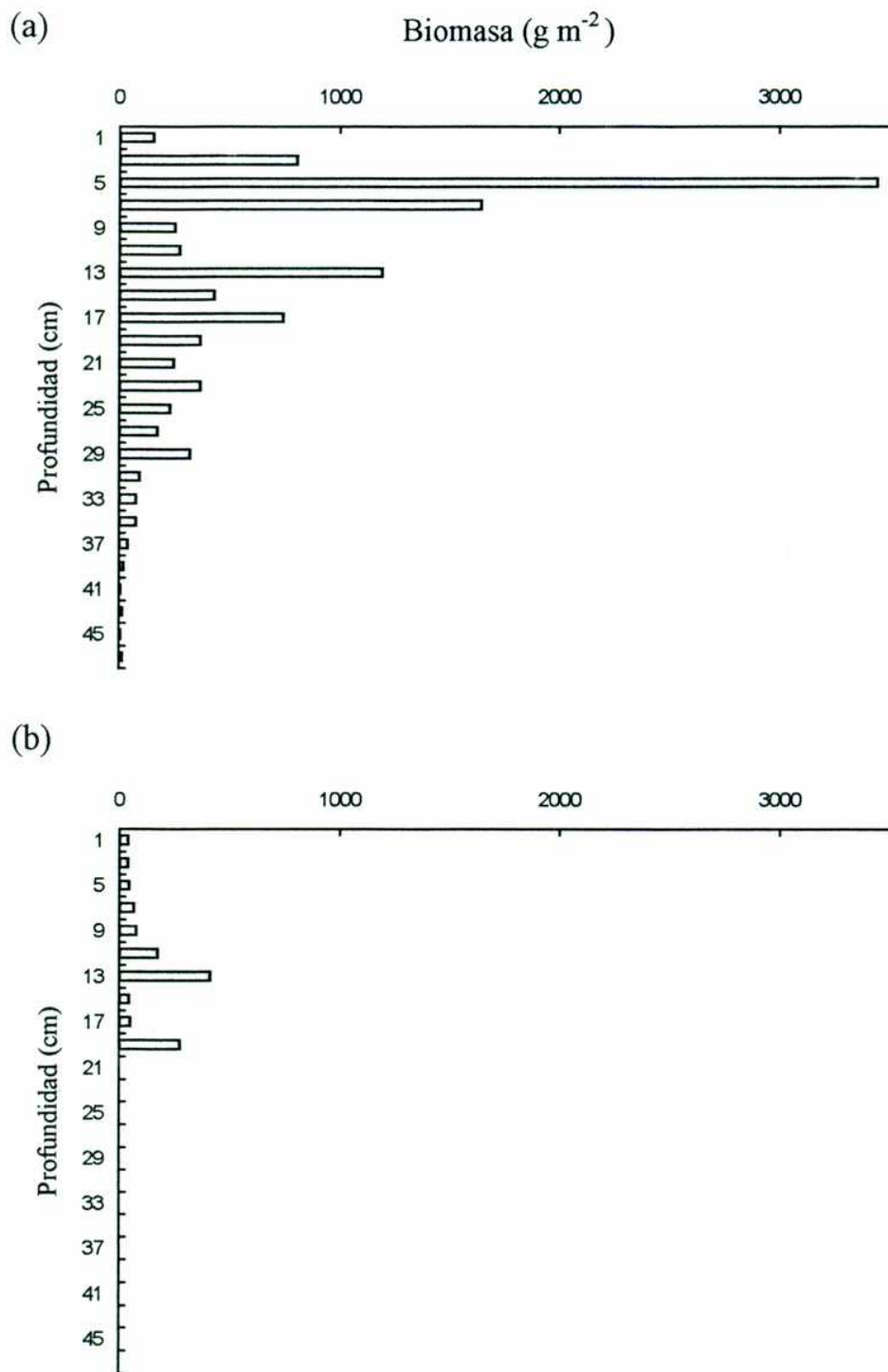
El nivel hidrométrico del Bajo Paraná registrado en la estación Agronómica Delta, del INTA, cerca de nuestro sitio de estudio en P. Constanza, ha aumentado desde una media de 1.42 m para el período 1959-1968, a 1.62 en el período 1969-1978, a 1.73 en el período 1979-1990, representando un aumento de aproximadamente 1 cm año<sup>-1</sup>. Los motivos por los cuales se origina este aumento en el nivel son conjeturales y se hallan sujetos a controversia. Mientras que cambios en el uso de las tierras aguas arriba son evidentes, cambios geológicos y variaciones climáticas a gran escala podrían ser también causas posibles. El frente del delta del Paraná avanzó sobre el Río de la Plata con una tasa promedio de 70 m año<sup>-1</sup> en el presente siglo (Iriondo y Scotta, 1979), resultando en la formación de una superficie de aproximadamente 1.8 km<sup>2</sup> año<sup>-1</sup>

(Urien, 1972). La sedimentación contrarresta los efectos de diferentes procesos que contribuyen al hundimiento (aumento del nivel hidrométrico, subsidencia, compactación). La superficie de los humedales debe crecer verticalmente formando nuevo suelo para contrarrestar el hundimiento. El crecimiento vertical depende tanto del aporte orgánico como mineral. La acumulación de materia orgánica depende de la producción primaria de las macrófitas, mientras que la acumulación de material mineral depende del aporte de sólidos suspendidos provenientes del río. Nuestras medidas de producción primaria antes de que el sitio de estudio fuera modificado por la canalización, presentaron mayores valores cerca del río. Se sugiere que esto fue a consecuencia del mayor aporte de N por parte del río. Por consiguiente, aumentos moderados en el nivel de agua del río resultarían en un mayor aporte de nutrientes y en un consiguiente aumento del crecimiento vegetal. Una mayor producción, a su vez, resultaría en una mayor acumulación de materia orgánica, y en una mayor retención de material inorgánico. De esta forma se sugiere que se establecería una retroalimentación positiva siempre y cuando el hundimiento no sobrepase a la acreción. En caso de predominar el aumento del nivel hidrométrico, ocurriría la muerte de la vegetación y la posterior pérdida de los suelos por erosión.

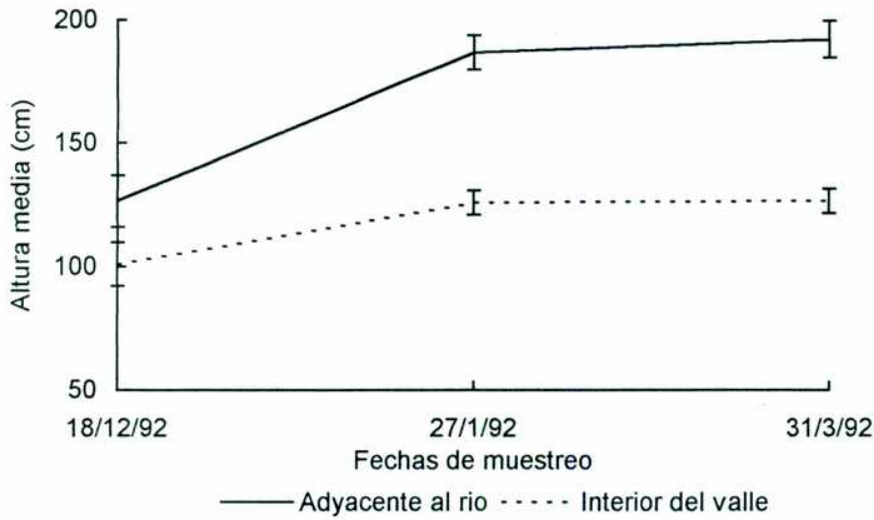
Los humedales del delta del Mississippi se hallan sujetos a una rápida pérdida de terreno. El hundimiento del terreno es importante en ciertas áreas, tales como Lake Barre, con una tasa de  $13 \text{ mm año}^{-1}$  (Nyman *et al.*, 1993). La vegetación se halla progresivamente estresada por un aumento en el nivel del agua y en la salinidad, resultando en mortalidades en extensas áreas. Las tasas de acreción promediaron los  $9.8 \text{ mm año}^{-1}$ , siendo la acumulación mineral de  $1990 \text{ y } 720 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$  y la orgánica de  $540 \text{ y } 613 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , en ambientes salinos y salobres, respectivamente. La biomasa al final de la época de crecimiento fue de  $1500\text{-}1540 \text{ g m}^{-2}$  a orillas del río y de  $900\text{-}700 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$  en humedales del interior. En nuestro sitio de estudio en el Bajo Paraná, las tasas de acreción fueron similares a las registradas en Lake Barre. La biomasa

máxima fue superior ( $2500-3000 \text{ g m}^{-2}$ ), así como también la acumulación orgánica y mineral ( $800$  y  $2100 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , respectivamente). A pesar de que el Alto Paraná ha sido intensivamente represado, la carga de sedimentos transportada por el río no ha disminuido significativamente debido a que el mayor aporte del material proviene del río Bermejo. La presente evidencia sugiere que los humedales del Bajo Paraná poseen una elevada capacidad de resiliencia, y que cambios moderados en el nivel hidrométrico, tales como los registrados en las últimas décadas y los esperables debidos al cambio climático global, serán contrarrestados por la acreción vertical, preservando el ecosistema actual y su tendencia a continuar su expansión sobre el Río de la Plata.

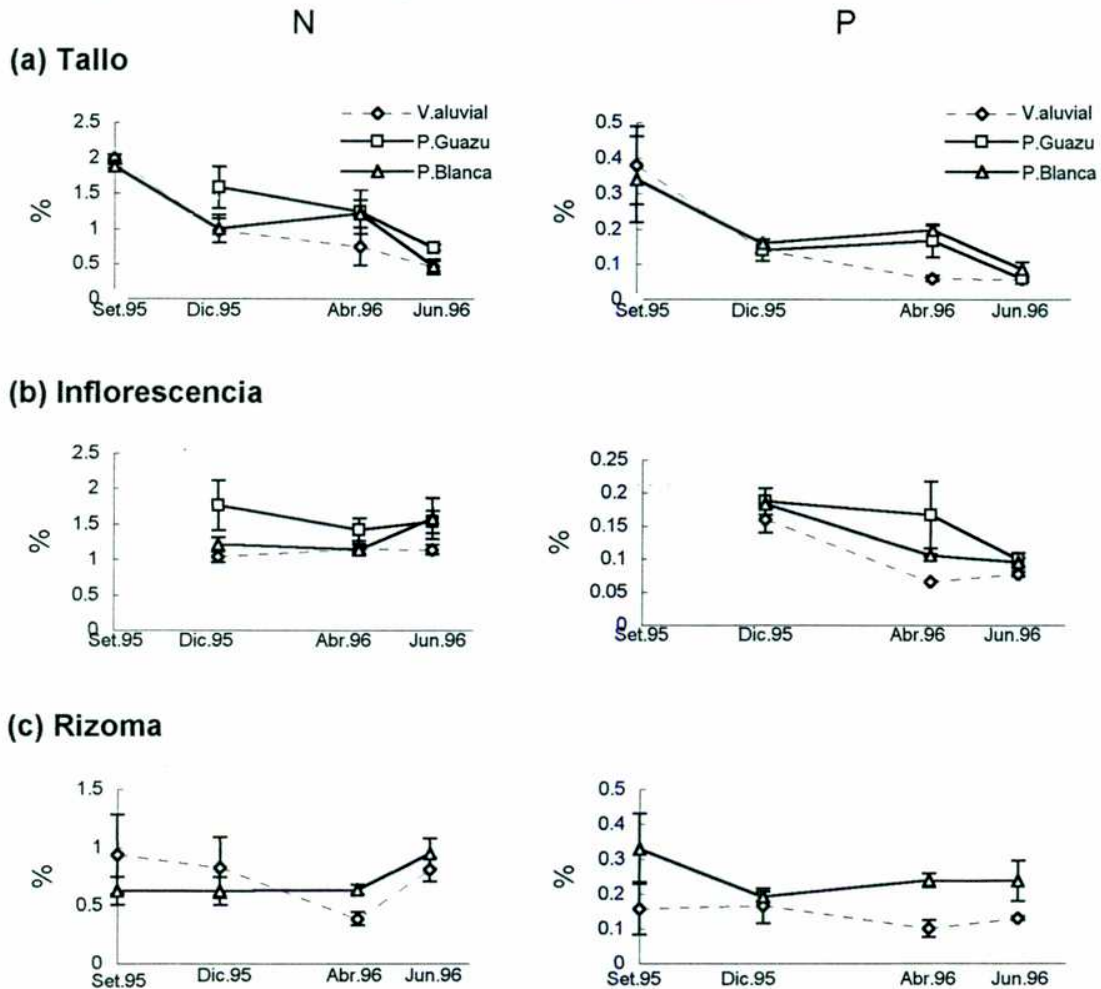
Figura 7. Variación en profundidad de la biomasa subterránea de macrófitas en la estación de muestreo cercana al río en P. Constanza (a) y en el juncal en P. Blanca (b).



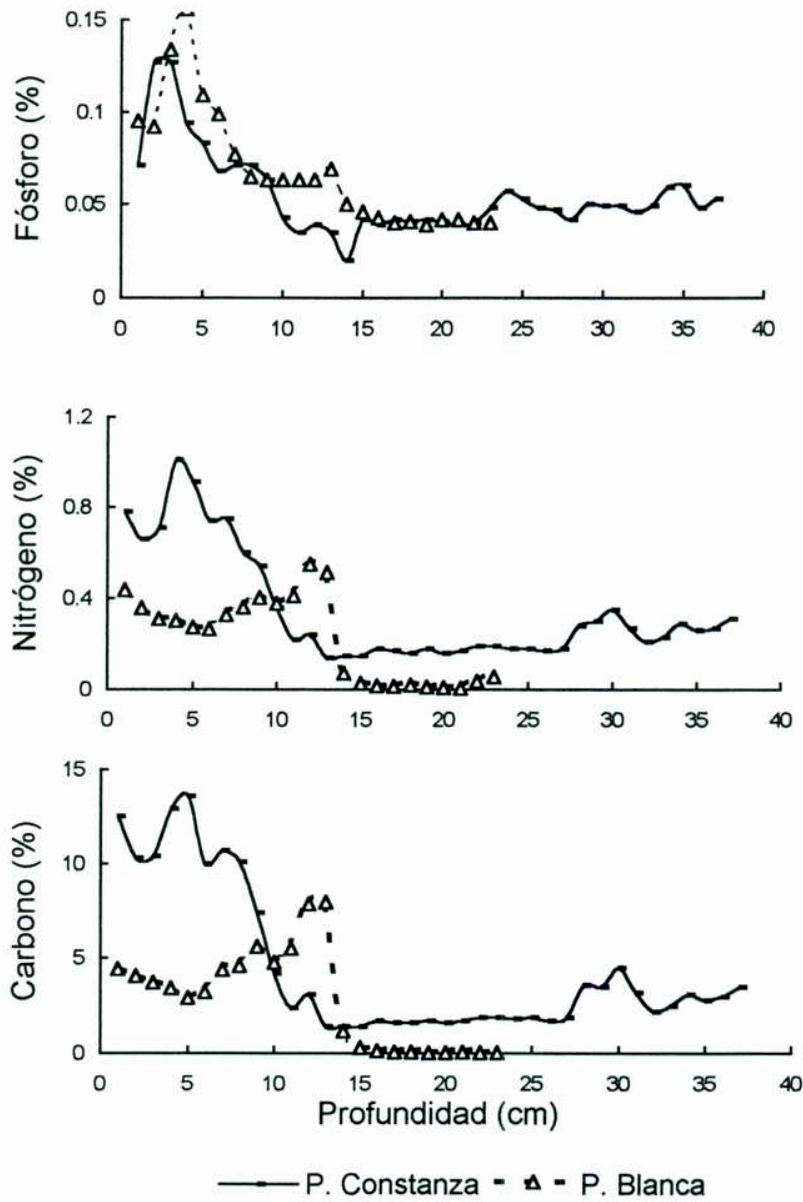
**Figura 8.** Altura de los tallos (cm) de *C. giganteus* marcados en P. Constanza en el período de crecimiento 91-92. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.



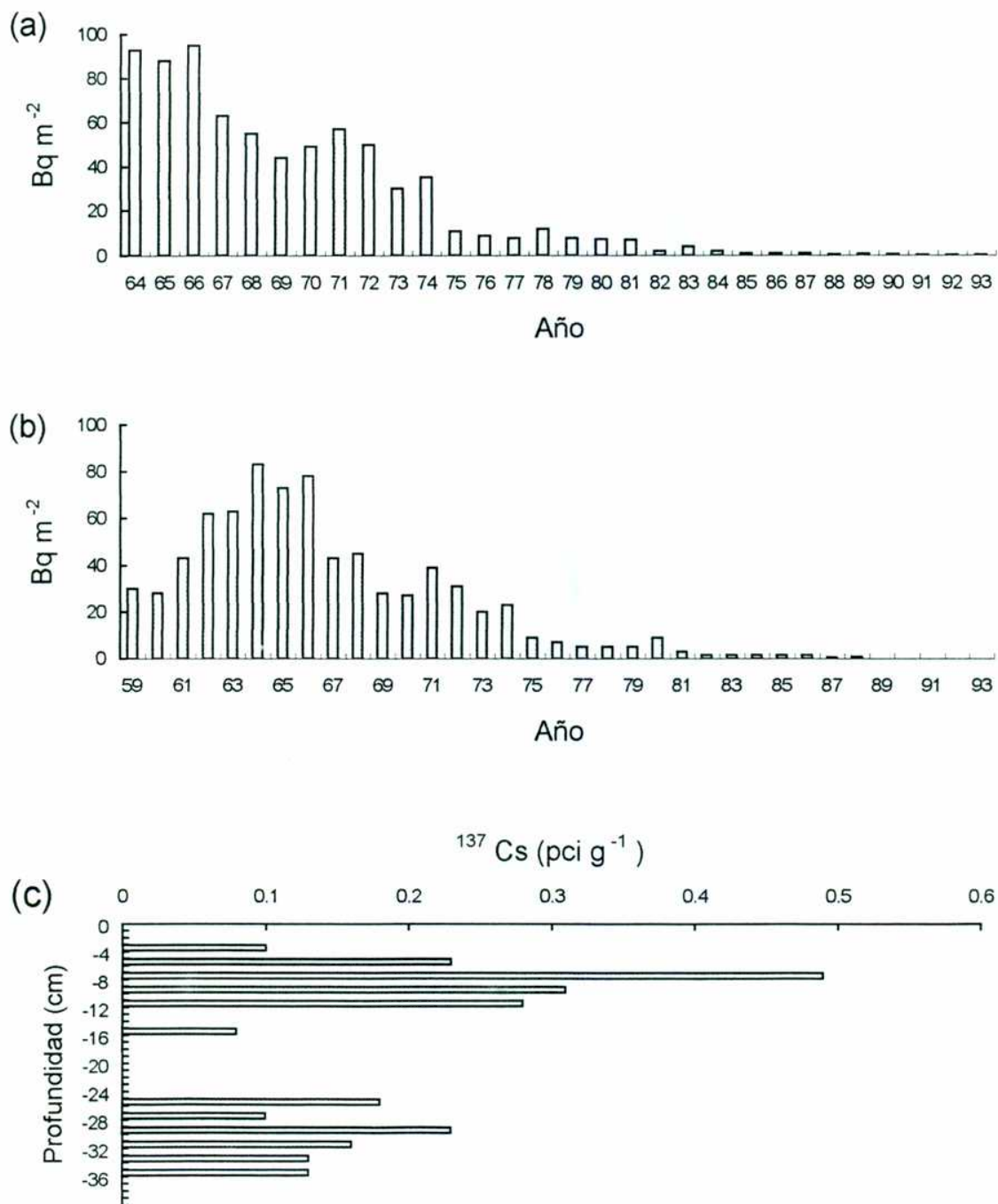
**Figura 9.** Contenido de N y P en los tallos (a), inflorescencias (b) y rizomas (c) de *S. californicus* en la costa del Paraná Guazú, en el valle aluvial en P. Constanza y en el juncal en P. Blanca en el período 95-96. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.



**Figura 10.** Perfiles de P, N y C en función de la profundidad en la estación de muestreo cercana al río en el valle aluvial en P. Constanza y en el juncal en P. Blanca.



**Figura 11.** Depósitos de  $^{137}\text{Cs}$  (a) y  $^{90}\text{Sr}$  (b) en Buenos Aires, y perfil de actividad de  $^{137}\text{Cs}$  (c) en un "core" de la estación de muestreo cercana al río en el valle aluvial en P. Constanza.



**Tabla 7.** Variación estacional de la biomasa total verde ( $\text{g m}^{-2}$ ) y del contenido de N y P de la macrófita dominante (*C. giganteus* en los dos sitios de muestreo en P. Constanza y *S. californicus* en P. Blanca) en los períodos de crecimiento consignados. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.

Fecha	Puerto Constanza						Punta Blanca		
	Adyacente al río			Interior del valle			Biomasa verde	N	P
	Biomasa verde ( $\text{g m}^{-2}$ )	N (%)	P (%)	Biomasa verde ( $\text{g m}^{-2}$ )	N (%)	P (%)	( $\text{g m}^{-2}$ )	(%)	(%)
Oct. 91	491 $\pm$ 376	0.92	0.32	688 $\pm$ 318	0.41	0.20			
Mar. 92	3003 $\pm$ 725	0.43	0.12	1818 $\pm$ 631	0.32	0.07			
Set. 93	628 $\pm$ 261	-	-	862 $\pm$ 353	-	-	1102 $\pm$ 307	-	-
Mar. 94	1405 $\pm$ 435	0.67	0.14	1177 $\pm$ 439	0.46	0.08	1183 $\pm$ 377	0.71	0.17
Oct. 94	277 $\pm$ 348	-	0.36	170 $\pm$ 63	0.77	0.28	653 $\pm$ 138	0.70	
Mar. 95	1862 $\pm$ 782	0.30	0.14	1592 $\pm$ 622	0.33	0.13	-	-	
Set. 95	325 $\pm$ 258	0.19	0.13	304 $\pm$ 162	0.20	0.12	627 $\pm$ 239	0.69	0.34
Abr. 96	1846 $\pm$ 404	0.40	0.15	1620 $\pm$ 496	0.44	0.14	1449 $\pm$ 264	0.59	0.20

**Tabla 8.** Biomasa seca en pie ( $\text{g m}^{-2}$ ) en los dos sitios de muestreo en P. Constanza y en P. Blanca en los períodos de crecimiento consignados. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.

Fecha	Puerto Constanza		Punta Blanca
	Cerca del río ( $\text{g m}^{-2}$ )	Interior del valle ( $\text{g m}^{-2}$ )	
Octubre 91	2131 $\pm$ 628	1531 $\pm$ 546	
Marzo 92	2745 $\pm$ 837	2136 $\pm$ 726	
Septiembre 93	1699 $\pm$ 709	1734 $\pm$ 464	967 $\pm$ 310
Marzo 94	1667 $\pm$ 486	1649 $\pm$ 564	532 $\pm$ 220
Octubre 94	1718 $\pm$ 648	2242 $\pm$ 757	364 $\pm$ 244
Marzo 95	1286 $\pm$ 538	1041 $\pm$ 564	-
Septiembre 95	2037 $\pm$ 513	2140 $\pm$ 802	607 $\pm$ 253
Abril 96	481 $\pm$ 154	221 $\pm$ 138	505 $\pm$ 279



## **METALES PESADOS EN EL BAJO PARANA Y MARGEN DERECHA DEL RIO DE LA PLATA.**

A pesar del importante impacto antrópico que se registra en la cuenca del Plata, los antecedentes de estudios sobre metales pesados resultan escasos y se refieren principalmente a la concentración de metales en el agua del Río de la Plata (CARP, 1990; AGOSBA *et al.*, 1992). El estudio de los niveles actuales de metales pesados en diferentes compartimientos del ecosistema se presenta como un tema de gran relevancia, escasamente evaluado en el área.

### **OBJETIVO**

- Evaluar el contenido de metales pesados en agua y sólidos suspendidos en el Bajo Paraná, y en agua, sedimentos de fondo y vegetación en la margen costera derecha del Río de la Plata.

### **MATERIALES Y METODOS**

Se realizaron seis muestreos en el Bajo Paraná entre Noviembre de 1993 y Abril de 1995. Los sitios de muestreo fueron: Santa Fe, Rosario, Brazo Largo (Paraná Guazú) y Otamendi (Paraná de las Palmas), localizados a 480, 300, 50 y 40 km de la desembocadura

en el Río de la Plata, respectivamente. En el Río de la Plata se realizaron 3 muestreos en San Isidro, Santo Domingo, Quilmes, Ezpeleta, Hudson, Punta Lara, Berisso y Punta Blanca ubicadas a 20 km aguas arriba, y a 10, 22, 26, 34, 50, 65 y 70 km aguas abajo de la ciudad de Buenos Aires, respectivamente (Fig. 1).

En el río Paraná se tomaron muestras de agua subsuperficiales del canal de navegación, en frascos plásticos de 1 L de capacidad previamente lavados con  $\text{HNO}_3$  15 % y enjuagados con agua deionizada. Las muestras fueron conservadas con el agregado de 20 gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado. Se tomaron muestras de material particulado, mediante la metodología anteriormente descrita, para determinar su contenido de metales pesados.

En el Río de la Plata se tomaron muestras de agua subsuperficiales a aproximadamente 50 m de la orilla. Se tomaron muestras de sedimentos cerca de la vegetación costera con un cilindro de acrílico de 4 cm de diámetro. Las muestras fueron transportadas al laboratorio en frascos plásticos, secadas a  $60^\circ\text{C}$  y molidas en mortero. En cada sitio se colectaron 10 ejemplares completos de *S. californicus*. El material fue separado en inflorescencia, tallo y rizoma, y secado en estufa a  $60^\circ\text{C}$ , medido, pesado y molido en mortero.

