

**“CALIDAD DE AGUA DE BEBIDA EN SISTEMAS EXTENSIVOS DE
PRODUCCIÓN BOVINA EN EL NORTE DE LA
PROVINCIA DE SANTA FE”**

Lucas Gallo Mendoza

Ingeniero Agrónomo (1994, Universidad de Buenos Aires)

Magister: Ciencias Ambientales

Departamento de Ciencias de la Atmósfera y los Océanos

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

Consejero:

Alejo Pérez Carrera

Médico Veterinario

Doctor Ciencias Veterinarias

**Instituto de Investigaciones en Producción Animal (UBA-
CONICET) y Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua,
Facultad de Ciencias Veterinarias,
Universidad de Buenos Aires**

Lugar de trabajo:

- **Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) –
Estación Experimental Agropecuaria (EEA) Reconquista –
Reconquista, Pcia. de Santa Fe, Argentina**
- **Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA),
Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos
Aires**

(2013)

JURADO DE TESIS

Miembro:

Título Profesional

Título Académico

Miembro:

Título Profesional

Título Académico

Miembro:

Título Profesional

Título Académico

El tiempo y la paciencia tallan la piedra de mil formas

La perseverancia acompaña

A mis amores y mis compinches

Índice general

1	INTRODUCCION	1
2	HIPOTESIS	12
3	OBJETIVOS	13
3.1	GENERAL.....	13
3.2	ESPECIFICOS.....	13
4	MATERIALES Y METODOS.....	14
4.1	RECOLECCION DE MUESTRAS.....	17
4.2	ANALISIS FISICO-QUIMICOS	18
4.3	ANALISIS ESTADÍSTICO	18
5	CARACTERIZACION REGIONAL.....	20
5.1	CLIMA.....	20
5.2	PRECIPITACION	20
5.3	TEMPERATURA	21
5.4	SUELO.....	22
5.5	ESTRUCTURA AGROPECUARIA	24
6	RESULTADOS Y DISCUSION	27
6.1	CUADRO RESUMEN DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS	30
6.2	PARAMETROS FISICOS (pH, CONDUCTIVIDAD ELECTRICA)	31
6.3	SALES TOTALES	32
6.3.1	PERFORACIONES PROFUNDAS	32
6.3.2	POZOS CALZADOS.....	33
6.4	SULFATOS	35
6.4.1	PERFORACIONES PROFUNDAS	36
6.4.2	POZOS CALZADOS.....	36
6.5	CLORUROS	38
6.5.1	PERFORACIONES PROFUNDAS	39
6.5.2	POZOS CALZADOS.....	39
6.6	MAGNESIO.....	41
6.6.1	PERFORACIONES PROFUNDAS	41
6.6.2	POZOS CALZADOS.....	41
6.7	ELEMENTOS TRAZA	43
6.7.1	ARSENICO	43
6.7.2	FLUOR.....	51
6.7.3	VANADIO.....	54
6.8	CORRELACION ARSENICO:FLUOR Y ARSENICO:VANADIO	57
6.9	ANALISIS DE LA CALIDAD DEL AGUA	59
6.9.1	CLASIFICACIÓN DE AGUA PARA GANADERÍA	59
6.9.2	CLASIFICACIÓN DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO	64
7	CONSIDERACIONES FINALES.....	68
7.1	PROPUESTAS DE GESTION DEL AGUA EN LA REGIÓN	69
8	PRODUCTOS DE ESTA TESIS.....	73
	BIBLIOGRAFIA CITADA	75
9	ANEXO I.....	82
	PROTOCOLO DE MUESTREO, TRANSPORTE Y CONSERVACION DE MUESTRAS DE AGUA CON FINES MULTIPLES (CONSUMO HUMANO, ABREVADO ANIMAL Y RIEGO)	82
10	ANEXO II.....	100
10.1	DETERMINACIONES ANALITICAS	100

10.1.1	pH	101
10.1.2	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.....	106
10.1.3	SOLIDOS DISUELTOS TOTALES.....	110
10.1.4	MAGNESIO.....	112
10.1.5	CLORUROS	121
10.1.6	SULFATOS	126
10.1.7	ARSENICO Y VANADIO	133
10.1.8	FLUOR	142
11	ANEXO III.....	143
11.1	RESULTADOS DE ANALISIS ESTADISTICOS	143
11.1.1	PERFORACIONES PROFUNDAS	143
11.1.2	POZOS CALZADOS.....	145