Las muestras de agua fueron digeridas colocando 100 ml en un vaso de precipitado parcialmente tapado, con 3 ml de  $\text{HNO}_3$ . Se mantuvo a  $95^\circ\text{C}$  sobre placa calefactora hasta la reducción de su volumen a 25 ml, llevando nuevamente a 100 ml y midiendo el metal en solución. La digestión del tejido vegetal se realizó calentando en placa calefactora 0.4 g de material en vasos de precipitado parcialmente tapados con el agregado de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . Se finalizó la digestión con el agregado de ácido perclórico. Se llevó a un volumen final de 25 ml y se midió el metal en solución. Las muestras de sedimentos fueron digeridas calentándolas 3 horas a  $140^\circ\text{C}$  en cápsulas de teflón cerradas herméticamente con 4 ml de

HNO<sub>3</sub>, 1 ml de ácido perclórico y 6 ml de ácido fluorhídrico. Se llevó a un volumen final de 25 ml y se midió el metal en solución.

Se determinó el contenido total de Cd, Zn, Cr y Pb por espectrofotometría de absorción atómica (Shimadzu AA6501), con horno de grafito (Shimadzu GFA6000) o a la llama, de acuerdo a las concentraciones del elemento a medir, según Minoia y Caroli (1989). El contenido de Hg fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío (Varian AA5).

Las concentraciones de metales pesados en el agua y en los sólidos suspendidos del río Paraná entre los 4 sitios de muestreo en las seis fechas se compararon mediante ANOVA en bloques al azar, considerando a cada fecha como un bloque (Sokal y Rolhf, 1979) y a los sitios como el factor principal. Los sitios fueron comparados entre sí mediante contrastes de Tukey. Previa a la realización del análisis se comprobó el supuesto de aditividad del modelo mediante la prueba de Tukey de no aditividad. Se utilizó el programa SYSTAT (1990) para la realización de los análisis estadísticos.

Se llevó a cabo un Análisis de Componentes Principales (ACP) de manera de clasificar a los sitios de muestreo del río Paraná de acuerdo a su concentración de metales en agua a lo largo del año. El programa STATISTICA (1993) fue utilizado para este propósito.

Se calculó una matriz de correlación (coeficiente de correlación de Pearson) entre las concentraciones de metales pesados en el agua costera del Río de la Plata, en los sedimentos y en las diferentes partes de las macrófitas (Sokal y Rolhf, 1979).

Se utilizó el programa MINEQL (Schecher y McAvoy, 1991) para estudiar la especiación química de los metales en cada ambiente.

## RESULTADOS

*Río Paraná.* No se observaron diferencias significativas en el contenido de metales pesados a lo largo de los últimos 500 km del río (Tabla 9), ni en el contenido de los mismos en los sólidos suspendidos (Tabla 10) a lo largo del año. En el muestreo de Diciembre de 1994 se observó una mayor concentración de Zn en B. Largo y de Zn y Pb en Otamendi, que en Rosario y Santa Fe en la misma fecha. En Noviembre de 1993 se observó en Rosario una concentración de Hg extremadamente elevada.

En las Figuras 12 y 13 se observan los resultados del Análisis de Componentes Principales realizado a fin de relacionar las muestras del río Paraná de acuerdo a su contenido de metales en agua. Se interpretaron los primeros dos componentes, los cuales representaron un 60 % del total de la varianza. En la Figura 12 se observa la distribución de las variables en el espacio formado por estos dos ejes. El primer eje (37 % de la varianza) se caracterizó por los valores de Pb, Fe y Hg, mientras que el segundo eje (23 % de la varianza) se caracterizó por los de Cr y Cd. La representación de los "scores" (Fig. 13) nos permite observar un patrón de distribución de las muestras relacionado con las fechas, y no con la ubicación geográfica de cada sitio. En Febrero de 1994 se observaron altos valores de Cr y Cd en toda el área. Asimismo, en Noviembre del mismo año se observaron elevadas concentraciones de Hg en todos los sitios. En Junio el contenido de Pb en el área fue superior a las demás fechas, registrándose valores similares en todo el área.

Las concentraciones de metales en agua registradas a lo largo del año resultaron menores que los niveles guía de calidad de agua para bebida humana con tratamiento convencional previo, pero mayores que los niveles guía para la protección de vida acuática (Agua dulce superficial, Ley N° 24.051 de residuos peligrosos).

El contenido de metales pesados en los sólidos suspendidos del río Paraná resultó superior al registrado en los sedimentos de fondo de la orilla del río y del valle aluvial en P. Constanza (Tabla 10). El contenido de Pb en los primeros fue aproximadamente 5 veces superior, mientras que el de Cr y Fe fue aproximadamente el doble.

**Río de la Plata.** Las concentraciones de metales en agua fueron mayores en el Río de la Plata que en el Paraná, observándose los mayores valores en San Isidro, Santo Domingo, Ezpeleta, Berisso y Quilmes (Tabla 11). El nivel de metales pesados fue relativamente constante en cada sitio, a excepción del Cr, que presentó grandes variaciones temporales.

El contenido de metales pesados en los sedimentos de fondo se observa en la Tabla 12 y el de metales pesados en las diferentes partes de *S. californicus* en la Tabla 13. Los valores de metales pesados registrados en el tejido vegetal fueron superiores en los sitios cercanos a las fuentes contaminantes: San Isidro, Santo Domingo, Ezpeleta y Berisso. Los metales Zn, Pb y Cd fueron acumulados principalmente en la inflorescencia. El contenido de Cr no registró un patrón definido. El contenido de metales en el tejido vegetal fue inferior al presente en los sedimentos, y no se correlacionó con el mismo, a excepción del Fe ( $r=0.8$ ,  $p<0.05$ ). Debido a que las más elevadas concentraciones de metales se registraron en coincidencia con las más elevadas de nutrientes, *S. californicus* presentó un buen crecimiento en los sitios con las mayores concentraciones de metales (Tabla 14).

## DISCUSION

Las concentraciones de metales en agua presentaron una importante variabilidad temporal y espacial. Este hecho evidencia la necesidad de realizar monitoreos en el ambiente mediante otro tipo de muestreos que integren la historia del aporte de contaminantes en un intervalo de tiempo más prolongado.

A pesar del evidente impacto antrópico en el Bajo Paraná, este no se vio reflejado en un aumento significativo en el contenido de metales pesados aguas abajo (Tabla 9), como podría en principio conjeturarse. Aguas abajo de Santa Fe ambas márgenes del río presentan diferentes características. Grandes refinerías de petróleo (San Lorenzo, Campana), fábricas metalúrgicas (Villa Constitución, San Nicolás, Zárate), industrias alimenticias y varias ciudades sin plantas de tratamiento de efluentes se hallan localizadas sobre la margen derecha del río. En cambio la margen izquierda presenta un valle aluvial bajo, inundable, escasamente influenciado por la actividad antrópica. A pesar de estas diferencias en el impacto de la actividad humana, no se observaron diferencias significativas en el contenido de metales en agua ni en los sólidos suspendidos entre ambos brazos del río (Tabla 9 y 10).

La agrupación de los muestreos de acuerdo a la fecha en que fueron realizados, y no en relación a su ubicación geográfica (Fig. 13) sería indicativo del origen predominante de metales pesados desde aguas arriba del área de estudio, salvo hechos puntuales como el alto contenido de Hg en Rosario en Noviembre de 1993, y de Zn y Pb en B. Largo y Otamendi en Diciembre de 1994.

Los niveles de metales pesados registrados en el agua si bien no representan una situación de gravedad extrema, resultan preocupantes toda vez que una buena parte de la población del delta utiliza el agua del río para consumo haciéndola pasar por filtros de

cerámica que retienen únicamente la fracción particulada. A pesar de que la concentración de metales en las muestras de agua sobrepasan los niveles estipulados para la protección de la vida acuática, no se cuenta en la actualidad con información éditada sobre efectos crónicos sobre la biota y eventuales problemas de bioacumulación en la zona.

Una fracción variable de los metales que ingresan al río es adsorbida a los sólidos suspendidos y retenida en la fracción particulada. Conociendo el contenido de metales en los sólidos suspendidos (Tabla 10), y habiendo determinado la concentración de sólidos suspendidos en cada muestreo (Tabla 1), se puede estimar la concentración de metales retenidos en dicha fracción. Al comparar este valor con la cantidad total del metal en agua (Tabla 9) se puede determinar aproximadamente la partición de cada metal entre la fase disuelta y particulada. Se observa que aproximadamente un 14-26 % del Zn, 16-54 % del Cr y prácticamente la totalidad del Pb son transportados en la fracción particulada. Tal como se consignó anteriormente el contenido de sólidos suspendidos del río disminuye a lo largo del Bajo Paraná, desde un valor medio de  $132 \text{ mg L}^{-1}$  en Santa Fe hasta  $81 \text{ mg L}^{-1}$  en Otamendi (Tabla 1), demostrativo de la elevada tasa de sedimentación en el valle aluvial. La retención de sólidos suspendidos se halla potenciada por la acción de la vegetación del valle aluvial. De tal forma se sugiere que el valle aluvial representaría una trampa de sedimentos y de los nutrientes y contaminantes que los mismos tienen adsorbidos. Tal como se expresó anteriormente, la composición química del agua en el valle aluvial difiere significativamente de la del río (Tabla 4). Como la especiación química de los metales está fuertemente condicionada por su entorno físico y químico, no solo los metales que ingresan al valle aluvial en la fracción particulada sino también una parte variable de los que ingresan en la fracción disuelta sufren cambios que pueden determinar su precipitación y posterior retención en el mismo. Según el programa de computación MINEQL (Schecher y McAvoy,

1991) en el río Paraná predominarían las formas iónicas  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , y  $Pb^{2+}$ , mientras que en el valle aluvial, donde en días de alta irradiación y escaso viento se agota el oxígeno disuelto en la columna de agua y se percibe claramente la presencia de sulfuros por su olor penetrante, la reducción del hierro y del azufre formaría pirita ( $FeS_2$ ), y los metales, en condiciones de equilibrio, encontrarían su fase estable en la formación de sphaerlita ( $ZnS$ ), calcopirita ( $CuFeS_2$ ), greenocita ( $CdS$ ), galeno ( $PbS$ ) y  $FeCr_2O_4$ . También sería de esperar la disolución del Fe, probablemente aumentada por la presencia de material húmico (los sulfuros de Fe son más solubles que los sulfuros de los metales previamente mencionados). El Cr permanecería en la fracción particulada debido a que la anoxia mantendría a este elemento en su estado bajo de oxidación (III), y el pH no sería lo suficientemente ácido como para promover su disolución. De este modo, una parte significativa de los metales que son vertidos al río resultarían retenidos en los sedimentos del valle aluvial, contrarrestando en parte el impacto antrópico.

Considerando que la biomasa en pie de las macrófitas emergentes en el valle aluvial se encuentra en el rango de  $2-3 \text{ kg m}^{-2}$ , y que la biomasa de los rizomas es de  $10-11 \text{ kg m}^{-2}$ , con el contenido de metales consignado en la Tabla 13 puede estimarse muy groseramente la capacidad de retención de metales en la vegetación en unos  $60 \text{ mg Cu m}^{-2}$ ,  $280 \text{ mg Zn m}^{-2}$  y  $20 \text{ mg Cr m}^{-2}$ . Considerando que los sedimentos de los juncales adyacentes al río tienen una densidad media de  $0.3 \text{ g cm}^{-3}$  en los 10 cm superficiales y teniendo en cuenta los valores de metales consignados para los sedimentos de P. Constanza en la Tabla 10, el estrato superficial retiene aproximadamente  $1.2 \text{ g Cu m}^{-2}$ ,  $2.4 \text{ g Zn m}^{-2}$ ,  $0.7 \text{ g Pb m}^{-2}$  y  $1.6 \text{ g Cr m}^{-2}$ . La cantidad retenida en los sedimentos es órdenes de magnitud (g) superior a la retenida en la vegetación (mg). No obstante, es el aporte de materia orgánica de la vegetación el que condiciona el ambiente ácido y reductor que resulta en la elevada capacidad de fijación en



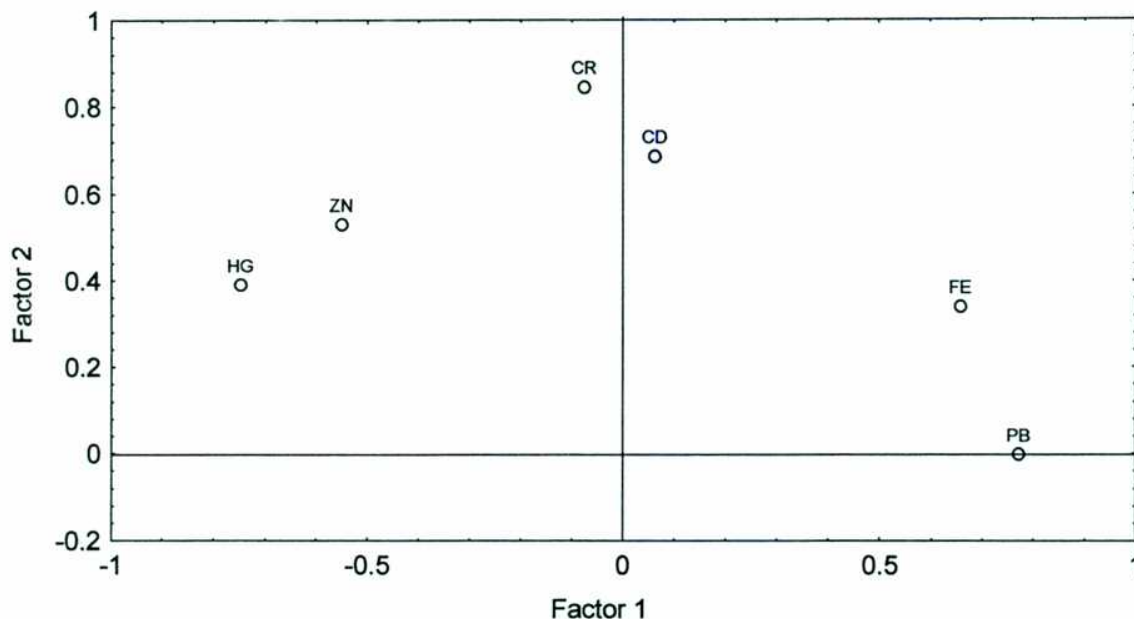
los sedimentos. Si se considera que el delta comprende una superficie de unos 15000 km<sup>2</sup>, puede apreciarse que estas estimaciones, aun siendo evidentemente groseras, permiten sin embargo sugerir que el valle aluvial retendría metales en una magnitud significativa y plantea simultáneamente la necesidad de realizar un mayor esfuerzo en la cuantificación de dicha magnitud.

En el Río de la Plata, los elevados valores observados en San Isidro se deben a que el sitio de muestreo está ubicado entre la desembocadura de dos arroyos entubados que deberían conducir descargas pluviales pero que evidencian el aporte de conexiones cloacales e industriales. Este sitio recibe además, por el sector norte, la influencia del río Reconquista. Los elevados valores observados en Santo Domingo se relacionan con la desembocadura del canal homónimo, que junto con el río Reconquista y Matanza-Riachuelo drenan el cinturón industrial de la ciudad de Buenos Aires. Ezpeleta, Quilmes y Berisso reflejan la influencia de las descargas cloacales de la ciudad de Buenos Aires y La Plata, respectivamente, recibiendo la descarga cloacal diaria de millones de personas, sin ningún tipo de tratamiento previo. En muestreos sucesivos se llegaron a registrar diferencias en órdenes de magnitud en las concentraciones de Cr, sugiriendo la ocurrencia de descargas en forma discontinua.

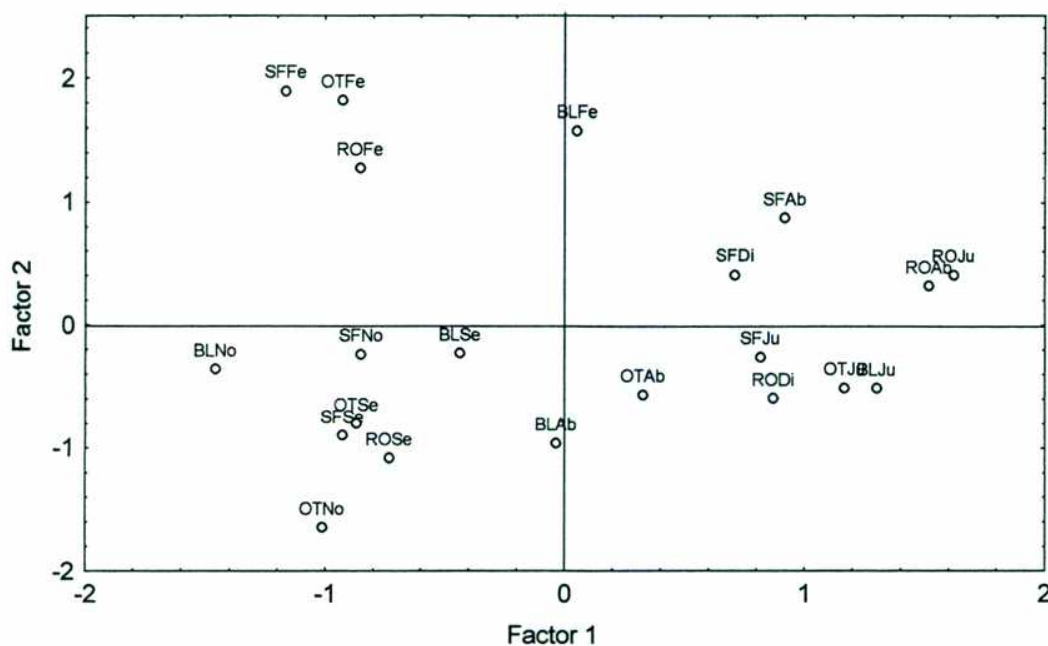
El contenido de metales pesados en los sedimentos (Tabla 12) se relacionó tanto con las características de los mismos como con la distancia a las fuentes contaminantes. Lugares tales como San Isidro y Santo Domingo, próximos a descargas contaminantes, presentaron los mayores valores. Por el contrario, sitios de activa sedimentación alejados de las fuentes puntuales de contaminación (P. Blanca), con sedimentos caracterizados por el predominio de las fracciones de menor tamaño de grano, presentaron aproximadamente los mismos niveles de metales que lugares más cercanos a las descargas contaminantes (P. Lara, Hudson), pero con costas arenosas.

El contenido de metales pesados en *S. californicus* fue superior en los sitios cercanos a las descargas contaminantes: San Isidro, Santo Domingo, Berisso y Ezpeleta (Tabla 13). El hecho de que los metales Zn, Pb y Cd fueron acumulados principalmente en la inflorescencia, representaría un mecanismo de autodepuración. Baudo *et al.* (1985) observaron una acumulación selectiva de metales en la inflorescencia de *Phragmites* en el lago Endine, y en los frutos de *Thypha* del lago Hurón. La falta de correlación observada entre el contenido de metales pesados en el tejido vegetal y en los sedimentos y agua también fue observada por Guilizoni (1975) para *Scirpus olneyi* y *Phragmites communis* en el lago Endine, y explicado como el resultado de mecanismos de absorción selectiva. *S. californicus* presentó un buen crecimiento en los sitios con las más elevadas concentraciones de metales debido a que estas se registraron en coincidencia con las más elevadas de nutrientes (Tabla 14). Por ejemplo, los tallos en Berisso, donde la concentración de amonio en el agua era de  $3.2 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ , se hallaban entre los más altos medidos. Sin embargo, el peso seco de las inflorescencias y su relación con el peso seco del tallo fueron menores en los sitios más contaminados (Tabla 14).

**Figura 12.** Representación de los dos primeros ejes del Análisis de Componentes Principales realizado con las concentraciones de metales en el agua del río Paraná.



**Figura 13.** Representación de los "scores" del Análisis de Componentes Principales. (Abreviaturas: Sitios: SF: Santa Fe, RO: Rosario, BL: Brazo Largo, OT: Otamendi; Fechas: No: Noviembre, Fe: Febrero, Ju: Junio, Se: Septiembre, Di: Diciembre, Ab: Abril).



**Tabla 9.** Concentración de metales pesados en el agua del río Paraná en las fechas consignadas.

	Fecha	Cd	----- $\mu\text{g L}^{-1}$ -----				Fe $\text{mg L}^{-1}$
			Zn	Pb	Cr	Hg	
Santa Fe	Nov. 93	1.1	35	5.0	5	2	1.1
	Feb. 94	1.0	81	6.8	58	2	0.4
	Jun. 94	1.2	21	8.7	13	<1	0.8
	Set. 94	<1	60	5.9	10	1	0.4
	Dic. 94	<1	50	10.0	46	<1	1.3
	Abr. 95	1.0	42	5.0	28	<1	4.2
	Media	-	48	6.9	27	-	1.7
	Error est.	-	8	0.8	9	-	0.6
Rosario	Nov. 93	0.3	28	5.0	10	50	0.7
	Feb. 94	1.0	68	5.6	36	2	1.8
	Jun. 94	1.1	35	9.9	13	<1	3.2
	Set. 94	<1	40	5.0	12	1	0.7
	Dic. 94	<1	35	10.0	20	<1	1.5
	Abr. 95	1.0	37	10.0	15	<1	3.0
	Media	-	41	7.6	18	-	1.8
	Error est.	-	6	1.1	4	-	0.4
B. Largo	Nov. 93	1.0	53	5.0	5	2	0.1
	Feb. 94	1.0	55	6.3	37	2	3.6
	Jun. 94	<1	35	9.5	11	<1	3.2
	Set. 94	<1	80	7.4	10	1	3.2
	Dic. 94	<1	170	11.0	14	<1	1.8
	Apr. 95	<1	39	5.0	10	<1	2.7
	Media	-	72	7.4	15	-	2.0
	Error est.	-	21	1.0	5	-	0.4
Otamendi	Nov. 93	0.2	23	5.0	5	2	1.2
	Feb. 94	1.0	74	3.6	45	2	2.9
	Jun. 94	<1	35	8.8	12	<1	3.2
	Set. 94	<1	70	<5	11	<1	0.7
	Dic. 94	<1	150	100.0	24	<1	1.8
	Abr. 95	<1	36	5.0	17	<1	2.9
	Media	-	65	21.2	19	-	2.1
	Error est.	-	19	15.7	6	-	0.4

**Tabla 10.** Contenido de metales pesados en sólidos suspendidos del río Paraná en las fechas consignadas y en sedimentos de fondo en P. Constanza.

	Fecha	Cd	Zn	Pb	Cr	Fe
		-----mg kg <sup>-1</sup> -----				%
Santa Fe	Nov. 93	<1	82	146	114	3.3
	Feb. 94	<1	88	176	127	4.1
	Jun. 94	<1	93	44	42	3.4
	Set. 94	<1	84	16	69	3.4
	Dic. 94	<1	106	55	43	2.7
	Abr. 95	<1	111	64	41	3.5
	Media	-	94	84	73	3.4
	Error est.	-	5	26	16	0.2
Rosario	Nov. 93	<1	85	241	134	3.7
	Feb. 94	<1	90	175	153	3.6
	Jun. 94	<1	117	126	72	3.1
	Set. 94	<1	88	33	79	3.3
	Dic. 94	<1	93	160	44	3.6
	Media	-	95	147	96	3.5
	Error est.	-	5	34	20	0.1
B. Largo	Nov. 93	<1	86	123	119	3.4
	Feb. 94	<1	108	157	154	4.1
	Jun. 94	<1	96	54	57	3.7
	Set. 94	<1	123	110	75	3.5
	Dic. 94	<1	68	75	57	3.4
	Apr. 95	<1	85	43	38	3.2
	Media	-	94	94	83	3.6
	Error est.	-	8	18	18	0.1
Otamendi	Nov. 93	<1	98	179	133	3.8
	Feb. 94	<1	104	130	202	3.8
	Jun. 94	<1	123	21	67	3.7
	Set. 94	<1	108	84	56	3.8
	Dic. 94	<1	128	50	43	3.5
	Abr. 95	<1	108	54	29	4.4
	Media	-	112	86	88	3.8
	Error est.	-	5	24	27	0.1
P.Constanza(cauce)	Media		49	21	41	2.1
	Error est.		13	10	7	0.3
P.Constanza(valle)	Media		82	24	54	2.4
	Error est.		13	10	6	0.3

**Tabla 11.** Concentración de metales pesados en el agua de la margen derecha del Río de la Plata en las fechas consignadas.

	Fecha	Cd	Zn	----- $\mu\text{g L}^{-1}$ -----			Fe $\text{mg L}^{-1}$
				Pb	Cr	Hg	
San Isidro	Nov. 93	0.9	45	10	5	2	-
	Jun. 94	3.6	180	31	21	<1	4.0
	Dic. 94	<1	82	11	170	-	2.1
Sto. Domingo	Jun. 94	<1	83	10	145	<1	1.8
	Jul. 95	<1	31	9	58	-	0.9
	Jul. 95 (canal)	<1	48	5	154	-	0.8
Quilmes	Nov. 94	0.6	60	16	6	2	-
	Jun. 94	<1	114	26	81	<1	4.0
	Jul. 95	<1	41	12	75	-	2.9
Ezpeleta	Nov. 93	1.4	69	14	9	6	-
	Jun. 94	1.1	230	33	57	<1	3.1
	Jul. 95	<1	48	14	82	-	2.4
Hudson	Nov. 93	1.0	71	15	7	2	-
Pta. Lara	Nov. 93	0.6	43	14	4	3	-
	Jun. 94	<1	43	13	15	<1	2.4
	Jul. 95	<1	24	5	25	-	1.6
Berisso	Jun. 94	<1	58	22	17	<1	3.4
	Jul. 95	<1	68	11	40	-	0.5
Pta. Blanca	Nov. 93	0.8	41	5	5	2	-
	Jun. 94	5.0	40	20	20	<1	2.6
	Feb. 95	2.3	69	10	66	<1	8.3

**Tabla 12.** Contenido de metales pesados en sedimentos de fondo de la margen derecha del Río de la Plata en las fechas consignadas.

	Fecha	Cd	Zn	----- $\text{mg kg}^{-1}$ -----			Fe %
				Pb	Cr		
San Isidro	Dic. 93	3.6	624	185	361	3.6	
	Jun. 94	<1	157	164	112	1.8	
Sto. Domingo	Jun. 94	<1	107	103	107	1.9	
Quilmes	Dic. 94	<1	109	30	46	1.6	
	Jun. 94	<1	128	60	95	3.5	
Ezpeleta	Dic. 93	<1	149	41	68	1.8	
Hudson	Dic. 93	<1	40	15	35	1.0	
Pta. Lara	Dic. 93	<1	84	30	44	1.8	
	Jun. 94	<1	49	30	66	1.9	
Berisso	Jun. 94	<1	169	44	68	2.6	
Pta. Blanca	Dic. 93	<1	113	39	123	3.8	
	Jun. 94	9.4	34	21	60	2.5	

**Tabla 13.** Contenido de metales pesados en el tejido de *Scirpus californicus*.

		Cd	Zn	Pb	Cr	Fe
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
Brazo Largo	Tallo	1.1	9.6	<1	2.2	245
	Infloresc.	<0.2	nd	<1	0.5	74
	Rizoma	<0.2	25.0	<1	1.4	396
San Isidro	Tallo	0.2	11.1	<1	2.7	252
	Infloresc.	1.2	23.6	5.9	3.2	549
	Rizoma	<0.2	3.9	1.3	0.3	210
Sto Domingo	Tallo	0.5	4.4	<1	6.3	90
	Infloresc.	<0.2	13.4	<1	261.0	320
	Rizoma	<0.2	nd	2.1	11.9	713
Quilmes	Tallo	<0.2	4.1	<1	1.1	55
	Infloresc.	0.6	16.0	4.1	2.2	2700
	Rizoma	<0.2	nd	<1	0.2	413
Ezpeleta	Tallo	<0.2	7.3	<1	5.5	123
	Infloresc.	0.5	7.7	4.5	4.2	267
	Rizoma	0.3	11.9	1.4	4.6	708
Punta Lara	Tallo	<0.2	6.0	<1	2.4	90
	Infloresc.	<0.2	15.5	<1	2.2	1200
	Rizoma	<0.2	8.1	<1	1.9	266
Berisso	Tallo	<0.2	4.7	<1	2.3	557
	Infloresc.	<0.2	34.2	8.4	2.2	445
	Rizoma	<0.2	3.6	<1	0.2	40
Pta Blanca	Tallo	<0.2	7.9	2.6	9.0	1500
	Infloresc.	0.2	15.3	1.9	5.0	738
	Rizoma	0.7	5.4	<1	0.4	70

**Tabla 14.** Altura y peso de tallos, y peso de inflorescencias de *S. californicus* en el Bajo Paraná y margen derecha del Río de la Plata.

Sitio	Altura tallo (m)	Peso tallo (g)	Peso Inflor. (g)	% del tallo
Brazo Largo	2.35	10.7	0.44	4.1
San Isidro	2.21	11.4	0.07	0.6
Santo Domingo	2.26	10.0	0.06	0.6
Quilmes	2.05	7.8	0.08	1.0
Ezpeleta	2.08	8.7	0.21	2.4
Punta Lara	1.97	8.0	0.64	8.1
Berisso	2.35	10.7	0.06	0.6
Punta Blanca	2.16	9.3	0.78	8.3

## **DINAMICA DE METALES EN HUMEDALES COSTEROS.**

Los resultados obtenidos en los capítulos precedentes nos permiten observar que la influencia antrópica ejercida sobre el delta del Paraná y la margen derecha del Río de la Plata es importante. Se observó que los niveles de metales pesados en agua en ambas áreas superan notoriamente los valores máximos permisibles para la protección de la vida acuática. El destino final de los contaminantes que ingresan a la cuenca y sus efectos tóxicos agudos y crónicos sobre la flora de la región no han sido convenientemente evaluados. Estos hechos plantean la necesidad de realizar un mayor esfuerzo en la cualificación y cuantificación de dichos efectos en el ambiente. La retención de sólidos suspendidos, junto con su carga de metales adsorbidos, al ingresar el agua del río al valle aluvial, sumado a la probable precipitación de parte de los metales en solución, ponen de manifiesto la necesidad de evaluar la situación actual de la planicie aluvial como receptora de una fracción significativa del impacto antrópico.

### **OBJETIVOS**

- Evaluar la importancia de los humedales costeros en el ciclo de los metales.
- Establecer en que medida pueden ser considerados sumideros de los mismos.
- Cuantificar la bioacumulación por parte de la vegetación dominante.



## MATERIALES Y METODOS

**Sitios de muestreo:** El trabajo se desarrolló en el valle aluvial en P. Constanza (delta del Paraná) y en el juncal en P. Blanca (Río de la Plata). Las principales características físicas de ambos sitios se hallan descriptas en capítulos precedentes. En P. Constanza se establecieron dos sitios de muestreo: uno sobre la franja de vegetación que se desarrolla a orillas del río Paraná Guazú, y el otro aproximadamente 50 m hacia el interior del valle aluvial. En el Río de la Plata los muestreos se realizaron en el interior del juncal intermareal, a aproximadamente 60 m del albardón y a 200 m del canal que lo une con el río.

**Procedimientos analíticos:** La metodología utilizada se halla descripta en capítulos precedentes. Todas las medidas fueron hechas por triplicado. Se midió la conductividad, el pH y el contenido de oxígeno disuelto, y se tomaron muestras de agua subsuperficiales para la determinación del contenido de PRS,  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , PT, COT, sólidos suspendidos y metales pesados. Se tomaron muestras de sedimentos de fondo. Se determinó la granulometría de los mismos por el método de Boyoucus. Tres réplicas de rizomas, tallos e inflorescencias de *S. californicus* fueron secadas a 60°C y molidas. Cada réplica consistía en un conjunto de aproximadamente 10 ejemplares. En submuestras de las inflorescencias se separaron las semillas del resto de las estructuras y se las pesó por separado. Las muestras de agua para la determinación de metales fueron digeridas como se detalló en capítulos anteriores. La digestión de las muestras de sedimentos y de tejido vegetal fue realizada con un digestor de microondas (CEM MS-2000) equipado con recipientes de teflón presurizados. Se determinó el contenido de Cu, Zn, Pb, Cr y Fe con la metodología anteriormente descripta.

**Análisis estadístico:** Los datos sobre el contenido de metales pesados en agua, sedimentos y tejido vegetal fueron evaluados con los tests de Lilliefors y Bartlett para verificar el cumplimiento de los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianzas, respectivamente (Sokal y Rolfh, 1979). Los datos que no cumplieron con los supuestos fueron transformados en logaritmos. Se comparó el contenido de metales en agua y sedimentos mediante ANOVA de dos factores, siendo los sitios de muestreo y las fechas los factores principales. Las fechas y los sitios fueron comparadas mediante contrastes de Tukey. Se realizaron ANOVA de un factor en cada fecha para comparar el contenido de metales en el tejido vegetal entre los sitios de muestreo. Los sitios fueron comparados con contrastes de Tukey. Se utilizó el programa estadístico STATISTICA (1993) para la realización de los análisis.

## RESULTADOS

**Composición del agua.** En la Tabla 15 se observa el contenido de metales en agua en los tres sitios de muestreo. Excepto los valores de Zn en Septiembre de 1995 y de Fe en Abril de 1996, la concentración de metales fue aparentemente inferior en el valle aluvial que en el río, si bien las diferencias observadas no fueron significativas. Las concentraciones de Cr y Cu fueron mayores en el humedal intermareal ( $p < 0.05$ ). La concentración de Zn en este sitio fue superior que en el humedal del valle aluvial y que en el río con una significación de  $p = 0.06$ . La concentración de Pb resultó por debajo del nivel de detección en la mayoría de los muestreos. En los primeros dos muestreos la concentración de Fe fue mayor en el río y en el humedal

intermareal que en el valle aluvial. En Abril de 1996 la concentración en ambos humedales fue superior que en el río ( $p < 0.05$ ), mientras que en el último muestreo no se observaron diferencias significativas entre los sitios.

En la Tabla 16 se resumen los parámetros limnológicos determinados en los tres sitios de muestreo. Los resultados fueron coincidentes con los expuestos en la primer parte de este trabajo para el período 93-94. El agua del río Paraná registró elevados tenores de oxígeno disuelto y su pH osciló en torno a la neutralidad. La conductividad fue relativamente baja ( $102-166 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) y el contenido de sólidos suspendidos comparativamente elevado ( $59-95 \text{ mg L}^{-1}$ ), determinando una baja transparencia del agua a lo largo del año (lectura del disco de Secchi: 8-24 cm). La profundidad del agua en el valle aluvial en P. Constanza se mantuvo entre 15 y 30 cm a lo largo del estudio, aunque en forma ocasional el nivel de agua se encontró por debajo de la superficie de los sedimentos. El contenido de sólidos suspendidos, oxígeno, pH y  $\text{NO}_3^-$  fueron significativamente menores en el humedal que en el río ( $p < 0.05$ ). La temperatura osciló entre 7 y  $27^\circ\text{C}$  en superficie. A pesar de la poca profundidad del agua, se observaron variaciones verticales en este parámetro: en Diciembre de 1995 la temperatura disminuyó de  $21^\circ\text{C}$  en superficie a  $17^\circ\text{C}$  en el fondo. La concentración de oxígeno disuelto en superficie se mantuvo entre  $1-5.9 \text{ mg L}^{-1}$ . Se observaron variaciones verticales con una mayor depleción de este elemento hacia la superficie de los sedimentos. El contenido de  $\text{NO}_3^-$  disminuyó desde el río (media  $212 \mu\text{g L}^{-1}$ ) hacia el humedal (media  $27 \mu\text{g L}^{-1}$ ) ( $p < 0.05$ ), mientras que el  $\text{NH}_4^+$  no difirió significativamente entre ambos sitios. El contenido de  $\text{HCO}_3^-$ , PRS y  $\text{Ca}^{2+}$  fue superior en el humedal del valle aluvial ( $p < 0.05$ ). La conductividad, al igual que los restantes iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) no difirieron significativamente entre los dos sitios. El humedal intermareal presentó valores de pH, oxígeno disuelto,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  superiores a los registrados en el humedal del valle aluvial ( $p < 0.05$ ). El contenido de sólidos suspendidos, conductividad,  $\text{HCO}_3^-$ ,

Mg<sup>2+</sup>, así como la mayoría de los iones medidos fue también mayor ( $p < 0.05$ ), a excepción del PRS y del Ca<sup>2+</sup>. En Diciembre de 1995 los valores de conductividad, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fueron un orden de magnitud mayores, en coincidencia con un fuerte viento proveniente del sector sudeste que aportó agua con una mayor fuerza iónica desde la zona exterior del estuario. Debido a que tales eventos ocurren en forma esporádica a lo largo del año, las concentraciones medidas no fueron consideradas cuando se calcularon las medias de la Tabla 16.

**Características de los sedimentos.** En la Tabla 17 se consigna el contenido de metales en los sedimentos de fondo en los tres sitios de muestreo. Su contenido no varió significativamente en el tiempo. Los sedimentos del río presentaron los menores valores, los del humedal del valle aluvial fueron intermedios y, a excepción del Cu, el humedal intermareal presentó los mayores valores de los tres sitios ( $p < 0.01$ ). En la Tabla 18 se consigna la granulometría, pH y contenido de materia orgánica en los sedimentos de los tres sitios. Los sedimentos del río resultaron arenosos con un bajo contenido de materia orgánica, mientras que los de los humedales fueron arcillosos con un elevado contenido de materia orgánica, observándose mayores valores en los del valle aluvial en P. Constanza. Los sedimentos de ambos humedales presentaron un estrato negro a una profundidad variable a lo largo del año. Hacia fines del verano la mayor parte del perfil de los sedimentos era negra, a excepción de un delgado estrato superficial de unos pocos mm de espesor. Un fuerte olor denotaba la liberación de sulfuros desde los sedimentos a lo largo del año. No se observó una capa negra en los sedimentos del río. En cambio, un perfil predominantemente grisáceo presentaba áreas rojizas rodeando a las raíces y rizomas activos, mientras que se observaban zonas negras alrededor de rizomas muertos.

**Metales en la vegetación.** En la Tabla 19 se observa el contenido de metales en la vegetación en los tres sitios de muestreo. El contenido de Cr fue superior en los tallos que en las inflorescencias y rizomas. En los tallos, el Cr fue superior a fines del otoño, cuando los mismos estaban secos en pie. En el otoño temprano, el contenido de Cr en los tallos fue superior en el humedal de marea que en el del valle aluvial ( $p < 0.05$ ). Los rizomas presentaron el mayor contenido de Cr al inicio de la época de crecimiento, disminuyendo durante el transcurso de la misma y aumentando nuevamente hacia fines del otoño. En las dos últimas fechas el contenido de Cr en los rizomas fue superior en el humedal intermareal ( $p < 0.05$ ). Las inflorescencias se desarrollaron más tempranamente en el humedal intermareal. El primer muestreo se llevó a cabo a fines del invierno, mientras que en el río y en el valle aluvial no se observó su presencia hasta Diciembre. En las inflorescencias el contenido de Cr fue superior en las fases tempranas del desarrollo (Septiembre de 1995 en el humedal intermareal y Diciembre de 1995 en el río y el humedal del valle aluvial) y disminuyó hacia el final de la época de crecimiento (Marzo - Abril), en coincidencia con la liberación de las semillas. En Diciembre de 1995, las semillas contribuían con un 30-50 % del peso seco total de la inflorescencia, disminuyendo a 2-12 % en el muestreo de Marzo-Abril. Al igual que en los tallos, el contenido de Cr en las inflorescencias registró un aumento final en el otoño tardío, con posterioridad a la liberación de las semillas, permaneciendo únicamente estructuras accesorias. En el otoño, el contenido de Cr en las inflorescencias fue superior en el humedal intermareal ( $p < 0.05$ ).

El contenido de Pb en el material vegetal se encontró por debajo del nivel de detección ( $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) en los tres sitios de muestreo a lo largo del período de estudio, independientemente del contenido de este elemento en los sedimentos.

El contenido de Cu en el tejido vegetal fue superior en los rizomas e inflorescencias que en los tallos. Su contenido en los rizomas fue superior en el río ( $p < 0.05$ ), a pesar del mayor

contenido de Cu en los sedimentos del humedal intermareal. El contenido de Cu en los tallos no presentó diferencias significativas entre los sitios de muestreo. En otoño se observaron mayores valores de Cu en las inflorescencias en el humedal del valle aluvial que en el río y en el humedal intermareal ( $p < 0.05$ ).

El contenido de Zn en el tejido vegetal fue superior en los rizomas, intermedio en las inflorescencias y menor en los tallos en los tres sitios de muestreo. No se observó una tendencia temporal en el contenido de este elemento en los rizomas. En otoño, el contenido de Zn en los rizomas fue superior en el río ( $p < 0.05$ ). Como fue mencionado con anterioridad, las inflorescencias se desarrollaron más tempranamente en el humedal intermareal, donde las concentraciones de Zn fueron superiores durante las etapas de desarrollo temprano, disminuyendo en los dos muestreos posteriores (Diciembre y Marzo-Abril), para aumentar nuevamente durante el otoño tardío (Junio de 1996). En el río y en el humedal del valle aluvial se observó también un aumento en Junio, siendo el contenido de Zn en este muestreo mayor en el humedal intermareal, intermedio en el del valle aluvial y menor en el río ( $p < 0.05$ ). El mayor contenido de Zn en los tallos se observó al inicio del período de crecimiento (Septiembre de 1995), cuando los mismos tenían una altura de aproximadamente 0.5 m, disminuyó a lo largo de la época de crecimiento, cuando los tallos alcanzaron los 2 m de altura, y registró el mayor contenido al fin del otoño, una vez que los tallos se secaron. Al inicio de la época de crecimiento el contenido de Zn en los tallos fue superior en el humedal del valle aluvial que en el de marea ( $p < 0.05$ ), mientras que al final del período de crecimiento no se observaron diferencias significativas entre ambos, siendo menor el contenido en el humedal del valle aluvial que en el río ( $p < 0.05$ ).

El contenido de Fe en el tejido vegetal fue usualmente superior en los rizomas, sin observarse una variación estacional importante. En las inflorescencias presentó un importante

incremento en todos los sitios a fin del otoño, observándose los mayores valores en el humedal intermareal ( $p < 0.05$ ). El contenido de este elemento en los tallos también presentó un importante incremento en otoño en los humedales, pero no en el río, siendo mayor su contenido en el humedal intermareal que en el del valle aluvial ( $p < 0.05$ ).

## DISCUSION

Debido a que el agua del valle aluvial es aportada por el cauce principal del río con cada elevación del nivel hidrométrico, su composición química inicial no difiere entre ambos ambientes. No obstante, en el interior del valle aluvial el agua se diferencia progresivamente, siendo los cambios más notables la disminución del contenido de sólidos suspendidos, oxígeno disuelto y  $\text{NO}_3^-$ , y el aumento de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y PRS. A pesar de no ser estadísticamente significativas, las menores concentraciones de metales (5 a 50 %) en el agua del valle aluvial fueron consistentes con un contenido significativamente mayor en los sedimentos en este sitio, sugiriendo una importante capacidad de retención de metales en el valle. Concentraciones mayores de metales en agua en el humedal intermareal sugieren una mayor carga en este sitio, causando el mayor contenido de Fe, Cr y Zn en los sedimentos. En el valle aluvial, una mayor retención de metales estuvo asociada con un elevado contenido de materia orgánica en los sedimentos, consistente con resultados previos de Otte *et al.* (1993). En los tres sitios de muestreo la producción primaria de las macrófitas fue elevada. En el valle aluvial se produjo acumulación de materia orgánica, pero no en la costa del río, sitio en el cual la velocidad de la corriente previno la acumulación, como puede ser inferido por la textura de los sedimentos dominada por la fracción arena. La disminución observada en la concentración de oxígeno

disuelto y de  $\text{NO}_3^-$  en el agua del humedal fue indicativa de una gran demanda de aceptores de electrones causada por la descomposición de la materia orgánica en los sedimentos. El color negro de los sedimentos del humedal y su fuerte olor evidencian la formación de  $\text{FeS}_2$ , y consecuentemente, un bajo potencial redox. Es de esperar un potencial redox mayor en los sedimentos del río que en los del humedal debido a la alta porosidad y bajo contenido de materia orgánica, estando en contacto permanente con una corriente de agua con elevadas concentraciones de oxígeno disuelto. La presencia de una zona roja alrededor de los rizomas vivos y de zonas negras en torno de los muertos proveen más evidencia al respecto. En el agua del río, con un alto contenido de oxígeno y pH neutro, el Zn, Pb y Fe estarían presentes principalmente como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  según el programa MINEQL. Como fue discutido en capítulos precedentes, la proporción de metales asociada a la fracción particulada en el río Paraná es significativa. La disolución parcial del material suspendido rico en carbonatos luego de su sedimentación en el ambiente ácido del valle aluvial causó el aumento de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y PRS en el agua. La acidificación también podría causar la solubilización de los metales adsorbidos. La difusión de los metales disueltos hacia los sedimentos reductores causaría su fijación como sphaerlita ( $\text{ZnS}$ ), galeno ( $\text{PbS}$ ), pirita ( $\text{FeS}$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) (MINEQL, Bodek *et al.*, 1988). La mayor retención de metales en los sedimentos del humedal sugiere que los procesos que llevan a la fijación de los metales prevalecen por sobre los que llevan a su disolución. Debido a que las aguas del humedal intermareal son más duras y más alcalinas que las del humedal del valle aluvial, los metales se encontrarían asociados a carbonatos en una mayor proporción en este ambiente, estimado por el programa MINEQL. Como los sedimentos en el humedal intermareal son también ácidos y reductivos, la especiación de los metales en los mismos sería similar a la estimada para el humedal del valle aluvial. En el río Paraná, tanto el Cr(VI) como el Cr(III) serían transportados por el agua del río, el primero predominantemente



en la fracción disuelta y el segundo en la particulada (Masscheleyn *et al.*, 1992). En el humedal, el estancamiento del agua causa la sedimentación del Cr(III) presente en la fracción particulada, mientras que el Cr(VI) sería removido de la solución por difusión y reducción en el gradiente de potencial redox presente en la interfase agua-sedimento. Masscheleyn *et al.* (1992) observaron que tanto el Cr(VI) como el Cr(III) agregados a “cores” conteniendo sedimentos del humedal y el agua sobrenadante eran rápidamente (10 días) removidos de la columna de agua. El Cr(VI) era reducido en su totalidad antes de la desaparición de los  $\text{NO}_3^-$ . Como en nuestro sitio de estudio los  $\text{NO}_3^-$  que ingresan desde el río sufren una rápida disminución en el humedal, es de esperarse que el Cr(VI) aportado por el río sea reducido a Cr(III) en las inmediaciones de la interfase agua-sedimento. El Cr(III) retenido en los sedimentos no sería convertido a Cr(VI), aun si los sedimentos fueran reoxidados (Masscheleyn *et al.*, 1992).

La concentración de metales en el tejido vegetal fue generalmente superior en los rizomas, excepto el Cr, que tendió a ser mayor en los tallos. Baudo *et al.* (1985) observaron mayores concentraciones de metales en los rizomas de *Typha latifolia* y las interpretaron como un proceso de inactivación y almacenaje del exceso de elementos tóxicos en las paredes celulares de los rizomas y raíces. Otte *et al.* (1991) observaron concentraciones de metales 2 a 3 veces superiores en las raíces que en los tallos de monocotiledóneas (como *S. californicus*), mientras que las dicotiledóneas presentaron concentraciones de metales similares en tallos y raíces. El mayor contenido de Fe, Zn y Cu, pero no de Cr, medido en los rizomas muestreados en el río a pesar de registrar el menor contenido de metales en los sedimentos sugiere la influencia de la condición redox de los mismos sobre la biodisponibilidad de los metales. Tanto condiciones fuertemente reductoras como oxidantes producen la inmovilización de los metales como precipitados de sulfuros e hidróxidos insolubles, respectivamente, siendo mayor la movilidad asociada con potenciales redox intermedios (Jackson *et al.*, 1993). Gambrell *et al.* (1991)

observaron elevados niveles de Zn soluble en condiciones ácidas y oxidantes, y Gambrell (1994) observó que la absorción de Cu y Zn por parte de las plantas aumentaba con el aumento del potencial redox de los sedimentos. Por el contrario, el Cr soluble se ve menos afectado por el pH y la condición redox de los sedimentos (Gambrell *et al.*, 1991; Masscheleyn *et al.*, 1992).

En el río, el mayor contenido de metales (excepto el Cr) en los rizomas fue acompañado por un menor contenido de metales en tallos e inflorescencias. Otte *et al.* (1991) no observaron correlación entre el contenido de metales en tallos y rizomas de diferentes especies en un relevamiento realizado en humedales costeros en Holanda. Parece posible que la traslocación de los metales fuera altamente variable en respuesta a condiciones específicas en cada sitio.

En los humedales, el mayor contenido de Fe, Cr y Zn en las inflorescencias ocurrió en coincidencia con los mayores valores de estos elementos en los sedimentos, sugiriendo una relación causal. Otte *et al.* (1993) registraron correlaciones entre el contenido de Zn en raíces e inflorescencias de *Spartina anglica* y el contenido en sedimentos. Jackson *et al.* (1991) y Reimer y Duthie (1993) observaron que la concentración de metales en planta se correlacionó con el contenido de metales en los sedimentos en macrófitas sumergidas. En nuestro estudio, el contenido de Cu en los sedimentos no fue significativamente diferente en ambos humedales, mientras que el contenido de Cu en las inflorescencias fue superior en el humedal del valle aluvial. Siendo mayor el contenido de materia orgánica en el humedal del valle aluvial que en el intermareal, podría esperarse en el primer sitio una mayor concentración de ligandos orgánicos de origen natural y consiguientemente una mayor disponibilidad del Cu. Jackson *et al.* (1993) observaron que el contenido de Zn y Cu en las plantas estaba correlacionado con el contenido de materia orgánica en los sedimentos y con el pH, pero no con la concentración de metales en los sedimentos. Chaney (1988) observó que la adición de quelantes al suelo incrementó la absorción de metales por las plantas y sugirió que la formación de ligandos en los suelos durante la

degradación anaeróbica de residuos orgánicos puede ejercer un importante efecto sobre la absorción por parte de la vegetación, enfatizando que la mayor parte del Cu en el suelo se encuentra quelado, mientras que el Zn en el suelo es quelado solo parcialmente.