Índice de figuras

Figura 1: Ubicación del área de estudio.....	14
Figura 2: Puntos de muestreo	16
Figura 3: Precipitaciones medias mensuales en Tostado, Vera y Reconquista.....	20
Figura 4: Isohietas en el norte de Santa Fe	21
Figura 5: Temperaturas medias y absolutas mensuales (1970-2010), en Reconquista.....	21
Figura 6: Adaptación del Mapa de suelos del norte de Santa Fe.....	22
Figura 7: Capacidad de uso de los suelos, en función de la producción agrícola, del norte de Santa Fe ..	23
Figura 8: Distribución porcentual de las EAP's a nivel provincial y el norte de Santa Fe conforme escalas de extensión (en ha) de las EAP's	25
Figura 9: Distribución porcentual de las hectáreas a nivel provincial y el norte de Santa Fe conforme escalas de extensión (en ha) de las EAP's	25
Figura 10: Ubicación geográfica de las perforaciones profundas muestreadas	29
Figura 11: Ubicación geográfica de los pozos calzados muestreados.....	30
Figura 12: Distribución de concentración de sales totales (g/l) en perforaciones profundas	34
Figura 13: Distribución de concentración de sulfatos (g/l) en perforaciones profundas	37
Figura 14: Distribución de concentración de cloruros (g/l) en perforaciones profundas.....	40
Figura 15: Distribución de concentración de magnesio (g/l) en pozos profundos	42
Figura 16: Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O	44
Figura 17: Distribución de concentración de arsénico (mg/l) en pozos profundos.....	50
Figura 18: Distribución de concentración de flúor (mg/l) en pozos profundos.....	53
Figura 19: Distribución de concentración de vanadio (mg/l) en pozos profundos.....	56
Figura 20: Relación entre As y F en perforaciones de agua profunda	58
Figura 21: Relación entre As y V en perforaciones de agua profunda.....	58
Figura 22: Curva de calibración obtenida para Arsénico.	137

Índice de tablas

Tabla 1: Consumos medios de agua por día en l/día	4
Tabla 2: Clasificación del agua de bebida para bovinos de carne, leche, ovinos, caprinos y equinos en g/l4	
Tabla 3: Clasificación del agua de bebida para bovinos de cría, invernada pastoril, tambo y engorde a corral en g/l.....	5
Tabla 4: Clasificación del agua de bebida para Porcinos en g/l	5
Tabla 5: Origen y concentración de los principales iones presentes en el agua subterránea (Adaptado de Schuartz Pacheco Mestrinho, 2005)	6
Tabla 6: Importación y exportación de agua virtual relacionada con el comercio de productos animales	10
Tabla 7: Clasificación de las muestras de agua de acuerdo al contenido de STD	16
Tabla 8: Capacidad de uso de los suelos, en función de la producción agrícola, del norte de Santa Fe ...	23
Tabla 9: Participación porcentual de los establecimientos ganaderos en cada distrito	24
Tabla 10: Participación porcentual de cabezas bovinas en cada distrito e integrando los cuatro departamentos	26
Tabla 11: Profundidad de las perforaciones muestreadas	28
Tabla 12: Estadística descriptiva de los parámetros físico-químicos de los pozos profundos y calzados evaluados.....	30
Tabla 13: Nivel máximo de As ($\mu\text{g/l}$) recomendado para agua de consumo humano.....	48
Tabla 14: Distribución de las perforaciones según criterios de clasificación de Carrazzoni y Bavera respectivamente	61
Tabla 15: Distribución de las perforaciones según los factores limitantes definidos por Carrazzoni y Bavera respectivamente	63
Tabla 16: Parámetros para agua potable del Código Alimentario Argentino	65
Tabla 17: Distribución de las perforaciones según los factores limitantes definidos.....	66
Tabla 18: Metodología de Standard Methods para pH, STD, Cl^- , Mg^{2+} y SO_4^{2-}	100
Tabla 19: Longitud de onda utilizada en la cuantificación de los elementos analizados.....	134
Tabla 20: Parámetros óptimos de trabajo en las muestras analizadas.....	140
Tabla 21: Límites de detección de la técnica utilizada.....	140
Tabla 22: Estadística descriptiva de los parámetros evaluados en perforaciones profundas	143
Tabla 23: Estadística descriptiva de pH y CE en perforaciones profundas	143
Tabla 24: Tabla de frecuencias de parámetros evaluados en perforaciones profundas	143
Tabla 25: Coeficientes de correlación As:F y As:V en perforaciones profundas.....	145
Tabla 26: Estadística descriptiva de los parámetros evaluados en pozos calzados.....	145
Tabla 27: Estadística descriptiva de pH y CE en pozos calzados	145
Tabla 28: Tabla de frecuencias de parámetros evaluados en pozos calzados.....	145