La variación estacional de la concentración de metales en las partes de las plantas también fue observado por Otte *et al.* (1991), e interpretado como debido a diferencias en la disponibilidad de los metales en el suelo a lo largo del período de crecimiento o como a variaciones en la ubicación de metales y biomasa durante el período de crecimiento. El primer mecanismo propuesto no parece ser el responsable de las diferencias observadas en el presente estudio pues el ambiente de los sedimentos se mantuvo aproximadamente constante a lo largo del período de crecimiento. La traslocación de nutrientes y sustancias de reserva desde los tallos senescentes hacia los rizomas, como lo sugiere la disminución en el contenido de N y P en los tallos (Fig. 9), contribuyó al aumento observado en el contenido de Zn, Fe y Cr en los mismos en el otoño tardío. Sin embargo, un aumento similar en el contenido de metales en otoño fue observado en las inflorescencias sin una disminución paralela en el contenido de N o P. Baudo *et al.* (1985) observaron concentraciones crecientes de Cr, Cu y Zn en las inflorescencias de *Phragmites australis* a lo largo del período de crecimiento. Los metales fueron selectivamente acumulados en estructuras accesorias de las inflorescencias. Concentrar el Zn, Cr y Fe en partes de la planta que se perderán durante el invierno, tal como los tallos secos y estructuras de las inflorescencias con posterioridad a la liberación de las semillas, representa una capacidad de localización selectiva e y provee a *S. californicus* con un mecanismo de detoxificación.

El contenido de metales en el tejido de las plantas fue generalmente inferior al de los sedimentos. En forma similar, Baudo *et al.* (1985) observaron que valores medidos en *Typha* y *Phragmites* nunca excedieron a los presentes en el substrato. La concentración de metales en el tejido vegetal y en los sedimentos observados en este estudio se hallan comprendidos entre los

valores registrados en la literatura, siendo menores que los observados en relevamientos que incluían áreas altamente contaminadas (Otte *et al.*, 1991; Baudo *et al.*, 1985).

Se puede concluir del presente capítulo que los humedales costeros representan importantes sumideros de metales, principalmente almacenados en los sedimentos, asociados con una alta carga de materia orgánica y, en consecuencia, con bajos potenciales redox. *S. californicus* presenta un buen crecimiento en sitios altamente contaminados. Esta alta tolerancia pareciera relacionarse con la baja solubilidad de los compuestos de sulfuros que la mayoría de los metales formarían en estos sedimentos. Es bien conocido que las plantas presentes en los humedales oxidan la rizósfera (Reddy *et al.*, 1989), creando un microambiente en el cual ocurre la absorción de nutrientes y metales. Sin embargo, *S. californicus* tiene la capacidad de atenuar la absorción excesiva de metales mediante la traslocación de los mismos hacia estructuras senescentes de la planta.

**Tabla 15.** Contenido de metales pesados en agua en el río Paraná Guazú, en el valle aluvial en P. Constanza y en el juncal intermareal en P. Blanca. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.

	Fecha	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe
		----- $\mu\text{g L}^{-1}$ -----				$\text{mg L}^{-1}$
Valle aluvial	Set.95	4.3 $\pm$ 1.5	23.7 $\pm$ 13.6	<5	3.0 $\pm$ 0.0	1.3 $\pm$ .06
	Dic.95	3.7 $\pm$ 2.9	25.3 $\pm$ 7.1	<5	9.0 $\pm$ 6.1	1.4 $\pm$ 0.1
	Abr.96	4.5 $\pm$ 0.7	20.3 $\pm$ 9.3	<5	6.7 $\pm$ 1.2	6.9 $\pm$ 1.5
	Jun.96	2.7 $\pm$ 0.6	25.0 $\pm$ 2.0	<5	3.5 $\pm$ 0.7	3.1 $\pm$ 1.1
Río Paraná Guazú	Set.95	8.0 $\pm$ 1.0	18.3 $\pm$ 6.0	<5	4.7 $\pm$ 1.2	2.0 $\pm$ 0.1
	Dic.95	5.3 $\pm$ 3.2	30.0 $\pm$ 2.0	<5	11.0 $\pm$ 8.0	2.2 $\pm$ 0.5
	Abr.96	4.7 $\pm$ 0.6	24.7 $\pm$ 5.5	7.3	10.7 $\pm$ 2.3	4.8 $\pm$ 0.2
	Jun. 96	3.0 $\pm$ 0.0	26.0 $\pm$ 0.0	<5	7.5 $\pm$ 6.0	3.3 $\pm$ 0.0
Juncal intermareal	Set.95	12.2 $\pm$ 5.4	20.0 $\pm$ 7.0	<5	8.6 $\pm$ 3.3	2.1 $\pm$ 0.8
	Dic.95	6.5 $\pm$ 3.3	53.0 $\pm$ 16.0	<5	8.8 $\pm$ 5.4	11.0 $\pm$ 6.7
	Abr.96	7.0 $\pm$ 1.2	31.0 $\pm$ 5.0	7.8 $\pm$ 1.9	21.6 $\pm$ 1.7	5.9 $\pm$ 0.8
	Jun. 96	3.6 $\pm$ 1.2	34.0 $\pm$ 6.8	<5	13.0 $\pm$ 5.6	3.4 $\pm$ 0.7

**Tabla 16.** Parámetros físicos y químicos medidos en el río Paraná Guazú, en el valle aluvial en P. Constanza y en el juncal intermareal en P. Blanca. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.

	Río P. Guazú	Valle aluvial	Juncal intermareal
T ( $^{\circ}\text{C}$ )	21 $\pm$ 6	18 $\pm$ 8	22 $\pm$ 7
O <sub>2</sub>	7.3 $\pm$ 1.2	3.4 $\pm$ 2.4	8.5 $\pm$ 1.9
Cond. ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	126 $\pm$ 28	167 $\pm$ 58	443 $\pm$ 150
pH	7.0 $\pm$ 0.4	6.0 $\pm$ 0.3	8.0 $\pm$ 0.9
Mat. susp. ( $\text{mg L}^{-1}$ )	74 $\pm$ 15	13 $\pm$ 4	77 $\pm$ 52
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	21 $\pm$ 6	36 $\pm$ 33	101 $\pm$ 87
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	212 $\pm$ 64	27 $\pm$ 19	426 $\pm$ 184
PRS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	41 $\pm$ 14	137 $\pm$ 80	102 $\pm$ 16
PT ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	175 $\pm$ 58	133 $\pm$ 22	377 $\pm$ 89
COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	4.6 $\pm$ 1.9	7.8 $\pm$ 4.8	8.6 $\pm$ 3.4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	42 $\pm$ 5	55 $\pm$ 5	95 $\pm$ 35
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	7.1 $\pm$ 2.7	6.1 $\pm$ 1.6	10 $\pm$ 2
Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	12.4 $\pm$ 2.6	14.3 $\pm$ 2.8	59 $\pm$ 10
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	7.9 $\pm$ 1.2	10.0 $\pm$ 1.2	11.5 $\pm$ 5.6
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3.9 $\pm$ 0.5	4.9 $\pm$ 1.4	11.2 $\pm$ 2.1
Na <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	15.2 $\pm$ 4.6	16.5 $\pm$ 4.8	48.0 $\pm$ 3.0
K <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2.6 $\pm$ 0.5	2.3 $\pm$ 1.0	4.8 $\pm$ 0.4

**Tabla 17.** Contenido de metales en sedimentos de fondo del río Paraná Guazú, del valle aluvial en P. Constanza y del juncal intermareal en P. Blanca. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.

	Fecha	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----				%
Valle aluvial	Set.95	58.3 $\pm$ 2.9	89.3 $\pm$ 4.9	27.7 $\pm$ 2.5	44.7 $\pm$ 7.1	2.8 $\pm$ 0.1
	Dic.95	31.7 $\pm$ 7.4	64.0 $\pm$ 4.4	<20	55.3 $\pm$ 0.6	2.1 $\pm$ 0.2
	Abr.96	29.0 $\pm$ 4.0	83.7 $\pm$ 14.0	31.0 $\pm$ 10.1	58.7 $\pm$ 19.0	2.5 $\pm$ 0.3
	Jun. 96	39.0 $\pm$ 5.5	92.0 $\pm$ 15.0	13.0 $\pm$ 3.0	57.6 $\pm$ 8.0	2.3 $\pm$ 0.3
Río Paraná Guazú	Set.95	28.7 $\pm$ 3.2	47.7 $\pm$ 8.3	<20	41.0 $\pm$ 6.6	2.0 $\pm$ 0.3
	Dic.95	26.0 $\pm$ 6.1	34.7 $\pm$ 1.2	<20	44.7 $\pm$ 10.5	1.7 $\pm$ 0.1
	Abr.96	11.7 $\pm$ 2.9	46.3 $\pm$ 4.0	28.6 $\pm$ 10.3	31.3 $\pm$ 9.1	2.2 $\pm$ 0.2
	Jun. 96	19.0 $\pm$ 2.1	66.0 $\pm$ 3.6	14.7 $\pm$ 2.9	46.0 $\pm$ 3.5	2.4 $\pm$ 0.1
Juncal intermareal	Set.95	60.0 $\pm$ 0.0	107.0 $\pm$ 2.8	53.5 $\pm$ 2.1	60.0 $\pm$ 0.0	4.2 $\pm$ 0.1
	Dic.95	37.3 $\pm$ 3.8	83.0 $\pm$ 6.0	42.0 $\pm$ 1.7	90.3 $\pm$ 0.6	3.9 $\pm$ 0.1
	Abr.96	35.7 $\pm$ 6.1	113.0 $\pm$ 17.9	<20	89.7 $\pm$ 9.3	4.4 $\pm$ 0.8
	Jun. 96	45.0 $\pm$ 1.0	130.0 $\pm$ 0.6	23.0 $\pm$ 0.0	83.0 $\pm$ 1.0	4.5 $\pm$ 0.4

**Tabla 18.** Contenido de C, pH y granulometría de los sedimentos de fondo del río Paraná Guazú, del valle aluvial en P. Constanza y del humedal intermareal en P. Blanca.

	Río Paraná Guazú	Valle aluvial	Juncal intemareal
pH	6.4 - 7	5.5 - 6.6	6.2 - 6.6
C (%)	0.4	10	4
Arcilla (%)	8	40	30
Limo (%)	34	36	45
Arena (%)	58	24	25

**Tabla 19.** Contenido de metales en tallo, inflorescencia y rizoma en el río Paraná Guazú, en el valle aluvial en P. Constanza y en el juncal intermareal en P. Blanca. Valores medios  $\pm$  error estándar.

		Fecha	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe	
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
Valle aluvial	<b>Tallo</b>	12/9/95	4.3 $\pm$ 2.3	12.1 $\pm$ 2.9	<1	1.8 $\pm$ 0.3	31 $\pm$ 20	
		8/12/95	2.9 $\pm$ 0.4	3.6 $\pm$ 1.2	<1	1.6 $\pm$ 0.6	31 $\pm$ 3	
		3/4/96	5.4 $\pm$ 1.1	30 $\pm$ 1.6	<1	1.7 $\pm$ 1.2	48 $\pm$ 9	
		4/6/96	1.5 $\pm$ 0.1	8.7 $\pm$ 0.3	<1	5.6 $\pm$ 1.1	174 $\pm$ 2	
	<b>Infloresc.</b>	8/12/95	3.9 $\pm$ 0.3	8.6 $\pm$ 0.6	<1	2.2 $\pm$ 1.0	43 $\pm$ 4	
		3/04/96	5.4 $\pm$ 1.1	6.5 $\pm$ 0.9	<1	0.2 $\pm$ 0.1	92 $\pm$ 11	
		4/06/96	7.1 $\pm$ 0.3	22.0 $\pm$ 0.6	<1	1.7 $\pm$ 1.0	260 $\pm$ 25	
	<b>Rizoma</b>	12/9/95	5.2 $\pm$ 0.4	20.0 $\pm$ 10.8	<1	4.3 $\pm$ 2.7	225 $\pm$ 85	
		8/12/95	6.5 $\pm$ 1.0	43.7 $\pm$ 17.0	<1	0.4 $\pm$ 0.2	615 $\pm$ 35	
		3/4/96	4.2 $\pm$ 1.9	2.8 $\pm$ 1.0	<1	0.3 $\pm$ 0.1	322 $\pm$ 123	
		4/6/96	6.1 $\pm$ 0.7	33.7 $\pm$ 11.6	<1	1.0 $\pm$ 0.2	415 $\pm$ 52	
	Río P. Guazú	<b>Tallo</b>	8/12/95	3.1 $\pm$ 0.7	4.8 $\pm$ 2.3	<1	2.0 $\pm$ 0.1	73 $\pm$ 6
3/4/96			2.1 $\pm$ 0.0	6.3 $\pm$ 0.0	<1	2.2 $\pm$ 0.6	147 $\pm$ 13	
4/6/96			1.8 $\pm$ 0.2	12.0 $\pm$ 1.0	<1	7.1 $\pm$ 1.2	113 $\pm$ 16	
<b>Infloresc.</b>		8/12/95	4.6 $\pm$ 0.5	6.1 $\pm$ 1.9	<1	1.3 $\pm$ 0.5	52 $\pm$ 12	
		3/4/96	3.6 $\pm$ 0.6	7.8 $\pm$ 3.2	<1	0.1 $\pm$ 0.0	76 $\pm$ 19	
		4/6/96	3.9 $\pm$ 0.3	14.5 $\pm$ 0.7	<1	0.8 $\pm$ 0.1	248 $\pm$ 36	
<b>Rizoma</b>		4/6/96	18.0 $\pm$ 1.4	74.0 $\pm$ 4.2	<1	1.5 $\pm$ 0.1	1205 $\pm$ 64	
Juncal intermareal		<b>Tallo</b>	5/9/95	1.5 $\pm$ 0.3	7.4 $\pm$ 1.2	<1	2.5 $\pm$ 1.5	78 $\pm$ 34
			12/12/95	3.3 $\pm$ 0.1	2.4 $\pm$ 1.1	<1	4.3 $\pm$ 2.3	193 $\pm$ 23
			26/3/96	2.2 $\pm$ 0.8	5.5 $\pm$ 2.2	<1	3.2 $\pm$ 0.6	113 $\pm$ 42
			12/6/96	1.6 $\pm$ 0.3	10.8 $\pm$ 1.3	<1	5.8 $\pm$ 0.4	489 $\pm$ 128
		<b>Infloresc.</b>	5/9/95	4.9 $\pm$ 2.4	24.5 $\pm$ 2.1	<1	3.0 $\pm$ 0.6	720 $\pm$ 198
	12/12/95		3.9 $\pm$ 0.2	8.9 $\pm$ 2.1	<1	1.5 $\pm$ 1.3	69 $\pm$ 10	
	26/3/96		3.1 $\pm$ 0.3	10.1 $\pm$ 4.4	<1	1.1 $\pm$ 0.3	145 $\pm$ 26	
	12/6/96		4.1 $\pm$ 0.5	27.0 $\pm$ 1.0		2.4 $\pm$ 0.2	427 $\pm$ 41	
	<b>Rizoma</b>	5/9/95	4.4 $\pm$ 1.6	35.7 $\pm$ 8.4	<1	1.3 $\pm$ 1.3	155 $\pm$ 56	
		12/12/95	4.4 $\pm$ 1.4	56.0 $\pm$ 35.0	<1	0.8 $\pm$ 0.5	1933 $\pm$ 306	
		26/3/96	3.2 $\pm$ 2.0	28.9 $\pm$ 24.0	<1	0.6 $\pm$ 0.3	225 $\pm$ 65	
		12/6/96	2.9 $\pm$ 1.4	31.0 $\pm$ 12.0	<1	2.3 $\pm$ 1.0	504 $\pm$ 50	

## CONTENIDO DE METALES EN BIVALVOS

Los ambientes del valle aluvial se presentaron como sistemas receptores y acumuladores de una parte importante de la contaminación por metales. No obstante, los niveles de metales traza registrados en el río Paraná y en el Río de la Plata superan a los valores recomendados para la protección de la vida acuática. El impacto crónico subletal y la bioacumulación en la fauna residente en el río permanecen inciertos, no contándose con información editada hasta la fecha sobre estudios en el área al respecto. Los moluscos han sido propuestos como organismos bioindicadores de contaminación (Foe y Knight, 1987). Los bivalvos invasores *Limnoperna fortunei* y *Corbicula fluminea* se presentan como posibles bioindicadores de impacto ambiental en la cuenca del Plata.

### OBJETIVO

- Evaluar la distribución geográfica de *L. fortunei* en el Bajo Paraná.
- Evaluar el estado de condición de las poblaciones de *L. fortunei* en los diferentes sitios de muestreo.
- Determinar el contenido de metales en los tejidos blandos de *L. fortunei* y *C. fluminea* en el Bajo Paraná y en la margen derecha del Río de la Plata y tratar de relacionar el contenido de metales en los bivalvos con la calidad de aguas del sitio en que se desarrollan.



## MATERIALES Y METODOS

**Sitios de muestreo.** Los muestreos en el Bajo Paraná se llevaron a cabo en Paraná, Arroyo Seco (25 km aguas abajo de Rosario), Brazo Largo (sobre el río Paraná Guazú), Lima y Otamendi (sobre el río Paraná de las Palmas), a 480, 270, 50, 70 y 40 km de la desembocadura. En el Río de la Plata los muestreos se realizaron en Quilmes, Punta Lara y Punta Blanca, a 22, 50 y 70 km aguas abajo de la ciudad de Buenos Aires, respectivamente (Fig. 1).

El muestreo en la localidad de Lima fue realizado en Agosto de 1996 en las inmediaciones de la Central Nuclear Atucha I y en el canal de salida del circuito de refrigeración de la Central. Los restantes muestreos se llevaron a cabo en Octubre y Noviembre del mismo año. Durante el período de estudio la altura hidrométrica del río Paraná fue inusualmente baja, lo cual facilitó el acceso a zonas costeras normalmente cubiertas por el agua. En el del Río de la Plata los muestreos se llevaron a cabo durante la marea baja.

**Parámetros físicos y químicos del agua.** Se determinó en cada sitio de muestreo la temperatura del agua, el contenido de oxígeno disuelto, el pH y la conductividad. Se tomaron muestras subsuperficiales de agua para la determinación de PRS, PT,  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , COT, COP y sólidos suspendidos mediante la metodología descrita en capítulos precedentes.

**Estado de condición de *L. fortunei*.** Se midió el largo y el ancho (mm) de los ejemplares mediante un calibre ( $\pm 0.1$  mm) y se registró su peso total húmedo. Se calculó una regresión del logaritmo del peso total húmedo (mg) en función del logaritmo del largo (mm) de los ejemplares de *L. fortunei* para cada sitio de muestreo (Sokal y Rohlf, 1979).

Las regresiones fueron comparadas mediante un análisis de covarianza (STATISTICA, 1993). Las rectas de regresión que no difirieron entre si fueron combinadas para calcular una única ecuación de regresión común.

Ejemplares de *L. fortunei* muestreados en la salida del circuito de refrigeración de la Central Atucha y en Arroyo Seco fueron medidos y se registró su peso seco libre de cenizas. Este fue determinado como la diferencia en peso de los bivalvos secados en estufa a 60°C durante 48 horas y calcinados en mufla a 450°C durante 5 horas. Se utilizaron los ejemplares colectados en A. Seco como grupo control ya que estos no difirieron significativamente de las demás poblaciones estudiadas. Se realizó una regresión del logaritmo del peso seco libre de cenizas (mg) en función del logaritmo del largo (mm) para cada sitio de muestreo. Se compararon las regresiones mediante un análisis de covarianza para evaluar la existencia de diferencias en el estado de condición de los ejemplares entre ambos sitios de muestreo.

**Contenido de metales pesados.** Se tomaron por triplicado muestras de agua subsuperficiales y de sedimentos de fondo en el sitio de recolección de los bivalvos. En cada sitio de muestreo se tomaron dos muestras de bivalvos que consistían en un conjunto de aproximadamente 40-50 individuos. El tejido blando fue separado de la valva con un bisturí de acero inoxidable. El mismo fue secado en estufa a 60°C hasta peso seco constante. La digestión del tejido blando de los bivalvos se realizó en un digestor cerrado de microondas (CEM MS 2000). Se colocó 0.4 g de material seco y molido en recipientes de teflón cerrados herméticamente con el agregado de 10 ml de HNO<sub>3</sub>. Se llevó a un volumen final de 25 ml y se midió el metal en solución. Las muestras de agua y sedimentos fueron digeridas con la metodología anteriormente descrita. Se determinó el contenido de Cd, Zn, Cr, Pb y Cu en agua, sedimentos y en las partes blandas de los bivalvos.

Se calculó una matriz de correlación (coeficiente de correlación de Pearson) entre las concentraciones de metales medidos en el agua, en los sedimentos y en el tejido blando de los bivalvos (Sokal y Rohlf, 1979). Se calculó el factor de bioconcentración (FBC) como el cociente entre el contenido de metal en el bivalvo y su concentración en el agua.

Se compararon las concentraciones de metales en el agua, sedimentos y bivalvos entre los sitios de muestreo mediante ANOVA de un factor (Sokal y Rohlf, 1979). Los sitios fueron comparados entre sí mediante contrastes de Tukey. Se comprobaron los supuestos de normalidad (Lilliefors) y homogeneidad de varianzas (Bartlett) previa a la realización del análisis. Se utilizó el programa STATISTICA (1993) para los cálculos estadísticos.

## RESULTADOS

**Distribución geográfica de *L. fortunei*.** *L. fortunei* fue observada en la totalidad de los sitios muestreados. En todos los casos los ejemplares se hallaban asentados sobre substratos duros. En la Figura 14 se observa la distribución de frecuencias relativas de las tallas de *L. fortunei* en cada sitio de muestreo agrupados en intervalos de 1 mm. El 50 % de los ejemplares estaban comprendidos entre las tallas de 7 y 13 mm. En el río Paraná (Fig. 14a) se observó la diferenciación de al menos 5 grupos que podrían corresponder a distintas clases de edad. El largo estaba comprendido entre 2.1 mm y 29.0 mm y el peso total húmedo entre 51 y 2762 mg, con un valor medio de 351 mg. En la población muestreada en el canal de descarga de la Central Nuclear Atucha se observaron solo tres grupos, sin registrarse ejemplares mayores a 16 mm. El peso húmedo máximo registrado en este sitio fue de 215 mg. En el estuario (Fig. 15b) el largo mínimo de los ejemplares fue de 2.5 mm y

el máximo de 33.4 mm. El peso total húmedo varió entre 31 y 2200 mg, con un valor medio de 440 mg.

**Parámetros físicos y químicos del agua.** Los valores de los parámetros físicos y químicos medidos en el agua se observan en la Tabla 20. La temperatura y el contenido de oxígeno disuelto presentaron valores similares en los ambientes estudiados. La conductividad, pH, sólidos suspendidos, COP, COT y los demás parámetros químicos resultaron significativamente superiores en el Río de la Plata que en el Paraná ( $p < 0.05$ ), observándose en Quilmes los mayores valores. P. Lara presentó elevados registros de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y P. En el río Paraná se observó un aumento en la conductividad aguas abajo de la ciudad de Paraná, asociado con un aumento de la mayoría de los macroiones, sin posteriores cambios significativos aguas abajo. A. Seco presentó altos niveles de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y P. Se observaron elevados registros de sólidos suspendidos y de pH en B. Largo. El canal de salida del efluente térmico de la Central Nuclear Atucha presentó una temperatura  $12^\circ\text{C}$  superior a la registrada en el río. No se observaron diferencias en los demás parámetros medidos entre el agua del río y de la salida del sistema de refrigeración.

**Contenido de metales en agua.** En la Tabla 21 se consigna el contenido de metales en agua. Las concentraciones de Cu, Zn, Pb y Fe fueron superiores en el agua del estuario que en la del río ( $p < 0.05$ ). Las concentraciones de Cu, Zn y Pb se correlacionaron entre sí ( $r = \text{Zn-Cu: } 0.87; \text{ Zn-Pb: } 0.88; \text{ Cu-Pb: } 0.90; p < 0.05$ ). La concentración de Cr no difirió significativamente entre ambos ambientes. Quilmes presentó las mayores concentraciones de metales de toda el área de estudio (excepto Fe). En P. Blanca se registró el menor valor de Cr de todo el rango, y el mayor de Fe ( $p < 0.05$ ). No se observaron diferencias significativas en el contenido de metales entre el agua del río y la del efluente térmico de la Central

Nuclear. Las concentraciones de Pb en el río Paraná y de Cd en el río y en el estuario se encontraron por debajo del nivel de detección (5 y 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente).

**Contenido de metales en los sedimentos.** Los sedimentos del río fueron arcillosos, al igual que los de P. Blanca, mientras que los de Quilmes y P. Lara fueron arenosos. En la Tabla 22 se observa el contenido de metales en sedimentos. No se observó correlación significativa alguna entre el contenido de metales en agua y en sedimentos. El contenido de Cr en los sedimentos en el río Paraná aguas abajo de A. Seco, y el de Cu en todo el río, fueron mayores a los observados en los sedimentos del estuario ( $p < 0.05$ ), a excepción de los valores registrados en Quilmes. El contenido de ambos metales en el área de estudio se correlacionó positivamente ( $r = 0.88$ ,  $p < 0.05$ ). Los valores de Zn y Pb en los sedimentos resultaron variables, estando correlacionados entre sí ( $r = 0.99$ ,  $p < 0.05$ ). En el río Paraná los mayores valores de Cu, Zn, Pb y Fe fueron registrados en A. Seco ( $p < 0.05$ ). Paraná presentó los menores valores de Zn, Cr y Fe ( $p < 0.05$ ). B. Largo y Otamendi registraron contenidos de metales similares entre sí, siendo intermedios a los observados en Paraná y A. Seco, excepto para Cr, cuya concentración no varió aguas abajo de A. Seco. En el Río de la Plata el contenido de Cu, Zn, Pb y Cr fue superior en Quilmes, intermedio en P. Blanca y menor en P. Lara ( $p < 0.05$ ). El contenido de Fe presentó su mayor valor en P. Blanca, resultó intermedio en Quilmes y bajo en P. Lara ( $p < 0.05$ ).

**Contenido de metales en los bivalvos.** El contenido de metales en *L. fortunei* se observa en la Tabla 23 y el de *C. fluminea* en la Tabla 24. Considerando al río Paraná y al Río de la Plata en forma conjunta, el contenido de metales en el tejido de los bivalvos no se correlacionó con su concentración en agua ni en sedimentos, a excepción del contenido de Cu en *L. fortunei* que se correlacionó negativamente con su concentración en agua ( $r = -0.79$ ,  $p < 0.05$ ). *L. fortunei* presentó mayores valores de Cd, Cu y Fe en el río Paraná que en

el estuario ( $p < 0.05$ ), estando correlacionado negativamente el contenido de los dos últimos metales con la conductividad ( $r = \text{Cu: } -0.92, \text{ Fe: } -0.85, p < 0.05$ ). Por el contrario, el contenido de Cr en el bivalvo fue superior en el estuario que en el río ( $p < 0.05$ ) (excepto P. Blanca), estando su contenido en el tejido positivamente correlacionado con el contenido de carbono orgánico disuelto y particulado ( $r = 0.74$  y  $0.87$ , respectivamente,  $p < 0.05$ ),  $\text{HCO}_3^-$  ( $r = 0.85, p < 0.05$ ) y  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0.90, p < 0.05$ ). El contenido de Pb y de Zn en el tejido de *L. fortunei* fue variable en toda el área. Los FBC de los metales Cu, Zn, Pb y Fe para *L. fortunei* fueron aproximadamente 3 a 4 veces superiores en el río Paraná que en el estuario, mientras que en forma inversa, el FBC del Cr fue aproximadamente la mitad en el primero que en el segundo (Tabla 25). En el río Paraná *L. fortunei* presentó un aumento significativo en el contenido de Cd aguas abajo de la ciudad de A. Seco ( $p < 0.05$ ), registrándose en Lima el mayor valor en toda el área de estudio ( $2.1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ ) ( $p < 0.05$ ). En A. seco se observó el mayor contenido de Pb ( $p < 0.05$ ) de toda el área. La concentración de Zn en *L. fortunei* en el río Paraná fue significativamente inferior en B. Largo y Otamendi que en los demás lugares de muestreo ( $p < 0.05$ ), mientras que el contenido de Cu no presentó diferencias significativas entre los sitios. En el estuario, los mayores niveles de Pb y Cr fueron observados en Quilmes ( $p < 0.05$ ), disminuyendo aguas abajo hacia P. Blanca. El contenido de Cd y Zn presentó un patrón opuesto, siendo mayor aguas abajo ( $p < 0.05$ ). El contenido de Cu no presentó diferencias significativas entre los sitios. En el canal de descarga del circuito de refrigeración de la Central Nuclear *L. fortunei* presentó el mayor contenido de metales (excepto Cd) de toda el área (Tabla 23), si bien los registros de Pb, Cr y Fe presentaron una variabilidad importante. Los FBC fueron aproximadamente 2, 3, 4, 5 y 12 veces superiores a los estimados en el río Paraná para los metales Pb, Cu, Zn, Cr y Fe, respectivamente (Tabla 25).

El contenido de metales en el tejido de *C. fluminea* fue mayor en el río Paraná que en el estuario ( $p < 0.05$ ) (excepto Cr entre B. Largo y Quilmes). El contenido de Cd y Cu en el bivalvo se correlacionó negativamente con la conductividad ( $r = \text{Cd}:-0.96, \text{Cu}:-0.99, p < 0.05$ ), al igual que el de Zn, Pb y Cr, si bien sus coeficientes de correlación no resultaron significativos ( $r = \text{Zn}:-0.83, \text{Pb}:-0.82, \text{Cr}:-0.82$ ). Los valores del FBC de Zn, Pb, Fe y Cu de esta especie fueron aproximadamente 2, 3, 4 y 6 veces superiores, respectivamente, en el río Paraná que en el estuario (Tabla 25). Al igual que lo observado en *L. fortunei*, la bioacumulación del Cr en *C. fluminea* presentó un patrón diferente al de los demás metales, no observándose diferencias en su FBC entre los dos ambientes (Tabla 25). *C. fluminea* presentó en el estuario un mayor contenido de Cd en P. Lara que en Quilmes ( $p < 0.05$ ), con un valor intermedio en P. Blanca. El contenido de Fe en el bivalvo fue significativamente superior en P. Blanca ( $p < 0.05$ ), mientras que el de Cu, Zn y Pb no presentó diferencias significativas entre los sitios de muestreo del estuario.

El contenido de Cu y Zn fue 3-4 y 2-3 veces mayor, respectivamente, en *C. fluminea* que en *L. fortunei*. El contenido de Cd no difirió entre ambas especies, a excepción del elevado valor observado en *L. fortunei* en P. Blanca. El contenido de Cr y Fe en B. Largo fue 1 y 2 veces mayor, respectivamente, en *C. fluminea* que en *L. fortunei* en el río Paraná, siendo aproximadamente similar en ambas especies en el Río de la Plata.

En la Tabla 24 se puede comparar el contenido de metales pesados en ejemplares de *C. fluminea* mayores y menores de 10 mm colectados en Quilmes y P. Blanca. El contenido de Cr fue mayor en los ejemplares mayores. En cambio el contenido de Cu fue superior en los mayores. El contenido de Cd y Zn en Quilmes no presentó diferencias relacionadas con el tamaño del bivalvo, pero en P. Blanca los ejemplares más jóvenes presentaron aproximadamente el doble de metales en su tejido. El contenido de Pb no registró un patrón

definido, siendo mayor en los ejemplares grandes en Quilmes, y menor en los mismos en P. Blanca. Los FBC de los ejemplares de *C. fluminea* menores de 10 mm muestreados en P. Blanca fueron superiores que los de los muestreados en Quilmes.

**Estado de condición de *L. fortunei*.** En la Tabla 26 se consignan los coeficientes de las ecuaciones de regresión del logaritmo del peso en función del logaritmo del largo de los ejemplares de *L. fortunei* colectados en cada sitio de muestreo. Todas las regresiones resultaron significativas ( $p < 0.01$ ). Se observaron diferencias significativas entre la regresión calculada con los ejemplares de Otamendi y con la calculada con los ejemplares de los demás sitios de muestreo del río ( $p < 0.05$ ). Estos no difirieron entre si por lo que se calculó una ecuación de regresión común. Los ejemplares de mayor tamaño tienen una relación peso total húmedo-largo de la valva menor en Otamendi. En el Río de la Plata las líneas de regresión calculadas para Quilmes y P. Lara no difirieron en la pendiente de ambas rectas, pero se registraron diferencias significativas en el peso medio ajustado de los ejemplares ( $p < 0.05$ ). Los bivalvos en Quilmes serían levemente más pesados. Las ecuaciones estimadas en ambos sitios del estuario no difirieron en la pendiente de la ecuación común estimada en el río Paraná, pero el peso medio ajustado de los ejemplares de P. Lara fue menor ( $p < 0.05$ ). Las líneas de regresión del logaritmo del peso seco libre de cenizas en función del logaritmo del largo de los ejemplares colectados en A. Seco y en el canal de descarga de la Central Nuclear Atucha difirieron significativamente entre si ( $p < 0.05$ ). Los ejemplares expuestos a la descarga presentaron una relación peso seco-largo de la valva menor.



## DISCUSION

A pesar de su reciente ingreso al continente *L. fortunei* ha expandido su distribución geográfica en forma notoria, detectándose en este estudio su presencia en el río Paraná hasta la ciudad de Paraná, provincia de Entre Ríos, 500 km aguas arriba de la desembocadura, confirmando las anteriores aseveraciones sobre su alta capacidad invasiva y posibilidad de expansión en la cuenca (Darrigran y Coppola, 1994). No se observaron diferencias en la calidad del agua en el tramo del río estudiado que pudieran afectar su asentamiento y desarrollo. El aumento de la conductividad entre las ciudades de Paraná y A. Seco se debería al aporte salino del río Salado, aguas arriba de Rosario, discutido precedentemente. Los mayores valores de sólidos suspendidos y de pH en B. Largo se deberían a la hidrodinámica del río en la zona, siendo un área de activa sedimentación, con la presencia de bancos de arcilla y limo en formación. Hasta donde llega nuestro conocimiento no hay trabajos editos en la región sobre la biología reproductiva de esta especie. En varias muestras se observaron ejemplares de 2-3 mm de largo total, sugiriendo eventos reproductivos hacia el fin del invierno, primavera temprana. Según Darrigran (1997) el tamaño máximo de *L. fortunei* es de aproximadamente 30 mm, con una longevidad de 3 años. La observación de ejemplares de hasta 29 mm de largo en Brazo Largo y Otamendi sugiere que el bivalvo poblaría esta zona desde hace por lo menos dos años. La presencia de un gradiente decreciente de tamaños máximos observados en los diferentes sitios de muestreo aguas arriba del río Paraná demuestra una colonización más reciente en A. Seco y Paraná. La observación de 5 grupos de tallas en Otamendi (Fig. 14a) sugiere la ocurrencia de 2 eventos reproductivos por año. Sin embargo, al ser *L. fortunei*

una especie dioica, no puede descartarse una eventual diferenciación en el crecimiento de las cohortes de machos y hembras que podrían enmascarar los datos.

El mayor contenido de metales en agua en el estuario que en el río Paraná sugiere un mayor impacto en el primero. Valores comparativamente elevados de metales en los sedimentos del río se relacionan con su textura, dominada por la fracción arcillosa. Los valores más elevados de metales en los sedimentos de Quilmes, a pesar de su textura arenosa, es coincidente con las mayores concentraciones en agua, sugiriendo un importante impacto en este sitio. A pesar de que P. Blanca no se encuentra cerca de descargas puntuales, se observaron contenidos comparativamente elevados en los sedimentos debido a su textura fina, mientras que P. Lara, sitio más próximo a fuentes contaminantes pero con sedimentos arenosos, presentó menores valores. El mayor contenido de Cd, Cu y Fe en *L. fortunei* y de Cd, Cu, Zn, Cr y Fe en *C. fluminea* en el río Paraná que en el Río del Plata, en relación inversa a la concentración de metales en el ambiente pone de manifiesto hasta que punto la composición química del agua determina la biodisponibilidad de los metales. Las diferencias significativas observadas en el contenido de metales en los bivalvos entre los sitios de muestreo en cada ambiente reflejarían fuentes puntuales de contaminantes.

La dureza del agua ha sido considerada en forma recurrente como inhibidor de la absorción de metales. Wang y Evans (1993) observaron una disminución en la absorción de Cd en el molusco de agua dulce *Elliptio complanata* en respuesta a un aumento en la dureza. La biodisponibilidad del Cu (Muller y Mackay, 1980; Belanger *et al.*, 1990) y del Zn (Mount, 1966) también se verían disminuidas con una mayor dureza.

La alcalinidad también modifica la bioacumulación de los metales. Andersson y Borg (1988) observaron una disminución en el contenido de Cd en el pez *Esox lucius* luego de la alcalinización de un lago en Suiza, y lo relacionaron con una disminución en el contenido de

Cd disuelto en el agua, condición que supusieron causó una menor biodisponibilidad. El aumento de la alcalinidad también provoca la precipitación de las formas divalentes del Pb, disminuyendo su biodisponibilidad (Bodek *et al.*, 1988). La complejación del Cu con carbono inorgánico aumenta con el aumento de la alcalinidad y el pH. A elevados valores de alcalinidad y un pH de 8 o más, la mayor parte del  $\text{Cu}^{2+}$  (considerado la especie más tóxica) se encuentra complejado.

El aumento de la salinidad también es reconocido como un inhibidor de la biodisponibilidad de los metales. Broman *et al.* (1991) observaron un aumento al doble en el contenido de Cd en el tejido blando del mejillón *Mytilus edulis* en zonas costeras de Suecia, atribuyendo dicho aumento a una mayor biodisponibilidad del metal asociada a una menor salinidad. Nugegoda y Rainbow (1989, citado por Eisler, 1993) observaron que en los estuarios predominan el  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{ZnCl}_2$ , y que a medida que la salinidad disminuye, la concentración del Zn libre aumenta y la concentración de los complejos Zinc-Cloro disminuye, resultando en un aumento en la biodisponibilidad y en la bioconcentración por organismos residentes. Riedel *et al.* (1995) sugirieron que las variaciones observadas en el contenido de Cu en ostras (*Crassostrea virginica*) y mejillones (*Ischadium recurvum*) en el río Patuxent, en Maryland, eran explicadas en parte por un gradiente de salinidad.

La biodisponibilidad de los metales se ve modificada por su especiación, que a su vez varía con el pH. En el rango de pH de 4 a 7 la mayor proporción del Zn se encuentra como  $\text{Zn}^{2+}$ , especie que es considerada más tóxica, mientras que hidróxidos de Zn (y carbonatos) componen una fracción más importante del Zn total entre pH 8 y 9 (Spear, 1981). Pagenkopf *et al.* (1974) determinaron que el Cu es altamente complejado por carbonatos e iones hidróxidos en aguas naturales, siendo como resultado la concentración del ion libre  $\text{Cu}^{2+}$  (considerada la más tóxica) usualmente baja. Los cambios más grandes ocurren entre

pH 6.5 y 8.0, rango en el cual el ion libre  $\text{Cu}^{2+}$  disminuye rápidamente a medida que el  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuCO}_3$  y  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  aumentan. Variaciones en el pH también pueden modificar en un orden de magnitud a las propiedades biocidas de las sales de Cr (Eisler, 1986) y del Pb (Bodek *et al.*, 1988).

La mayor parte de los ambientes naturales contienen una carga de agentes complejantes que pueden reducir substancialmente la concentración de metales libres. Esta lista incluye ácidos húmicos y fúlvicos (Zitko *et al.*, 1973), aminoácidos y sólidos suspendidos (Brown *et al.*, 1974). En un área de la costa oeste de Estados Unidos sujeta a descargas cloacales importantes, con elevados niveles de materia orgánica, varias especies de peces presentaron una disminución en la tasa de absorción de metales traza. La reducción observada estaría relacionada con los niveles de material orgánico en el agua, que disminuirían la biodisponibilidad de los metales (Bodek *et al.*, 1988).

De lo expuesto en párrafos precedentes, se concluye que el aumento en el pH, conductividad, alcalinidad, dureza y contenido de materia orgánica en el agua disminuyen la toxicidad y biodisponibilidad de los metales. En el presente trabajo la ocurrencia simultánea de mayores valores de los mencionados parámetros en el Río de la Plata que en el Paraná explicarían la menor bioacumulación en el primero de los sitios, aun cuando las concentraciones de metales fueron mayores. Dado el aumento simultáneo de los referidos parámetros, no se puede evaluar el efecto de cada uno en particular en la bioacumulación de metales por ambas especies, pero si observar la mayor vulnerabilidad del río Paraná ante el impacto antrópico.

Si bien los valores máximos de Cd en agua recomendados ( $1.5 \mu\text{g Cd L}^{-1}$  Eisler, 1985) para la protección de la vida acuática en ambientes de agua dulce con una dureza de  $20 \text{ mg Ca L}^{-1}$  no se vieron sobrepasados en el área de estudio, los valores de bioacumulación

observados ponen de manifiesto un problema en la zona. En el río Paraná el aumento en el contenido de Cd en *L. fortunei* aguas abajo de A. Seco evidencia el ingreso de efluentes conteniendo este elemento. El mayor valor en Lima sugiere una mayor descarga en la zona. B. Largo y Otamendi, ubicados aguas abajo de este sitio, en diferentes brazos del río, presentan valores de Cd similares entre si y más elevados que los observados en Paraná, lo cual sugiere una mayor carga del metal con una distribución homogénea a la altura de la desembocadura. En el estuario el mayor contenido de Cd en P. Lara y P. Blanca en ambas especies sugiere que esta zona costera recibiría un mayor aporte del metal. AGOSBA *et al.* (1992) registraron valores de 2.3, 9.0 y 10.6  $\mu\text{g Cd L}^{-1}$  en muestras de agua del arroyo las Conchitas, del canal San Juan y del arroyo Jiménez, respectivamente, los cuales desembocan en el Río de la Plata aproximadamente 5 km aguas arriba de P. Lara. No se registraron diferencias en el contenido de Cu en los bivalvos entre los sitios de muestreo dentro de cada ambiente a pesar de las evidentes diferencias en la carga contaminante, reflejadas en las diferencias significativas observadas en el contenido del metal en los sedimentos. Belanger *et al.* (1990) observaron que ejemplares de *C. fluminea* en sitios con un menor impacto acumularon Cu en forma similar a los ejemplares presentes en sitios más contaminados. Sin embargo, en el lugar más contaminado observaron tasas de crecimiento menores, sugiriendo que el empleo de la bioacumulación de Cu como forma de monitoreo ambiental debe ser usado con extrema precaución. El Cu es un metal esencial y complejos mecanismos se hallan involucrados en la regulación de sus niveles internos. Kraak *et al.* (1994) observaron que las concentraciones de Cu y Zn en el mejillón *Dreissena polymorpha*, expuestos en condiciones controladas, no aumentaban dentro de un cierto rango de concentraciones externas, mientras que la concentración de Cd en todos los mejillones expuestos difería de los controles, sugiriendo que el molusco es capaz de regular la absorción de los metales

esenciales, mientras que el Cd no puede ser regulado. Sugieren que, para los metales esenciales, sobrepasado un cierto umbral la excreción del metal no puede compensar la absorción, resultando en una acumulación neta. Quilmes y P. Lara presentaron los mayores valores de Cr en el tejido de *L. fortunei* en toda el área de estudio, denotando las importantes descargas industriales que se producen en la zona. AGOSBA *et al.* (1992) registraron elevados valores de Cr en los canales y arroyos que desembocan en el área: el canal Sarandí (1.2 mg Cr L<sup>-1</sup>), el canal S. Domingo (0.55 mg Cr L<sup>-1</sup>), el arroyo Jiménez (0.2 mg Cr L<sup>-1</sup>) y el arroyo Las Conchitas (0.1 mg Cr L<sup>-1</sup>). En el río Paraná, el valor más alto de Cr en *L. fortunei* en Otamendi, sobre el Paraná de las Palmas, sugiere el impacto de las refineras e industrias petroquímicas asentadas en la zona de Zárate y Campana.

El peso de las partes blandas del mejillón azul (*Mytilus edulis*) varía a lo largo del año debido a la liberación de gametas en la época reproductiva (Broman *et al.*, 1991). Si bien no se conoce si este fenómeno es importante en *L. fortunei*, debido a que la comparación de la relación largo-peso entre los sitios de muestreo se realizó en forma simultánea, es poco probable que las diferencias observadas en la condición corporal se deban a diferentes estadios reproductivos. La diferenciación de la población de *L. fortunei* presente en Otamendi, sobre el Paraná de las Palmas, sería indicativa de un mayor impacto ambiental en este brazo del río debido a la presencia de contaminantes en el agua provenientes de fuentes ubicadas aguas arriba. Foe y Knight (1987) observaron que la respuesta del estado de condición de *C. fluminea* estaba relacionada con un gradiente de estrés. La condición corporal de los ejemplares de *L. fortunei* en B. Largo, a la misma distancia de la desembocadura que Otamendi, pero ubicados en un brazo del Paraná con un menor impacto antrópico, no difiere de las demás poblaciones muestreadas aguas arriba. Este hecho se ve reflejado en el mayor contenido de Fe, Cr y Pb en los ejemplares de Otamendi y Lima, que

en los de B. Largo. Sin embargo los bivalvos de A. Seco, con elevados niveles de Pb y Fe en el tejido blando (pero no de Cr) no presentaron alteraciones significativas en la relación largo-peso. Es factible que el agente tóxico que afecta a la población de *L. fortunei* en Otamendi no se encuentre entre los parámetros medidos en el presente estudio, pudiendo ser algún desecho de la industria petroquímica localizada en la zona. El hecho de que no se observen diferencias significativas en la condición de la población de *L. fortunei* presente en Quilmes, sitio con los niveles de metales más altos de toda la zona de estudio, comparados con los del río Paraná, resalta que el conocimiento de la biodisponibilidad de los elementos traza es fundamental para evaluar su efecto sobre la biota, y que para lograr un diagnóstico ambiental general no puede prescindirse del muestreo físico y químico.

La ausencia de ejemplares mayores a 16 mm en el canal de descarga de la Central Nuclear se debería al impacto causado por la elevada temperatura del efluente, la que se eleva en promedio 11°C por encima del agua del río (Villar y Bonetto, 1997). Este aumento en la temperatura podría llegar a valores letales para la especie en verano, durante el cual se registraron valores de hasta 37°C. Mattice y Dye (1975) observaron que temperaturas superiores a 32°C se hallan por encima de la tolerancia térmica de *C. fluminea*. El estrés térmico también se evidencia en la condición de los bivalvos. Foe y Knight (1987) observaron un deterioro en la condición de ejemplares de *C. fluminea* transplantados a lo largo de un gradiente térmico producido por la descarga del circuito de refrigeración de la planta de energía Antioch Pacific en el delta de los ríos San Joaquín-Sacramento en California. La elevada temperatura del efluente sería también responsable en parte del mayor contenido de metales en *L. fortunei*. MacInnes y Calabrese (1978) observaron que temperaturas superiores generalmente implican una mayor solubilidad de las sales de los metales, así como un aumento en la tasa de absorción a través de las membranas celulares.

Bodek *et al.* (1988) sostienen que las tasas de absorción y la toxicidad de todos los metales traza se ven incrementadas con el aumento de la temperatura, debido al incremento del metabolismo de los organismos. Otra posible causa de los elevados contenidos de metales en los bivalvos sería la corrosión del circuito de refrigeración, con la continua liberación de metales al ambiente. En el estuario del río Patuxent, en Maryland, ha sido documentada la bioacumulación de Cu en ostras expuestas al efluente de una planta de generación de energía eléctrica. Los condensadores de Cu-Ni instalados provocaron acumulación de Cu en bivalvos cercanos a la planta, disminuyendo su contenido en el tejido aguas abajo (Rooseburg, 1969). Este autor transplantó bivalvos al canal de descarga de la planta registrando en un lapso de tiempo concentraciones extremadamente elevadas de Cu en el tejido blando de los bivalvos.

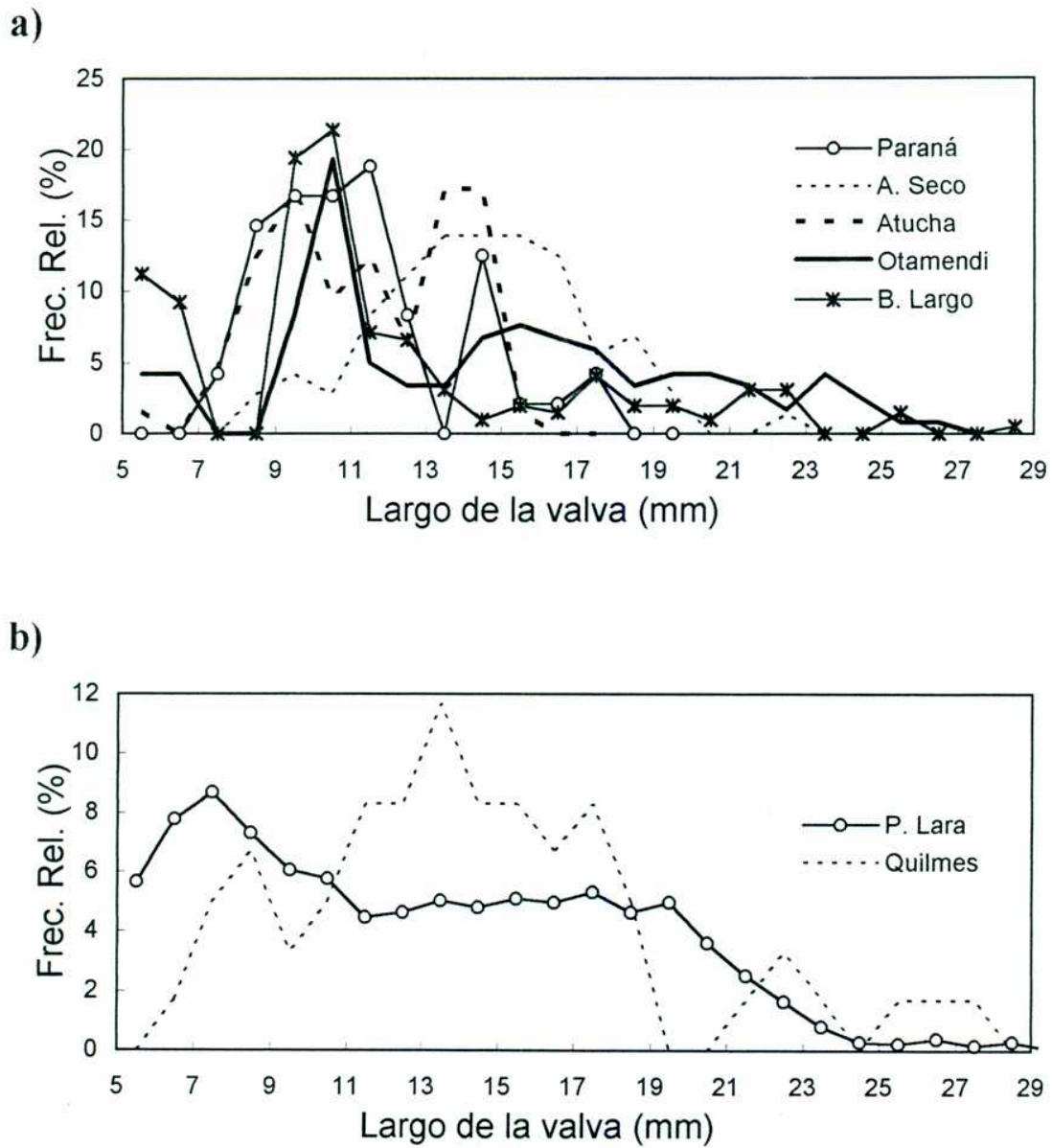
El contenido de Cu fue mayor con el aumento del tamaño de *C. fluminea*. En cambio el contenido de Zn fue mayor en los bivalvos de menor tamaño en P. Blanca y similar en Quilmes. Considerando que el Cu y el Zn son elementos esenciales, la tendencia opuesta observada en la acumulación de ambos metales sugiere distintos requerimientos fisiológicos con la edad. Bilos *et al.* (en prensa), trabajando en el área costera del Río de la Plata, observaron los mismos patrones de acumulación en *C. fluminea*, sugiriendo que una acumulación pasiva del Cu con la edad y una fuerte regulación del Zn podría ser postulada para explicar estos resultados. Abaychi y Mustafa (1988) observaron la misma tendencia para el Zn en ejemplares de *C. fluminea* en el río Shatt al-Arab, pero no para el Cu.

Los valores de Cd registrados en ambas especies se encuadran entre los observados para tres especies de almejas en el río Illinois, USA, con valores comprendidos entre 0.2 y 1.4 mg kg<sup>-1</sup> (Eisler, 1985), e inferiores a los reportados por Broman *et al.* (1991) para el mejillón *Mytilus edulis* en la zona costera de Suecia, con valores comprendidos entre 4.7 y



10.8 mg Cd kg<sup>-1</sup>. Riedel *et al.* (1995) midieron concentraciones de Cu de 220 mg kg<sup>-1</sup> en ostras y de 25 mg kg<sup>-1</sup> en mejillones. Al comparar la concentración en el tejido de los mejillones se observa que la concentración en *L. fortunei* fue inferior (aproximadamente 12 mg kg<sup>-1</sup>) y en *C. fluminea* fue similar (29 mg kg<sup>-1</sup>). Farris *et al.* (1994) observaron valores base de Zn en *C. fluminea* entre 150 y 250 mg kg<sup>-1</sup> en ríos de Virginia, USA y Broman *et al.* (1991) registraron valores de Zn entre 121 y 215 mg kg<sup>-1</sup> en el mejillón *Mytilus edulis*. Ambos registros son similares o levemente superiores a los observados en el presente estudio. La significación de los residuos de Cr en la biota no es clara, pero la evidencia disponible sugiere que los órganos y tejidos de animales que contengan más de 4.0 mg Cr kg<sup>-1</sup> deberían ser vistos como evidencia de contaminación (Eisler, 1986). Este valor se vio sobrepasado en el tejido de *L. fortunei* en la salida de circuito de refrigeración de la Central Nuclear y en Quilmes, y fue similar en el tejido de *C. fluminea* en B. Largo, Quilmes y P. Blanca.

Figura 14. Frecuencias relativas de tallas (%) de *L. fortunei* en los sitios de muestreo del río Paraná (a) y del Río de la Plata (b) agrupados en intervalos de 1 mm.



**Tabla 20:** Parámetros físico-químicos del agua determinados en cada sitio de muestreo.

Sitios	T	O.D.	pH	Cond	Sol.sus.	PRS	PT	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	COP	COT	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	°C	mg L <sup>-1</sup>		µS cm <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	
<b>Río Paraná</b>																			
Paraná	16.5	9.8	7.4	65	63	21	144	4	586	0.7	2.7	42	5.5	2.1	5.4	2.3	4.9	1.7	
A.Seco	16.5	9.4	7.4	157	50	50	171	121	665	0.7	3.7	36	7.3	3.0	21.6	2.5	19.6	7.4	
Lima	17.0	10.0	7.3	123	47	24	112	44	450		3.6	38	6.9	3.4	13.7	2.1	13.9	5.1	
Atucha	29.0	10.0	7.3	123	46	26	103	75	450		4.0	38	6.4	3.6	13.8	2.0	14.2	5.0	
B.Largo	16.5	9.3	8.3	108	128	30	340	20	458	2.0	4.8	30	6.4	2.2	14.1	2.0	11.6	4.2	
Otamendi	18.0	8.1	7.0	136	64	46	178	77	321	1.4	6.1	38	6.3	2.8	20.7	2.2	15.0	5.4	
<b>Río de la Plata</b>																			
Quilmes			8.5	474	143	226	701	59	1898	13.7	21.6	134	21.0	6.4	93.0	7.9	67.2	19.4	
P. Lara			7.7	236	120	304	771	72	1469	8.1	12.9	62	10.3	3.5	37.0	4.8	27.5	8.8	
P. Blanca	16.0	9.6	7.6	593	129	196	577	19	1075	4.2	8.2	67	8.6	7.8	79.0	6.4	69.8	10.7	

**Tabla 21.** Contenido de metales pesados en agua en el río Paraná y en la margen derecha del Río de la Plata. Valores medios  $\pm$  desvío estándar. El Cd es menor que  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para todas las muestras. Los valores de Lima y Atucha corresponden a 7 muestreos realizados entre Marzo de 1995 y Agosto de 1996.

Sitios	Cu	Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$			Fe $\text{mg L}^{-1}$
			Pb	Cr		
<b>Río Paraná</b>						
Paraná	$5 \pm 3$	$16 \pm 10$	$< 5$	$15 \pm 6$		$2.9 \pm 0.2$
A. Seco	$7 \pm 1$	$50 \pm 24$	$< 5$	$7 \pm 1$		$5.2 \pm 1.4$
Lima	$8 \pm 6$	$32 \pm 29$	$< 5$	$16 \pm 7$		$2.7 \pm 1.4$
Atucha	$8 \pm 1$	$42 \pm 39$	$< 5$	$11 \pm 5$		$2.7 \pm 1.8$
B. Largo	$5 \pm 1$	$37 \pm 27$	$< 5$	$10 \pm 2$		$5.7 \pm 0.4$
Otamendi	$6 \pm 4$	$31 \pm 20$	$< 5$	$8 \pm 1$		$2.7 \pm 0.1$
<b>Río de la Plata</b>						
Quilmes	$22 \pm 11$	$93 \pm 32$	$22 \pm 10$	$20 \pm 6$		$4.9 \pm 0.3$
P. Lara	$15 \pm 8$	$67 \pm 16$	$9 \pm 1$	$9 \pm 1$		$6.3 \pm 0.3$
P. Blanca	$16 \pm 6$	$53 \pm 8$	$8 \pm 4$	$3 \pm 0$		$7.2 \pm 0.6$

**Tabla 22.** Contenido de metales pesados en sedimentos en el río Paraná y en la margen derecha del Río de la Plata. Valores medios  $\pm$  desvío estándar. El Cd es menor que  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  para todas las muestras.

Sitios	Cu	Zn	$\text{mg kg}^{-1}$			Fe %
			Pb	Cr		
<b>Río Paraná</b>						
Paraná	$14 \pm 1$	$36 \pm 4$	$24 \pm 1$	$16 \pm 5$		$1.4 \pm 0.1$
A. Seco	$21 \pm 1$	$74 \pm 4$	$34 \pm 1$	$27 \pm 1$		$5.2 \pm 0.1$
B. Largo	$17 \pm 1$	$54 \pm 3$	$28 \pm 1$	$28 \pm 1$		$2.3 \pm 0.1$
Otamendi	$15 \pm 1$	$47 \pm 2$	$25 \pm 2$	$30 \pm 10$		$2.1 \pm 0.6$
<b>Río de la Plata</b>						
Quilmes	$15 \pm 2$	$94 \pm 4$	$41 \pm 5$	$21 \pm 3$		$1.7 \pm 0.6$
P. Lara	$4 \pm 0$	$21 \pm 1$	$16 \pm 1$	$8 \pm 1$		$0.5 \pm 0.1$
P. Blanca	$11 \pm 0$	$59 \pm 1$	$28 \pm 2$	$15 \pm 2$		$2.8 \pm 0.4$

**Tabla 23.** Contenido de metales en el tejido blando de *L. fortunei* en el río Paraná y en la margen derecha del Río de la Plata. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.

Sitios	Cd	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe
<b>Río Paraná</b>						
Paraná	0.7 $\pm$ 0.07	12.5 $\pm$ 0.1	63 $\pm$ 3	2.7 $\pm$ 0.5	1.5 $\pm$ 0.1	1350 $\pm$ 212
A. Seco	1.1 $\pm$ 0.20	13.0 $\pm$ 0.0	69 $\pm$ 1	5.0 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.1	1800 $\pm$ 565
Lima	2.1 $\pm$ 0.20	13.5 $\pm$ 0.1	72 $\pm$ 5	2.2 $\pm$ 0.6	1.8 $\pm$ 1.3	1550 $\pm$ 212
Atucha	1.3 $\pm$ 0.07	42.0 $\pm$ 2.8	133 $\pm$ 62	5.3 $\pm$ 4.2	7.0 $\pm$ 7.0	8800 $\pm$ 5940
B. Largo	1.5 $\pm$ 0.07	13.0 $\pm$ 0.0	48 $\pm$ 1	1.8 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.1	1200 $\pm$ 0
Otamendi	1.5 $\pm$ 0.07	14.0 $\pm$ 1.4	48 $\pm$ 0.1	2.6 $\pm$ 0.0	2.9 $\pm$ 0.1	1450 $\pm$ 71
<b>Río de la Plata</b>						
Quilmes	0.4 $\pm$ 0.02	10.5 $\pm$ 0.1	48 $\pm$ 1	3.6 $\pm$ 0.0	6.7 $\pm$ 0.2	800 $\pm$ 28
P. Lara	0.6 $\pm$ 0.04	11.0 $\pm$ 0.0	66 $\pm$ 1	2.1 $\pm$ 0.5	3.4 $\pm$ 0.2	700 $\pm$ 254
P. Blanca	1.2 $\pm$ 0.30	8.7 $\pm$ 0.0	58 $\pm$ 2	1.3 $\pm$ 0.2	0.8 $\pm$ 0.1	775 $\pm$ 120

**Tabla 24.** Contenido de metales en el tejido blando de *C. fluminea* en el río Paraná y en la margen derecha del Río de la Plata. Valores medios  $\pm$  desvío estándar.

Sitios	Largo mm	Cd	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe
<b>Río Paraná</b>							
B. Largo	> 10	1.60 $\pm$ 0.07	50 $\pm$ 6	163 $\pm$ 1	3.7 $\pm$ 0.07	4.0 $\pm$ 0.2	2700 $\pm$ 565
<b>Río de la Plata</b>							
Quilmes	> 10	0.27 $\pm$ 0.01	31 $\pm$ 0.1	117 $\pm$ 3	2.6 $\pm$ 0.6	3.6 $\pm$ 0.3	485 $\pm$ 64
	< 10	0.25	18	110	1.8	4.0	390
P. Lara	> 10	0.52 $\pm$ 0.03	28 $\pm$ 6	125 $\pm$ 6	1.9 $\pm$ 0.07	2.5 $\pm$ 0.2	525 $\pm$ 7
P. Blanca	> 10	0.32 $\pm$ 0.08	27 $\pm$ 3	134 $\pm$ 13	2.6 $\pm$ 0.7	2.3 $\pm$ 0.2	1400 $\pm$ 0
	< 10	0.68	19	203	5.7	5.3	4300

**Tabla 25.** Factores de bioconcentración (metal en el tejido (mg kg<sup>-1</sup>)/ metal en el agua (µg L<sup>-1</sup>) calculados para *L. fortunei* y *C. fluminea* (ejemplares mayores y menores de 10 mm) en el río Paraná y en el Río de la Plata. Valores medios ± error estándar.

Especie		Cu	Zn	Pb	Cr	Fe
<i>L. fortunei</i>	Río Paraná	2158 ± 208	2287 ± 550	> 572 ± 112	178 ± 49	423 ± 64
	Atucha	6000	9500	> 1060	778	4889
	Río de la Plata	585 ± 77	865 ± 177	187 ± 23	327 ± 32	127 ± 18
<i>C. fluminea</i>	>10 mm Río Paraná	10000	4405	> 740	400	474
	> 10 mm Río de la Plata	1655 ± 133	1884 ± 367	218 ± 60	408 ± 182	125 ± 35
	< 10 mm Quilmes	818	1183	82	200	80
	< 10 mm P. Blanca	1188	3830	713	1766	597

**Tabla 26.** Coeficientes de correlación largo-peso para *L. fortunei* en el río Paraná y en el Río de la Plata. (a) relación largo-peso húmedo, (b) relación largo-peso seco libre de cenizas. Letras diferentes implican diferencias significativas (p<0.05).

$$\ln \text{ peso (mg)} = b \ln \text{ largo (mm)} - a$$

a)

Sitio	a	b	r <sup>2</sup>	n
<b>Río Paraná</b>				
Regresión común	1.55 a	2.68 a	0.94	185
Otamendi	1.15 b	2.46 b	0.96	86
<b>Río de la Plata</b>				
Quilmes	1.53 a	2.68 a	0.98	60
P. Lara	1.74 c	2.67 a	0.98	60

b)

Sitio	a	b	r <sup>2</sup>	n
A. Seco	4.59 a	2.91 a	0.91	54
Atucha	4.17 b	2.62 b	0.95	59

## TOXICIDAD DEL ZN EN *CNESTERODON DECEMMACULATUS*

El mayor contenido de metales pesados en bivalvos del río Paraná que en los del Río de la Plata, en forma contraria al contenido de metales en el ambiente, sugiere el efecto de los factores físicos y químicos del agua sobre la biodisponibilidad de los metales. El río Paraná se presenta como un ambiente más susceptible a los efectos tóxicos de la contaminación por metales. Se realizaron ensayos de toxicidad aguda del Zn en *Cnesterodon decemmaculatus*, un pez endémico de amplia distribución en la cuenca, en aguas del río Paraná y del Río de la Plata, y en aguas sintéticas de composición semejante con el fin de evaluar el efecto de la composición iónica del agua en la toxicidad del Zn.

### OBJETIVO

- Evaluar la toxicidad del Zn en *Cnesterodon decemmaculatus* en agua del Bajo Paraná y de la margen derecha del Río de la Plata.
- Relacionar las diferencias observadas en la toxicidad del Zn con las diferencias físicas y químicas registradas entre los dos ambientes.

## MATERIALES Y METODOS

Se realizaron ensayos estáticos de toxicidad aguda siguiendo la metodología preconizada por Ward y Parrish (1982) y Sprague (1990). Los ensayos letales fueron realizados con 185 ejemplares adultos de *Cnesterodon decemmaculatus* (sin sexar) capturados en un pequeño lago ubicado en un área recreacional de La Plata, sin fuentes puntuales de contaminación. Sus principales características físicas y químicas se observan en la Tabla 27. Los peces fueron aclimatados en el laboratorio con agua corriente (22.5-25.5°C, pH 7.2-8.0) durante dos semanas previas a los ensayos. Durante la aclimatación los ejemplares fueron alimentados con una ración diaria de aproximadamente 3 % del peso corporal de alimento comercial para peces Tetra Werke®.

El efecto del  $ZnCl_2$  sobre los peces fue estudiado en cámaras de vidrio Pyrex de tres litros de capacidad, a una temperatura de 21-24°C, luz natural y aireación artificial. Cada ensayo fue realizado con una cámara control y 5 o 6 dosis diferentes de  $ZnCl_2$ . La concentración de  $ZnCl_2$  en cada cámara fue obtenida por dilución de una solución stock con un valor nominal de 2 g  $ZnCl_2$  L<sup>-1</sup>. Siendo la concentración real determinada de la solución stock de 2.08 g  $ZnCl_2$  L<sup>-1</sup>, es de esperar un error del 4 % en los valores de cada dosis nominal utilizada. En cada cámara se ubicaron 5 peces con un largo estándar comprendido entre 16.2-27.0 mm. El número de peces vivos fue registrado dos veces por día durante 96 hs. Los peces no fueron alimentados durante los ensayos. La concentración letal 50 a 24 h (24-h CL50) y a 96 h (96-h CL50) fue calculada por medio del programa LC50 Calculation Program (Harrass, 1986). El programa utiliza tres métodos: Probit, promedio móvil y Spearman-Kärber. La transformación arco seno es utilizada con los dos primeros métodos. Cuando hay menos de dos concentraciones en las cuales



el porcentaje afectado se halla entre 0 y 100, ni el promedio móvil ni el método Probit pueden dar resultados con significación estadística.

Se llevaron a cabo 6 ensayos. Uno con agua del Bajo Paraná y otro con agua del Río de la Plata. Otros dos fueron realizados con aguas reconstituidas: uno con agua blanda de composición iónica semejante a la del Paraná, pero de menor alcalinidad, y el otro con agua dura similar a la de la zona costera del Río de la Plata. Los dos ensayos restantes fueron realizados con agua de red de la ciudad de la Plata y con agua destilada. El río Paraná fue muestreado en Otamendi y el Río de la Plata en Punta Blanca (Fig. 1). El agua reconstituida fue producida mediante pequeñas modificaciones del protocolo de la USEPA (1975). El agua sintética blanda fue preparada mediante la disolución de 16.9 mg de  $\text{CaCl}_2$ , 19.3 mg  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 34.4 mg  $\text{NaHCO}_3$  y 2.3 mg  $\text{KCl}$  por litro de agua preparada, mientras que el agua sintética dura requirió 86.6, 101.4, 298 y 14.7 mg de los mismos reactivos, respectivamente, más 101.2 mg de  $\text{NaCl}$  por litro.

Se midió el pH, conductividad,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  antes del inicio de cada ensayo siguiendo la metodología descrita en capítulos anteriores. El pH, conductividad y alcalinidad también fueron medidos al final de cada ensayo. Las concentraciones de metales pesados en agua fueron determinadas con la misma metodología descrita en capítulos anteriores.

Se llevó a cabo un ensayo complementario con el objeto de medir la concentración de  $\text{HCO}_3^-$ , Zn disuelto y pH en función del tiempo. Se preparó una solución de 250 mg de  $\text{HCO}_3^- \text{ L}^{-1}$  a la cual se le agregó  $\text{ZnCl}_2$  hasta alcanzar una concentración de 200 mg de  $\text{ZnCl}_2 \text{ L}^{-1}$ . El valor de alcalinidad fue elegido para semejar los niveles más elevados de este parámetro en las aguas ensayadas (Río de la Plata y agua reconstituida dura), mientras que la concentración de  $\text{ZnCl}_2$  correspondía a los mayores niveles utilizados en el presente trabajo. Todas las condiciones

experimentales se mantuvieron similares a la de los ensayos de toxicidad, con la excepción de que no se incluyeron peces en las cámaras. Se colocaron dos litros de solución en recipientes Pyrex de 3 L de capacidad. A continuación del agregado del  $\text{ZnCl}_2$ , se tomaron muestras de agua de 50 ml a diferentes tiempos. Las muestras fueron inmediatamente filtradas a través de filtros Millipore HAWK ( $0.45 \mu$ ) y el contenido de  $\text{HCO}_3^-$  y Zn disueltos fueron determinados en el filtrado.

Se utilizó el programa de computadora MINEQL (Schecher y McAvoy, 1991) para evaluar la especiación química del Zn al final de cada ensayo.

## RESULTADOS

En la Tabla 28 se observa la composición iónica y la concentración de metales pesados en el agua en cada ensayo, y en la Tabla 29 los valores de CL50 en función del tiempo de exposición. No se observó mortalidad en los controles en ninguno de los ensayos. La 24-h CL50 presentó un amplio rango de variación, desde  $3.3 \text{ mg ZnCl}_2 \text{ L}^{-1}$  en el ensayo con agua destilada hasta  $93.2 \text{ mg ZnCl}_2 \text{ L}^{-1}$  en el ensayo con agua reconstituida dura. Los valores de 24-h CL50 aumentaron con el aumento de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y conductividad, estando positivamente correlacionados con ellos ( $r= 0.87, 0.83, 0.87$  y  $0.94$  respectivamente,  $p<0.05$ ). El mejor ajuste se obtuvo con una ecuación exponencial de la forma:

$$24\text{-h CL50} = a X^b$$

siendo  $X$  la variable independiente y  $a$  y  $b$  constantes. Los coeficientes de correlación mejoraron a  $r= 0.99, 0.96, 0.97$  y  $0.99$ , respectivamente (Fig. 15). El valor de 24-h CL50 con el agua del Río de la Plata fue prácticamente el doble del registrado con agua del río Paraná, en correspondencia con el contenido dos veces mayor de  $\text{Ca}^{2+}$  y 4 veces mayor de  $\text{HCO}_3^-$  del primero. El ensayo con agua reconstituida blanda, con concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  menores que las del río Paraná resultó en un menor valor de 24-h CL50. El ensayo con agua corriente de red, con concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  intermedias entre el agua reconstituida blanda y la reconstituida dura, presentó valores intermedios de 24-h CL50. La composición iónica del agua sintética dura fue muy similar a la del Río de la Plata, aunque su 24-h CL50 fue superior.

En la Tabla 29 se observan los cambios en la CL50 en función del tiempo de exposición para cada ensayo. Los valores decrecen con el tiempo en los ensayos realizados con agua del Bajo Paraná, agua reconstituida blanda y agua destilada; se mantienen constantes durante las primeras 72 h seguidos de una disminución a las 96 h en los ensayos realizados con agua corriente de red y agua reconstituida dura, y permanecen constantes en el ensayo con agua del Río de la Plata. Las diferencias observadas entre los valores de 24-h CL50 y 96-h CL50 aumentaron a medida que la alcalinidad y la dureza disminuyeron.

En la Tabla 30 se observa la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  medida en cada dosis de  $\text{ZnCl}_2$  al final de los ensayos. Se observó una disminución en la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  en las dosis más elevadas de  $\text{ZnCl}_2$  en todos los ensayos. Tal disminución fue comparativamente más pequeña (15-46 %) en los ensayos con agua menos alcalina del río Paraná, reconstituida blanda y destilada, pero fue mucho más importante (62-85 %) en los ensayos con agua de mayor alcalinidad del Río de la Plata, reconstituida dura y corriente de red. Se observó la formación de un precipitado blanquecino en las concentraciones más elevadas de  $\text{ZnCl}_2$  (100-200  $\text{mg L}^{-1}$ ).

En la Figura 16 se observan los cambios en la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y Zn disuelto en función del tiempo cuando una solución sintética alcalina fue adicionada con  $\text{ZnCl}_2$ . Se observó una rápida disminución exponencial en la concentración de ambos elementos. El  $\text{HCO}_3^-$  disminuyó hasta alcanzar una concentración asintótica de aproximadamente  $20 \text{ mg HCO}_3^- \text{ L}^{-1}$ . Aproximadamente el 50 % de la disminución ocurrió durante las primeras horas, mientras que el 80 % del total disminuyó en el primer día. La concentración de Zn disuelto presentó la misma tendencia, disminuyendo hasta un valor asintótico de aproximadamente  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . La solución se enturbió luego del agregado del  $\text{ZnCl}_2$  y se observó la formación de un precipitado blanco dentro de la primer hora. El pH del agua disminuyó de un valor inicial de 8.1 a 6.2 en forma inmediata al agregado de  $\text{ZnCl}_2$ , para luego aumentar a 7 en un par de horas, llegando a un valor asintótico de 7.3 dos días después. Mediante el programa de computación MINEQL se estimó que al final de la experiencia un 80 % del Zn total se hallaría presente como  $\text{ZnCO}_3$ , mientras que el  $\text{Zn}^{2+}$  representaría la mayor parte del 20 % restante. La especiación y precipitación del Zn bajo las condiciones estudiadas se hallaría fuertemente influenciada por el pH del agua: con un pH de 7.2 las proporciones de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{ZnCO}_3$  serían de 75 % y 22 % del Zn total, respectivamente, mientras que a un pH de 7.3 solo un 20 % se hallaría como  $\text{Zn}^{2+}$  y el  $\text{ZnCO}_3$  se incrementaría hasta un 80 % del Zn total.

## DISCUSION

Los resultados mostraron grandes cambios en la toxicidad del Zn en *C. decemmaculatus* relacionados con la composición química del agua. La toxicidad fue menor en el agua del Río de la Plata que en la del Bajo Paraná, en correspondencia con un aumento en la dureza, alcalinidad,

pH y conductividad. Siendo la concentración de Zn en el agua con que se realizaron los ensayos similar (Tabla 28), las diferencias observadas en las CL50 no se deberían a diferencias en el contenido de metales. Se observó una disminución similar en la toxicidad al utilizar agua reconstituida de composición iónica similar a ambos ambientes, sin presencia de metales pesados. Debido a que el pH, la dureza y la alcalinidad registraron un aumento simultáneo desde el río Paraná hacia el Río de la Plata, no nos es posible dilucidar la importancia relativa de cada parámetro por separado basados en los presentes datos.

La correlación observada entre la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y la CL50 en el presente estudio es consistente con trabajos previos sobre el tema y sugieren que las diferencias en las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  entre el Bajo Paraná y el Río de la Plata podrían haber contribuido con la disminución observada en la toxicidad en el último. Es bien conocido que el  $\text{Ca}^{2+}$  y otros cationes metálicos antagonistas atenúan la toxicidad aguda de metales pesados (Sayer *et al.*, 1989; Alabaster y Lloyd, 1980). Aumentos en la dureza de 20 a 360  $\text{mg L}^{-1}$ , como  $\text{CaCO}_3$ , aumentaron la 96-h CL50 de 0.87 a 33.4  $\text{mg Zn L}^{-1}$  en *Phimephales promelas* y de 5.4 a 40.1  $\text{mg Zn L}^{-1}$  en *Lepominus macrochirus* (Spear, 1981). El  $\text{Zn}^{2+}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  son cationes divalentes y podrían competir por los mismos mecanismos de transporte en las membranas celulares. La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en el agua es un importante determinante de la permeabilidad de las branquias (Parry, 1966; Eddy, 1975; McWilliams, 1983) y podría también restringir el acceso de los electrolitos a sus canales de transporte (McDonald, 1983). Spry y Wood (1989) demostraron que el aumento en la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  disminuyó el flujo de Zn en trucha arcoiris, actuando como un inhibidor competitivo. Observaron que el flujo de Zn a través de la perfusión de la cabeza aislada de una trucha arcoiris cambió en función de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ . Su remoción de la solución incrementó dramáticamente la transferencia del Zn a través de las

agallas. Este resultado es consistente con la gran toxicidad observada en el ensayo realizado con agua destilada en el presente trabajo.

La mayor disminución en la concentración final de  $\text{HCO}_3^-$  y la formación de un precipitado en los ensayos realizados con agua alcalina del Río de la Plata, reconstituida dura y corriente de red sugieren que el secuestro del  $\text{Zn}^{2+}$  de la solución mediado por el  $\text{HCO}_3^-$  también contribuyó con la disminución observada en la toxicidad del Zn en las aguas alcalinas. La disminución simultánea en la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y de Zn disuelto determinados cuando se agregó  $\text{ZnCl}_2$  a una solución alcalina similar a las anteriores (Fig. 16) provee evidencia adicional de que la disminución en la toxicidad se debió a la coprecipitación de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , consistente con la formación de  $\text{ZnCO}_3$  predicho por el programa de computación MINEQL. Los presentes resultados son coincidentes con los de Holcombe y Andrew (1978) quienes observaron que aumentos en la alcalinidad en el rango de 42-170  $\text{mg L}^{-1}$  como  $\text{CaCO}_3$ , en un rango de pH de 7-8, similar a los rangos ensayados en el presente estudio, disminuyeron la toxicidad del Zn en una magnitud similar a lo registrado con un aumento en la dureza. Bradley y Sprague (1985), trabajando en un rango de alcalinidad mucho menor (8-24  $\text{mg L}^{-1}$  como  $\text{CaCO}_3$ ), con valores de pH menores a 7, no observaron efecto alguno de la alcalinidad sobre la toxicidad del Zn. Surge de lo expuesto que el pH del agua afecta tanto a la especiación del Zn como a su toxicidad. El efecto del pH pareciera basarse en dos mecanismos que compiten entre sí: la toxicidad del Zn aumenta con el aumento del pH (Campbell y Stockes, 1985; Bradley y Sprague, 1985), mientras que en forma simultánea el Zn disuelto es reemplazado en forma progresiva por un precipitado a mayores valores de pH, como se demostró en el presente estudio en forma coincidente con Bradley y Sprague (1985). El efecto del pH sobre la toxicidad del Zn pareciera deberse a la competencia de los  $\text{H}^+$  con el  $\text{Zn}^{2+}$  por sitios de unión en la superficie de las agallas y/o por el efecto de los protones sobre el potencial de membrana (Campbell y Stockes, 1985). En el

contexto de las condiciones experimentales y la composición química del agua ensayada en el presente estudio, el incremento en la complejación del Zn debido al efecto combinado de un pH y una alcalinidad elevadas, contrarrestan el aumento en la toxicidad asociado con el alza del pH.

La CL50 debería disminuir en forma exponencial en función del tiempo hacia un valor asintótico, que es normalmente alcanzado en aproximadamente 96 horas (Ward y Parrish, 1982; Sprague, 1990). Este comportamiento fue observado en los ensayos realizados con el agua del río Paraná, reconstituida blanda y destilada. En los ensayos realizados con agua más alcalina del Río de la Plata, corriente de red y reconstituida dura, el valor de 24-h CL50 presentó pequeñas variaciones, o no cambió en absoluto durante el resto del tiempo de exposición (Tabla 29). En el ensayo en que se midió la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  en función del tiempo, la mayor parte de la disminución del  $\text{HCO}_3^-$  y del Zn disuelto se produjo en las primeras horas, y concentraciones asintóticas fueron alcanzadas rápidamente. El efecto neto de la precipitación de  $\text{ZnCO}_3$  fue la remoción de  $\text{Zn}^{2+}$  de la solución. A pesar de que existe una controversia sobre la toxicidad del  $\text{ZnCO}_3$  en sí mismo, con la información actual no existe evidencia de que sea muy tóxico (Bradley y Sprague, 1985). Los autores concluyeron que el precipitado de Zn es, al menos, mucho menos tóxico que el  $\text{Zn}^{2+}$ . Como la toxicidad es producida por el  $\text{Zn}^{2+}$ , y una gran parte del mismo precipita en forma temprana como  $\text{ZnCO}_3$ , no serían de esperar cambios posteriores en la mortalidad. En las aguas más alcalinas, el valor de 24-h CL50 es un mejor indicador de toxicidad que los valores de CL50 a mayores intervalos de tiempo, debido a que durante las primeras 24 horas los peces se hallan expuestos a mayores concentraciones de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Eisler (1993) revisó la literatura relacionada con la toxicidad del Zn en peces, observando grandes diferencias en los valores de CL50 relacionadas con las condiciones experimentales. El Zn fue mucho más tóxico para embriones y juveniles de peces que para los adultos. Su toxicidad aumenta con la temperatura. Grandes variaciones en las CL50 fueron citadas en párrafos

anteriores en relación a la dureza, alcalinidad y pH (Spear, 1981; Bradley y Sprague, 1985; Hoicombe y Andrew, 1978). Debido a que los ensayos de toxicidad en peces son llevados a cabo generalmente con juveniles en un amplio rango de condiciones experimentales diferentes, se deber ser muy cuidadoso al comparar valores de CL50 citados en la literatura. Los valores de CL50 del presente trabajo son relativamente elevados al compararlos, en las mismas condiciones experimentales, con la mayoría de los peces usualmente utilizados en ensayos de toxicidad (Eisler, 1993), compartiendo tal comportamiento con otro Cyprinodontiforme, *Fundulus heteroclitus*, con 48-h CL50 de 71-153 mg Zn L<sup>-1</sup> (Burton y Fischer, 1990) y 8-días CL50 de 52-66 mg Zn L<sup>-1</sup> (Eisler y Hennekey, 1977). Aunque es necesario más trabajo con respecto a este tema, no parecería ilógico que un pez euriótico muestre gran resistencia a la toxicidad del Zn.

Es un hecho conocido que la preexposición durante la aclimatación a concentraciones subletales aumenta la resistencia a la toxicidad del Zn (Spear, 1981; Hobson y Birge, 1989; Anadu *et al.*, 1989). Truchas arcoriris aclimatadas con 50 µg Zn L<sup>-1</sup> durante 21 días fueron 5 veces más resistentes a subsiguientes exposiciones a Zn que truchas no aclimatadas (Anadu *et al.*, 1989). Marr *et al.* (1995) registraron un aumento de 5 veces en el tiempo medio de supervivencia de truchas marrones luego de aclimatación con 46 µg Zn L<sup>-1</sup>, el cual fue totalmente revertido luego de dos semanas de deaclimatación. Como nuestros peces fueron obtenidos de un lugar sin contaminación y luego aclimatados a las condiciones de laboratorio con agua corriente sin concentraciones de Zn detectables, resulta poco probable que preexposición a bajos niveles de Zn pudiera haber influenciado nuestros valores de CL50.

Los valores de CL50 en el Río de la Plata y en el agua reconstituida dura resultaron diferentes, a pesar de su similar composición iónica. El sitio de muestreo en el estuario se halla localizado aproximadamente 20 km aguas abajo del puerto, de la salida de la cloaca y de la

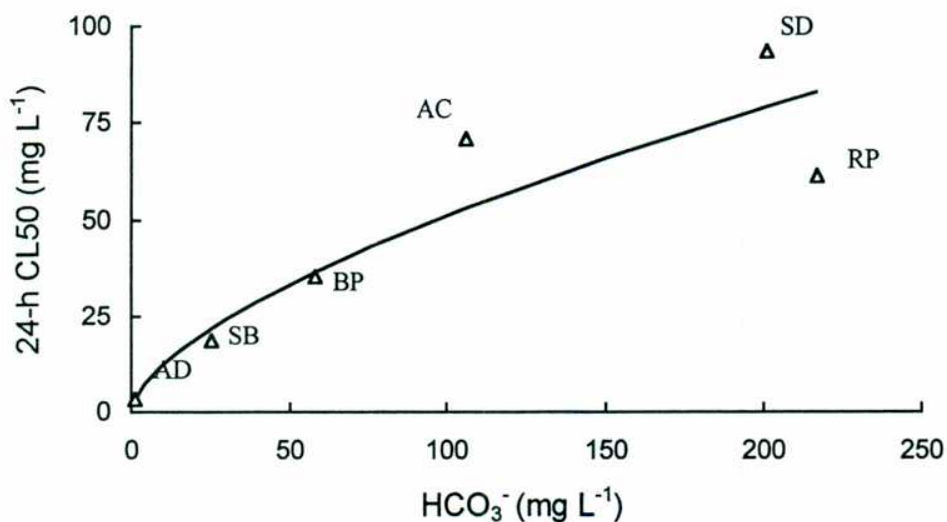


refinería de petróleo de la ciudad de La Plata. El contenido de metales pesados en el agua del Río de la Plata utilizada se observa en la Tabla 28. Pesticidas clorados y bifenilos policlorados fueron detectados a lo largo de la margen derecha del estuario, registrándose los mayores valores en La Balandra, 5 km aguas arriba de nuestro sitio de muestreo (Colombo *et al.*, 1995). Doudoroff (1957) recalca el fuerte efecto sinérgico del Cu sobre la toxicidad del Zn. Glynn *et al.* (1992) demostraron que el Cs y el Zn actuaban en forma aditiva sobre la mortalidad de juveniles de peces. Las diferencias registradas en la CL50 obtenida de los ensayos realizados con agua del estuario y con agua reconstituida dura podrían estar relacionadas con el efecto sinérgico de otros compuestos tóxicos presentes en el agua natural y ausentes en la reconstituida.

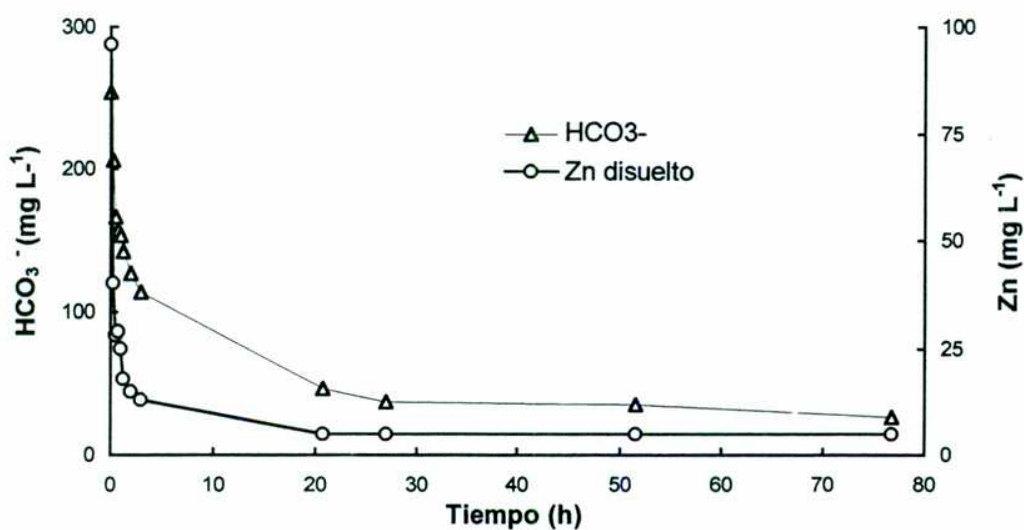
La toxicidad del Zn en *C. decemmaculatus* estuvo fuertemente afectada por la composición química del agua, disminuyendo con el aumento de la dureza, alcalinidad y conductividad, tanto en aguas naturales como reconstituidas del río Paraná y del Río de la Plata. Se presentó evidencia de que el efecto del  $\text{HCO}_3^-$  fue principalmente mediado a través de la complejación y precipitación del  $\text{Zn}^{2+}$  como carbonatos y se discute el efecto de la dureza y el pH sobre la base de la información bibliográfica. Se plantea la hipótesis de que las diferencias observadas en la toxicidad entre el agua reconstituida dura y el agua del Río de la Plata se relacionarían con la presencia de contaminantes de efecto sinérgico en el agua natural.

**Figura 15.** Relación entre la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y el valor de 24-h CL50 en cada bioensayo. Agua destilada (AD), agua sintética blanda (SB), agua del Bajo Paraná (BP), agua corriente de red (AC), agua sintética dura (SD) y agua del Río de la Plata (RP).

$$24\text{-h CL50} = 3.004 (\text{HCO}_3^-)^{0.616} \quad (r = 0.99, p < 0.01)$$



**Figura 16.** Cambios en la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y de Zn disuelto ( $\text{mg L}^{-1}$ ) en función del tiempo (h) cuando a una solución alcalina de  $250 \text{ mg HCO}_3^- \text{ L}^{-1}$  se le agregó  $\text{ZnCl}_2$  hasta alcanzar una concentración inicial de  $100 \text{ mg Zn L}^{-1}$ .



**Tabla 27.** Composición física y química del agua del lago en que fueron capturados los ejemplares de *Cnesterodon decemmaculatus* utilizados en los bioensayos.

Datos limnológicos				Metales	
Temp. (°C)	11.5	Ca <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	24.9	Cr (µg L <sup>-1</sup> )	4
O.D. (mg L <sup>-1</sup> )	10.2	Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	31.0	Pb (µg L <sup>-1</sup> )	8
pH	9.1	Na <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	68.9	Fe (mg L <sup>-1</sup> )	0.4
Cond. (µS cm <sup>-1</sup> )	634	K <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	14.0	Cu (µg L <sup>-1</sup> )	12
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	207	Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	27.1	Zn (µg L <sup>-1</sup> )	7
		S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	21.6		

**Tabla 28.** Valores de pH, conductividad (µS cm<sup>-1</sup>), composición iónica (mg L<sup>-1</sup>) y concentración de metales pesados (µg L<sup>-1</sup>) en cada ensayo.

	Destilada	Rec. Blanda	río Paraná	Agua de red	Rec. dura	Río de la Plata
pH	5.4	7.0	7.1	7.4	7.6	7.9
Cond	1.5	100.0	203	713	695	703
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.1	25	58	106	201	217
Ca <sup>2+</sup>	nd	4.0	10.8	35.9	20.3	23.5
Mg <sup>2+</sup>	nd	2.3	4.5	16.5	10.9	10.9
Na <sup>+</sup>	nd	9.4	18.0	99.6	122.0	114.0
Cl <sup>-</sup>	nd	9.2	14.1	126.8	110.0	103.0
K <sup>+</sup>	nd	1.2	2.8	5.9	7.2	7.2
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nd	2.5	8.4	35.5	13.2	17.6
Zn	nd	nd	44	nd	nd	40
Pb	nd	nd	4	nd	nd	20
Cr	nd	nd	45	nd	nd	20
Cu	nd	nd	5	nd	nd	8
Cd	nd	nd	1	nd	nd	<1

**Tabla 29.** Concentración letal 50 (CL50) a diferentes tiempos de exposición en cada ensayo, calculada mediante análisis Probit o por el método de Spearman-Kärber (\*). Para los valores de 24 y 96-h CL50 se estimaron los límites de confianza de 95 %.

	Agua Dest.	Rec. Blanda	Río Paraná	Agua de red	Rec. dura	R. de la Plata
24-h CL50	3.3	18.6	35.3	70.7	93.2	61.2
95%	(1.6-6.9)	(14.0-25.0)	(30.0-41.6)	---	(61.8-inf)	---
48-h CL50	1.9	13.5	24.5	70.7	93.2	61.2
72-h CL50	1.1	13.5	17.9	70.7	93.2	61.2
96-h CL50	1.1	9.1	12.4	40.6	87.8	61.2
95%	(0.0-23.8)	(4.0-19.1)	(0.2-22.4)	(20.2-6.8)	(63.4-88.9)	---

**Tabla 30.** Concentración de  $\text{HCO}_3^-$  medida en cada dosis de  $\text{ZnCl}_2$  al final de los ensayos.

Ensayo	Dosis de $\text{ZnCl}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ensayo	Dosis de $\text{ZnCl}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Agua dest.	1	28	Agua de red	10	110
	2	--		20	112
	4	10		50	89
	10	15		100	58
	20	--		200	33
Sint. blanda	2	29	Sint. dura	20	190
	5	29		50	175
	10	28		75	145
	25	25		100	130
	50	16		200	71
Río Paraná	10	48	Río de la Plata	20	215
	20	51		50	217
	30	38		75	141
	50	41		100	116
	100	41		200	32
	200	41			

## CONCLUSIONES

Se concluye del presente trabajo que la interacción entre el río y el valle aluvial en el Bajo Paraná y en la margen derecha del Río de la Plata sería responsable de la ocurrencia de varios procesos simultáneos que influyen en gran medida la calidad del agua del curso principal del río.

El valle aluvial se comportaría como un sumidero de sólidos suspendidos,  $\text{NO}_3^-$  y metales pesados y como una fuente de PRS,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . La elevada producción primaria de las macrófitas en el valle aluvial es responsable de las principales características físicas y químicas prevalecientes en el ambiente. Parte del material vegetal se descompone *in situ* y se acumula en los sedimentos, generando condiciones ácidas y anóxicas, y la presencia de una importante carga orgánica tanto en los sedimentos como en el agua sobrenadante.

La disminución en el contenido de sólidos suspendidos aguas abajo del río Paraná se relacionaría con la capacidad de retención de material de la planicie de inundación, consistente con la elevada tasa de acreción, estimada en  $1 \text{ cm año}^{-1}$ . En respuesta a la acidez y anoxia del ambiente del valle aluvial se produciría la liberación de PRS desde las fracciones del P asociadas al  $\text{Ca}^{2+}$  y al Fe de los sólidos suspendidos aportados por el río. El aumento de PRS,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  aguas abajo se debería al intercambio de agua con el valle aluvial, cuya concentración de estos elementos es mayor, consistente con el incremento de PRS,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  en el agua de salida del juncal costero de marea.

A pesar del evidente impacto antrópico, el contenido de  $\text{NO}_3^-$  no aumentó aguas abajo, consistente con las bajas concentraciones observadas en el valle aluvial, su desaparición en las experiencias de clausura y su disminución en el agua de salida del juncal costero de marea,

sugiriendo importantes pérdidas por denitrificación. La baja relación N/P de las macrófitas sugiere que su crecimiento podría estar limitado por la disponibilidad de N.

Al igual que para el  $\text{NO}_3^-$ , la concentración de metales en el agua del río no aumentó aguas abajo, como sería de esperar en respuesta a fuentes puntuales de contaminación. El valle aluvial funcionaría como un sumidero de los metales transportados por el río debido a la retención de sólidos suspendidos con su carga de metales adsorbidos, y a la fijación de los metales en los sedimentos ácidos y reductores como compuestos asociados a sulfuros insolubles ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ). *S. californicus* presenta un buen crecimiento en sitios altamente contaminados. Esta alta tolerancia pareciera relacionarse con la baja solubilidad de los compuestos de sulfuros. Es bien conocido que las plantas presentes en los humedales oxidan la rizósfera, creando un microambiente en el cual ocurre la absorción de nutrientes y metales. Sin embargo, *S. californicus* tendría la capacidad de atenuar la absorción excesiva de metales mediante la traslocación de los mismos hacia estructuras senescentes de la planta.

La mayor bioacumulación y toxicidad de los metales en el agua del río Paraná, aun cuando sus concentraciones son menores que en el Río de la Plata, pone de manifiesto la importancia del entorno químico en la biodisponibilidad, asimilación y toxicidad de los mismos. La menor bioacumulación de metales en los bivalvos en el estuario se relacionaría con los mayores valores de conductividad, pH, alcalinidad,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y de los restantes macroiones en el agua de este ambiente, pero su ocurrencia en forma simultánea no permite diferenciar el efecto de cada factor en particular. La menor toxicidad del Zn en *Cnesterodon decemmaculatus* en el agua del estuario se relacionaría principalmente con el efecto del aumento de la alcalinidad, el cual fundamentalmente modificaría la especiación química del Zn, disminuyendo la concentración de la forma más tóxica ( $\text{Zn}^{2+}$ ).

## BIBLIOGRAFIA

- ABAYCHI, J.K. y Y.Z. MUSTAFA, 1988. The Asiatic clam, *Corbicula fluminea*: an indicator of trace metal pollution in the Shatt al-Arab River, Iraq. *Environmental Pollution* 54:109-122.
- ADAMS, D.A., M.A. BUFORD y D.M. DUMOND, 1987. In search of the wetland boundary. *Wetlands* 7:59-70.
- AGOSBA-OSN-SIHN, 1992. Río de la Plata. Calidad de aguas. Franja costera sur (San Isidro-Magdalen). Buenos Aires.
- ALABASTER, J.S. y R. LLOYD, 1980. *Water quality for freshwater fish*. London, Butterworths.
- ANADU, D.I., G.A. CHAPMAN, L.R. CURTIS y R.A. TUBB, 1989. Effect of zinc exposure on subsequent acute tolerance to heavy metals in rainbow trout. *Bul. Environm. Comtam. Toxicol.* 43:329-336.
- ANDERSEN, J., 1979. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Water Research* 10:329-331.
- ANDERSSON, P. y H. BORG, 1988. Effects of liming on the distribution of cadmium in water, sediment and organisms in a Swedish lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 45:1154-1162.
- APHA, 1985. *Standard methods for the examination of water and waste-water*. 14 ed. American Public Health Association, Washington D.C.
- ARMSTRONG, W., 1979. Aeration in higher plants. En: H.W. Woolhouse (ed.), *Advances in Botanical Research*. Vol. 7. Academic Press, London, pp. 225-332.

- BAUDO, R., E. CANZIANI, G. GALANTI, P. GUILIZZONI y G. RAPETTI, 1985. Relationships between heavy metals and aquatic organisms in lake Messola hydrographic system, (Northern Italy). 6. Metal concentrations in two species of emergent macrophytes. Mem. Ist. Ital. Idrobiol. 43:161-180.
- BAZAN, J.M. y L.J. JANOT, 1991. Zona de máxima turbidez y su relación con otros parámetros del Río de la Plata. DIGIP - SIHN. Informe Técnico N° 65/91.
- BELANGER, S.E., 1991. The effect of dissolved oxygen, sediment and sewage treatment plant discharges upon growth, survival and density of Asiatic clams. Hydrobiologia 218:113-126.
- BELANGER, S.E., L.J. FARRIS, D.S. CHERRY y J. CAIRNS, 1990. Validation of *Corbicula fluminea* growth reductions induced by copper in artificial streams and river systems. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 47:904-914.
- BERNARD, J., D. SOLANDER y J. KVET, 1988. Production and nutrient dynamics in *Carex* wetlands. Aquat. Bot. 30:125-147.
- BILOS, C., J.C. COLOMBO y M.J. RODRIGUEZ PRESA, en prensa. Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic clams (*Corbicula fluminea*) of the Río de la Plata Estuary, Argentina. Environmental Pollution.
- BODEK, I. , J.W. LYMAN, W.F. RECHL y D. ROSENBLAT, 1988. Environmental Inorganic Chemistry. Pergamon Press, New York.
- BONETTO, A., 1986. The Paraná River System. En: D.R. Davies y K.F. Walker (eds), The Ecology of River Systems. Junk Publishers, The Hague, pp. 541-555.
- BONETTO, C., L. DE CABO, N. GABELLONE, A. VINOCUR, J. DONADELLI y F. UNREIN, 1994. Nutrient dynamics in the deltaic floodplain of the Lower Paraná River. Arch. Hydrobiol. 131(3):277-295.



- BONFILS, C., 1962. Los suelos del Delta del Paraná. Factores generadores, clasificación y uso. Rev. Inv. Agrícolas 16(3):257-370.
- BRADLEY, R.W. y J.B. SPRAGUE, 1985. The influence of pH, water hardness and alkalinity on the acute lethality of zinc to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Can. J. Fish. Aquat. Sci. 42:731-736.
- BROMAN, D., L. LINDQVIST y I. LUNDBERGH, 1991. Cadmium and Zinc in *Mytilus edulis* L. from the Bothnian sea and the Northern Baltic Proper. Environmental Pollution 74:227-244.
- BROWN, B.M., T.L. SHAW y D.G. SHURBEN, 1974. Aspects of water quality and the toxicity of copper to rainbow trout. Wat. Res. 8:797-805.
- BURDICK, D.M., I.A. MENDELSSOHN y K.L. MCKEE, 1989. Live standing crop and metabolism of the marsh grass *Spartina patens* as related to edaphic factors in a brackish, mixed marsh community in Louisiana. Estuaries 12:195-204.
- BURESH, R.J., R.D. DELAUNE y W.H. PATRICK, 1980. Nitrogen and phosphorus distribution and utilization by *Spartina alterniflora* in a Louisiana gulf coast marsh. Estuaries 3:111-121.
- BURKART, A., 1957. Ojeada sinóptica sobre la vegetación del Delta del Río Paraná. Darwiniana 11(1):457-561.
- BURTON, D.J. y D.J. FISHER, 1990. Acute toxicity of cadmium, copper, zinc, ammonia, 3,3'-dichlorobenzidine, 2,6-dichloro-4-nitroaniline, methylene chloride, and 2,4,6-trichlorophenol to juvenile grass shrimp and killifish. Bul. Environ. Contam. Toxicol. 44:776-783.
- CABRERA, A.L., 1968. Flora de la provincia de Buenos Aires. Col. Científica del INTA. Tomo IV Parte I.

- CABRERA, A.L., 1970. Flora de la provincia de Buenos Aires. Col. Científica del INTA. Parte II: Gramineas.
- CABRERA, A.L. y A. WILLINK, 1980. Biogeografía de América Latina. OEA, Monografía N°13.
- CAMPBELL, P.G. y P.M. STOKES, 1985. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 42:2034-2049.
- CARIGNAN, R. y J.J. NEIFF, 1992. Nutrient dynamics in the floodplain ponds of the Paraná River (Argentina) dominated by the water hyacinth *Eichhornia crassipes*. *Biogeochemistry* 17:85-121.
- CARIGNAN, R. y P. VAITHIYANATHAN, en prensa. Phosphorus availability in the Paraná floodplain lakes (Argentina): Influence of pH and phosphate buffering by fluvial sediments. *Limnol. Oceanogr.*
- CARP - COMISION ADMINISTRADORA DEL RIO DE LA PLATA, 1990. Estudio para la evaluación de la contaminación en el Río de la Plata. Informe de avance 1989. ISBN N° 950-99583-0-1, Buenos Aires.
- CATALLO, W.J., 1993. Ecotoxicology and wetland ecosystems: current understanding and future needs. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12:2209-2224.
- CHANEY, R., 1988. Metal speciation and interactions among elements affect trace element transfer in agricultural and environmental foodchain. En J. Kramer y H. Allen (eds), *Metal speciation theory, analysis and applications. Part II*, pp. 220-235.
- COLOMBO, J.C., C. BILOS, M. CAMPANARO, M. RODRIGUEZ PRESA y J. CATOGGIO, 1995. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by the Asiatic clam *Corbicula fluminea*: its use as sentinel organism in the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 29(4):914-927.

- CORIGLIANO, M. y R. MALPASSI, 1993. Macroinvertebrados en la confluencia de dos ríos de llanura. XVI Reunión Argentina de Ecología. Resúmenes.
- D'ANGELO, E.M. y K.R. REDDY, 1993. Ammonium oxidation and nitrate reduction in sediments of a hypereutrophic lake. *Soil Sc. Soc. Am. J.* 57(4):1156-1163.
- D'ANGELO, E.M. y K.R. REDDY, 1994. Diagenesis of organic matter in a wetland receiving hypereutrophic Lake Water: II. Role of inorganic electron acceptors in nutrient release. *J. Environ. Qual.* 23:937-943.
- DARRIGRAN, G., 1992. Variación temporal y espacial de la distribución de las especies de *Corbicula* (Megerle, 1811) (Bivalvia, Corbiculidae) en el estuario del Río de la Plata, Rep. Arg. Neotrópica 38(99):59-63.
- DARRIGRAN, G., 1997. Invasores en la cuenca del Plata. *Ciencia Hoy* 7(38):17-22.
- DARRIGRAN, G. y A. COPPOLA, 1994. Los bivalvos invasores del Río de la Plata. Su potencial uso como bioindicadores ambientales. *Tankay* 1:150-152.
- DELAUNE, R.D., C.J. SMITH y M.N. SARAPYAN, 1986. Nitrogen cycling in a freshwater marsh of *Panicum hemitomom* on the deltaic plain of the Mississippi River. *J. Ecol.* 74:249-256.
- DELAUNE, R.D., C.J. SMITH y W.H. PATRICK, 1983. Relationship of marsh elevation, redox potential and sulfide to *Spartina alterniflora* productivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:930-935.
- DELAUNE, R.D., W.H. PATRICK y R.J. BURESH, 1978. Sedimentation rates determined by <sup>137</sup>Cs dating in a rapidly accreting salt marsh. *Nature* 275:532-533.
- DEPETRIS, P. y S. KEMPE, 1993. Carbon dynamics and sources in the Paraná River. *Limnol. Oceanogr.* 38(2):382-395.

- DIAZ, O.A., K.R. REDDY y P.A. MOORE, 1991. Effect of pH and Ca on inorganic P solubility in stream water. En: Agronomy abstracts. ASA, Madison, WI., pp 39.
- DOHERTY, F.G. y D.S. CHERRY, 1988. Tolerance of the Asiatic clam *Corbicula* spp. to lethal levels of toxic stressors. A review. Environmental Pollution 51:269-313.
- DOUDOROFF, P., 1957. Water quality requirements of fishes and effects of toxic substances: En: M. Brown (ed.), The physiology of fishes Vol II (IX). Academic Press, New York, pp 403-431.
- DOWNES, M., 1988. Aquatic nitrogen transformations at low oxygen concentrations. Appl. Environ. Microbiol. 54:172-175.
- DUARTE, C.M., 1992. Nutrient concentration of aquatic plants: patterns across species. Limnol. Oceanogr. 37(4):882-889.
- DUGAN, P., 1993. Wetlands in danger. Mitchell Beazley with IUCN, London.
- EDDY, F.B., 1975. The effect of calcium on the gill potentials and on sodium and chloride fluxes in the goldfish *Carassius auratus*. J. Comp. Physiol. 96:131-142.
- EISLER, R. 1985. Cadmium hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. Fish and wildlife service. U.S. Dep. Interior. Contaminant Hazard Reviews. Rep. 85(1.2).
- EISLER, R. 1986. Chromium hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. Fish and wildlife service. U.S. Dep. Interior. Contaminant Hazard Reviews. Rep. 85.
- EISLER, R. y R.J. HENNEKEY, 1977. Acute toxicities of Cd<sup>+2</sup>, Cr<sup>+6</sup>, Hg<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, and Zn<sup>+2</sup> to estuarine macrofauna. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 6:315-323.
- EISLER, R., 1993. Zinc hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. Fish and wildlife service. U.S. Dep. Interior. Contaminant Hazard Reviews. Rep. 26.

- ENREN, 1994. Actividades regulatorias en seguridad radiológica y nuclear, salvaguardias y protección física. Ente Nacional Regulador Nuclear, Buenos Aires.
- FARRIS, J.L., J.L. GRUDZIEN, S.E. BELANGER, D.S. CHERRY y J. CAIRNS, 1994. Molluscan cellulolytic activity responses to zinc exposure in laboratory and field stream comparisons. *Hydrobiologia* 287:161-178.
- FARRIS, L.J., S.E. BELANGER, D.S. CHERRY y J. CAIRNS, 1989. Cellulolytic activity as a novel approach to assess long-term zinc stress to *Corbicula*. *Wat. Res.* 23:1275-1283.
- FOE, C. y A. KNIGHT, 1987. Assessment of the biological impact of point source discharges employing Asiatic clams. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 16:39-51.
- FROELICH, P.N., 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanisms. *Limnol. Oceanogr.* 33:649-668.
- GAMBREL, R.P., 1994. Trace and toxic metals in Wetlands. A review. *J. Environ. Qual.* 23:883-891.
- GAMBREL, R.P., J.B. WIESEPAPE, W.H. PATRICK JR. y M.D. DUFF, 1991. The effect of pH, redox and salinity on metal release from a contaminated sediment. *Water, Air and Soil pollution.* 57-58:359-367.
- GARDNER, W.S., S.P. SEITZINGER y J.M. MALCZYK, 1991. The effects of sea salts on the forms of nitrogen released from estuarine and freshwater sediments: does ion pairing affect ammonium flux? *Estuaries* 14(2):157-166.
- GAUDET, J.J., 1977. Uptake, accumulation and loss of nutrients by Papyrus in tropical swamps. *Ecology* 58:415-422.
- GIROUX, J. y J. BEDARD, 1988. Estimating above and below ground macrophyte production in *Scirpus* tidal marshes. *Can. J. Bot.* 66:368-374.

- GLYNN, A.W., HAUX, C. y C. HOGSTRAND, 1992. Chronic toxicity and metabolism of Cd and Zn in juvenile minnows (*Phoxinus phoxinus*) exposed to a Cd and Zn mixture. *Can. J. Fish. Aquat. Sc.* 49 (10):2070-2079.
- GOLTERMAN, H., R. CLYMO y M. OHNSTAD, 1978. Methods for the physical and chemical examination of freshwaters. Blackwell Sci. Pub., Oxford.
- GOMEZ, S.E., 1996. Resistenza alla temperatura e alla salinità in pesci della provincia di Buenos Aires (Argentina), con implicazioni zoogeografiche. En: Atti 4 ° Convegno Nazionale Assoc. Ital. Ittiol. Acque Dolci, Trento, Italy, pp.171-192.
- GROFMAN, P.M., 1994. Denitrification in freshwater wetlands. *Current topics in Wetland Biogeochemistry* 1:15-35.
- GUILIZZONI, P., 1975. Manganese, copper and chromium content in macrophytes of Lake Endine. - *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.* 32:313-332.
- HAMILTON, S.K., S.J. SIPPEL y J.M. MELAK, 1995. Oxygen depletion and carbon dioxide and methane production in waters of the Pantanal wetland of Brazil. *Biogeochemistry* 30:115-141.
- HARRASS, M., 1986. LC50 calculation program. Version 2.0.
- HATTON, R.S., R.D. DELAUNE y W.H. PATRICK, 1983. Sedimentation, accretion, and subsidence in marshes of Barataria Basin, Louisiana. *Limnol. Oceanogr.* 28(3):494-502.
- HOBSON, J.F. y W.J. BIRGE, 1989. Acclimation-induced changes in toxicity and induction of metallothionein-like proteins in the fathead minnow following sublethal exposure to zinc. *Environ. Toxicol. Chem.* 8:157-169.
- HOLCOMBE, G.W. y R.W. ANDREW, 1978. The acute toxicity of zinc to rainbow and brook trout. Comparisons in hard and soft water. EPA Report 6003-78-094. Duluth, Minnesota.

- HOWES, B.L., R. W. HOWARTH, J.M. TEAL y I. VALIELA, 1981. Oxidation-reduction potentials in a salt marsh: spatial patterns and interactions with primary production. *Limnol. Oceanogr.* 26:350-360.
- IAEA, 1988. The radiological accident in Goiana. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- INCYTH. Alerta Hidrológico INCYTH. Centro de Investigaciones hidrológicas Ezeiza. Servicios de Información Documental y Publicaciones.
- IRIONDO, M.H. y E. SCOTTA, 1979. The evolution of the Paraná River Delta. En: K. Suguio T. Fairchild L.M. Martin & J.M. Flexor (eds), Proc. of the "1978 International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary." Sao Paulo, Brazil, pp 405-418.
- ITUARTE, C.F., 1981. Primera noticia acerca de la introducción de pelecípodos asiáticos en el area rioplatense (Mollusca, Corbiculidae). *Neotrópica* 27(77):79-83.
- JACKSON, L., J. KALFF y J. RASMUSSEN, 1993. Sediment pH and redox potential affect the bioavailability of Al, Cu, Fe Mn and Zn to rooted aquatic macrophytes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50(1):143-148.
- JACKSON, L., J. RASMUSSEN, R. PETERS y J. KALFF, 1991. Empirical relationships between the element composition of aquatic macrophytes and their underlying sediments. *Biogeochemistry* 12:71-86.
- JUNK, W.J., 1970. Investigations on the ecology and production biology of the floating meadows (*Paspalo echinochloetum*) on the middle Amazon. 1. The flooding vegetation and its ecology. *Amazonia* 2:449-495.
- JUNK, W., P. BAILEY y R. SPARKS, 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. En: Proceedings of the international large river symposium (LARS), *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.* pp 106.

- KANDUS, P. y J.M. ADAMOLI, 1993. Freshwater marsh vegetation response to flooding dynamic in the lower Delta of the Paraná River. *Wetland Ecology & Management* 2:213-222.
- KING, G.M., M.J. KLUG, R.G. WIEGERT y A.G. CHALMERS, 1982. Relation of soil water movement and sulfide concentration to *Spartina alterniflora* production in a Georgia salt marsh. *Science* 218:61-63.
- KRAAK, K. , M. TOUSSAINT, D. LAVY y C. DAVIDS, 1994. Short-term effects of metals on the filtration rate of the zebra mussel *Dreissena polymorpha*. *Environmental Pollution* 84:139-143.
- KVET, J., 1973. Mineral nutrient in shoots of reed, *Phragmites communis*. *Trim. Pol. Arch. Hydrobiol.* 20:137-166.
- LINDAU, C., R. DE LAUNE, S. JIRAPORNCHAROEN y D. MANAJUTI, 1991. Nitrous oxide and dinitrogen emissions from *Panicum hemitomom* freshwater marsh soils following addition of <sup>15</sup>N labelled ammonium and nitrate. *J. Freshwat. Ecol.* 6:191-198.
- LOWE, E.F., D.L. STITES y L.E. BATTOE, 1989. Potential role of marsh creation in restoration of hypereutrophic lakes. En: D.A. Hammer (ed.), *Constructed wetlands for wastewater treatment*. Lewis Pub., Chelsea, MI., pp 710-717.
- MACINNES, J.R. y A. CALABRESE, 1978. Response of embryos of the American oyster, *Crassostrea gigas*, to heavy metals at different temperatures. En: D.S. McLusky y A.J. Berry (eds), *Physiology and behavior of marine organisms*. New York, Pergamon Press, pp 195-202.
- MACKERETH, F., J. HERON y J. TALLING, 1978. Water analysis: some revised methods for limnologists. *Freshwater Biol. Assoc. Cd., Pub. N°36*.



- MAGLIANESI, R. y P. DEPETRIS, 1970. Water chemistry of the Lower Salado River (Santa Fe, Argentina). *Physis* 80:19-32.
- MARR, J.C., H.L. BERGMAN, J. LIPTON y C. HOGSTRAND, 1995. Differences in relative sensitivity of naive and metals-acclimated brown and rainbow trout exposed to metals representative of the Clark Fork River, Montana. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 52:2016-2030.
- MASSCHELEYN, P., J. PARDUE, R. DELAUNE y W. PATRICK, 1992. Chromium redox chemistry in a Lower Mississippi Valley Bottomland Hardwood wetland. *Environ. Sci. Technol.* 26:1217-1226.
- MATTICE, J.S. y L.L. DYE, 1975. Thermal tolerance of the adult asiatic clam. En: G.G. Esch R.W. Mcfarlane (eds), *Thermal Ecology II*. Conferencia 750425, National Technical Information Service. Springfield, VA, pp 130-135.
- MCDONALD, D.G., 1983. The interaction of environmental calcium and low pH on the physiology of the rainbow trout, *Salmo gairdneri*. I. Branchial and renal net ion and H<sup>+</sup> fluxes. *J. Exp. Biol.* 102:123-140.
- MCWILLIAMS, P.G., 1983. An investigation of the loss of bound calcium from the gills of the brown trout, *Salmo trutta* in acid media. *Comp. Biochem. Physiol.* 74:107-116.
- MENDELSSOHN, I.A. y E.D. SENECA, 1980. The influence of soil drainage on the growth of salt marsh cordgrass *Spartina alterniflora* in North Carolina. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 11:27-40.
- MENDELSSOHN, I.A., K.L. MCKEE y W.H. PATRICK, 1981. Oxygen deficiency in *Spartina alterniflora* roots: metabolic adaptations to anoxia. *Science* 214:439-441.
- MENDELSSOHN, I.A. y K.L. MCKEE, 1988. *Spartina alterniflora* die-back in Louisiana: time course investigation of soil waterlogging effects. *J. Ecol.* 76:509-521.

- MENNI, R.C., S.E. GOMEZ y F. LOPEZ ARMENGOL, 1996. Subtle relationships: freshwater fishes and water chemistry in southern South America. *Hydrobiologia* 328:173-197.
- MILNER, C. y E. HUGHES, 1970. Methods for the measurement of the primary production of grassland. IBP Handbook N°6, Blackwell, London.
- MINOIA, C. y S. CAROLI, 1989. Application of ETA-AAS ZEEMAN in the chemical and toxicological laboratory. Cortina, Padova, Italy.
- MINZONI, F., C. BONETTO y H.L. GOLTERMAN, 1988. The nitrogen cycle in shallow water sediment systems of rice fields. Part I: The denitrification process. *Hydrobiologia* 159:189-202.
- MORTON, B., 1977. Freshwater fouling bivalves. Proc. First International Corbicula Symposium. Texas Christian Univ., 1-14.
- MOUNT, D.I., 1966. The effect of total hardness and pH on acute toxicity of zinc to fish. *Air Water Pollut. Int. J.* 10:49-58.
- MULLER, T.G. y W.C. MACKAY, 1980. The effects of hardness, alkalinity and pH of test water on the toxicity of copper to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Water Res.* 14:129-135.
- NEILL, C., 1990. Effects of nutrients and water levels on emergent macrophyte biomass in a prairie marsh. *Can. J. Bot.* 68:1007-1014.
- NYMAN, J.A., R.D. DELAUNE, H.H. ROBERTS y W.H. PATRICK, 1993. Relationship between vegetation and soil formation in a rapidly submerging coastal marsh. *Mar. Eco. Prog. Ser.* 96:269-279.
- ODUM, E.P., 1971. *Fundamentals on ecology*. Saunders, Philadelphia.


- OECD, 1982. Euthrophication of waters. Monitoring, assessment and control. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris.
- ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD, 1994. Guidelines for Drinking Water - Water Quality, vol. 1. - Geneva, World Health Organization.
- OTTE, M.L., H. HAARSMA, R. BROEKMAN y J. ROZEMA, 1993. Relation between heavy metals concentrations in salt marsh plants and soil. *Environ. Pollut.* 82:13-22.
- OTTE, M.L., S.J. BESTEBROER, J.M. VAN DER LINDEN, J. ROZEMA y R.A. BROEKMAN, 1991. A survey on Zinc, Copper and Cadmium concentrations in salt marsh plants along the Dutch Coast. *Environ. Pollut.* 72:175-189.
- OTZUKI, A. y R. WETZEL, 1972. Coprecipitation of phosphate with carbonates in a marl lake. *Limnol. Oceanogr.* 17:763-767.
- PAGENCOPF, G.K., R.C. RUSSO y R.V. THURSTON, 1974. Effect of the complexation on toxicity of copper to fishes. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 31:462-473.
- PARRY, G., 1966. Osmotic adaptation in fishes. *Biol. Rev.* 41:392-444.
- PASTORINO, G., G. DARRIGRAN, S. MARTIN y L. LUNASCHI, 1993. *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Mytilidae), nuevo bivalvo invasor en aguas del Río de la Plata. *Neotrópica* 39(101-102):34.
- PAUL, J.W. y E.G. BEAUCHAMP, 1989. Denitrification and fermentation in plant residue amended soil. *Biol. Fertil. Soils* 7:303-309.
- PEDROZO F., M. DIAZ y C. BONETTO, 1992. Nitrogen and phosphorus in the Paraná River floodplain waterbodies. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 90. 2:171-185.
- PEDROZO, F.L., C. BONETTO y Y. ZALOCAR, 1988. A comparative study of phosphorus and nitrogen transport in the Paraná, Paraguay and Bermejo Rivers.

- Monografías em Limnología Vol. 1. Simposio: Limnología e Manejo de Represas: 91-117.
- PEDROZO, F. y C. BONETTO, 1987. Nitrogen and phosphorus transport in the Bermejo River (South America). *Rev. Hydrobiol. Trop.* 20(2):91-99.
- PEDROZO, F. y C. BONETTO, 1989. Influence of river regulation on nitrogen and phosphorus mass transport in a large South American River. *Regulated rivers: research & management* 4:59-70
- PFEIFFER, E.M., 1994. Methane fluxes in natural wetlands (marsh and moor) in Northern Germany. *Current topics in Wetland Biogeochemistry* 1:36-47.
- REDDY, K.R., R.D. DELAUNE, W.F. DEBUSK y M.S. KOCH, 1993. Long-Term nutrient accumulation rates in the Everglades. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:1147-1155.
- REDDY, K.R., W. PATRICK y C. LINDAU, 1989. Nitrification-denitrification at the plant root-sediment interface in wetlands. *Limnol. Oceanogr.* 34:1004-1013.
- REIMER, P. y H. DUTHIE, 1993. Concentrations of zinc and chromium in aquatic macrophytes from the Sudbury and Muskoka regions of Ontario, Canada. *Environmental Pollution* 79:261-265.
- RIEDEL, G.F., G.R. ABBE y J.G. SANDERS, 1995. Silver and copper accumulation in two estuarine bivalves, the eastern oyster (*Crassostrea virginica*) and the hooked mussel (*Ischadium recurvum*) in the Patuxent River estuary, Maryland. *Estuaries* 18:445-455.
- ROOSEMBURG, W.H., 1969. Greening and copper accumulation in the American oyster, *Crassostrea virginica*, in the vicinity of a steam electric generating station. *Chesapeake Science* 3:241-252.


- SAYER, M.D., READER, J.P. y R. MORRIS, 1989. The effect of calcium concentration on the toxicity of copper, lead, and zinc to yolk-sac fry of brown trout, *Salmo trutta* L., in soft, acid water. *J. Fish. Biol.* 35:323-332.
- SCHECHER, W. y D. MCAVOY, 1991. MINEQL: a chemical equilibrium program for personal computers. *Environ. Res. Software*. Edgewater, U.S.A.
- SHEEHAN, P.J., 1984. Effects on individuals and populations. En: P.J. Sheehan D.R. Miller G.C. Butler & P. Bourdeau (eds), *Effects of Pollutants at the Ecosystem level*. Scope 22. John Wiley and Sons, Chichester, New York, pp 23-33.
- SHN, 1996. Tablas de marea. Separata zona Río de la Plata. Servicio de Hidrografía Naval, Buenos Aires.
- SMITH, C.J., R.D. DELAUNE y W.H. PATRICK, 1985. Fate of riverine nitrate entering an estuary: I. Denitrification and nitrogen burial. *Estuaries* 8(1):15-21.
- SOKAL, R.R. y F.J. ROLHF, 1979. *Biometría. Principios y métodos estadísticos en la investigación biológica*. H. Blume ediciones, Madrid.
- SOMLYODY, L. y G. VAN STRATEN, 1986. *Modeling and managing shallow lake eutrophication*. Springer-Verlag, New York.
- SPEAR, P.A., 1981. Zinc in the aquatic environment: chemistry, distribution and toxicology. National Research Council of Canada. Publication NRCC 17589.
- SPRAGUE, J.B., 1990. Aquatic toxicology. En: C.B. Schreck y P.B. Moyle (eds), *Methods for fish biology*, 15, American Fisheries Society, Bethesda, Maryland, pp 491-528.
- SPRY, D.J. y C.M. WOOD, 1989. A kinetic method for the measurement of zinc influx *in vivo* in the rainbow trout and the effects of waterborne calcium on flux rates. *J. Exp. Biol.* 142:425-446.
- STATISTICA, 1993. *Statistica for Windows*. Release 4.3. Copyright Statsoft Inc.

- STRICKLAND, J. y T. PARSONS, 1972. A practical Handbook for seawater analysis. Bull. Fish. Res. Bd. Canada.
- STUMM, W. y J.J. MORGAN, 1981. Aquatic Chemistry. Wiley, New York.
- STUMM, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface. Processes at the Mineral-Water and Particulate-Water interface in natural Systems. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- SYSTAT, 1990. SYSTAT: The System for Statistics. SYSTAT, Inc., Evanston.
- URIEN, C.M., 1972. Río de la Plata estuary environments. En: B.W. Nelson (ed.), Environmental framework of coastal plain estuaries. Geol. Soc. Am., pp 213-234.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1975. Methods for acute toxicity test with fish, macroinvertebrates and amphibians. USEPA, EPA-6603-75-009. Committee on methods for toxicity test with aquatic organisms. Corvallis, Oregon.
- VALIELA, I., J.M. TEAL y W.J. SASS, 1975. Production and dynamics of salt marsh vegetation and the effects of experimental treatment with sewage sludge. Biomass, production and species composition. J. Appl. Ecol. 12:73-982.
- VILLAR, C. y C. BONETTO, 1997. Caracterización física y química del río Paraná en la zona de Atucha. En: "Estudio limnológico del río Paraná en la zona de Atucha", Instituto de Limnología Ringuelet, pp. 8-26.
- VILLAR, C., L. DE CABO y C. BONETTO, 1996. Macrophytic primary production and nutrient concentrations in a deltaic floodplain marsh of the Lower Paraná River. Hydrobiologia 330:59-66.
- VOLLENWEIDER, R.A., 1968. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to phosphorus and nitrogen as factors in eutrophication. OECD Technical Report, Paris.

- WANG, Y. y R.D. EVANS, 1993. Influence of calcium concentrations on cadmium uptake by the freshwater mussel *Elliptio complanta*. Can. J. Aquat. Sci. 50:2591-2596.
- WARD, G.S. y P.R. PARRISH, 1982. Manual de métodos de investigación del medio ambiente acuático. Parte 6. Ensayos de toxicidad. FAO, Doc. Téc. Pesca 185.
- WESTLAKE, D.F., 1963. Comparisons of plant productivity. Biol. Rev. 38:385-425.
- WETZEL, G. y G.E. LIKENS, 1990. Limnological analysis. 2 ed. Springer-Verlag, New York.
- WIEGERT, R.G., A.G. CHALMERS y P.F. RANDERSON, 1983. Productivity gradients in salt marshes. The response of *Spartina alterniflora* to experimentally manipulated soil water movement. Oikos 41:1-6.
- WILLIAMS, J.D., H. SHEAR, y R.L. THOMAS, 1980. Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorous in sedimentary materials from the Great Lakes. Limnol. Oceanogr. 25:1-11.
- ZITKO, P., W.V. CARSON y W.G. CARSON, 1973. Prediction of incipient lethal levels of copper to juvenile Atlantic salmon in the presence of humic acid by cubic electrode. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 10:256-269.



CARLOS BONETTO



CARLOS A. VILLAR