1 INTRODUCCION

El agua constituye aproximadamente las dos terceras partes de la masa total del organismo de los mamíferos, aunque existen variaciones entre los distintos tejidos. Los animales superiores sometidos a ayuno pueden soportar la pérdida total de su grasa y tolerar una disminución cercana a la mitad de la proteína corporal sin comprometer la vida. Sin embargo, la pérdida de una quinta parte de su contenido acuoso puede ocasionarles la muerte por deshidratación, lo que evidencia la importancia del agua para la vida y la homeostasis corporal de los animales.

El órgano de Naciones Unidas constituido para abordar la temática agua desde distintos enfoques define que debe ser limpia, segura y adecuada ya que el agua fresca es vital para la supervivencia de todos los organismos vivos y para sostener las funciones de los ecosistemas, comunidades y economías (ONU-AGUA, 2011)

En el caso de la ganadería, el agua es un elemento fundamental en la nutrición animal, sin embargo, en la mayoría de los casos no es considerada con la relevancia necesaria a la hora de planificar un sistema productivo. El ganado bovino es capaz de adaptarse al consumo de diferentes tipos de agua, sin embargo, las alteraciones en la calidad producidas por una excesiva concentración de sales o elementos químicos, producen disminución en la producción e impacto en la salud del ganado, con las consecuentes pérdidas económicas para el productor.

El consumo de agua está influenciado por una serie de factores dependientes del animal (tasa metabólica, calor producido, raza, sexo, estado fisiológico y variación individual), de la dieta (porcentaje de materia seca de la ración, tipo de alimento, disponibilidad, temperatura y sales del agua de bebida) y del ambiente (temperatura, vientos y humedad) (Church, 1993; Bavera, 2011).

Entre los factores mencionados, la composición mineral del agua de bebida tiene una importancia destacable ya que influye tanto sobre la ingesta de agua como de alimento, condicionando de esta manera los niveles productivos alcanzados (Sager, 2000).

Se han informado efectos sobre la producción de leche a partir de la interacción entre la concentración de sales totales (ST) en el agua y el contenido de materia seca (MS) de la ración, registrando un incremento del consumo de MS con niveles de 2,5 g/l de ST en el agua de bebida, razón por la cual se las conoce como “aguas engordadoras”, efecto que se reduce ante valores de ST inferiores 1,5 g/l o superiores a 4,5 g/l (Sager, 2001).

Considerando la temperatura ambiental, las temperaturas elevadas estimulan el consumo de agua como parte del mecanismo fisiológico para regular la temperatura corporal y, tal como se observara previamente, el incremento de consumo de agua con niveles de ST mayores de 4,5 g/l tenderán a una reducción del consumo de MS y, consecuentemente, de la ganancia diaria de peso (GDP); algo similar se ha observado ante temperaturas moderadas (Sager, 2001).

Las aguas de salinidad alta (6 g/l) mejoran la digestibilidad de las pasturas de baja digestibilidad, aumentando el consumo de agua y de MS, por tal motivo la magnitud de la diferencia de GDP en el caso de alimentos de baja calidad es menor que en el caso de alimentos de alta calidad (Sager y Casagrande, 1998).

En cuanto a las temperaturas bajas, las mismas no estimulan a sostener elevadas ingestas de agua, observándose que ante la oferta de un alimento fresco de buena calidad (p.e. verdeo de invierno) el mismo aportará una parte del agua requerida por el animal, y no se observarán diferencias significativas de GDP entre dos aguas de distinta concentración de ST. Por otra parte, en el caso del consumo de forraje

lignificado, el consumo de sales permite a los microorganismos del rumen mejorar la digestibilidad de la MS y por tal motivo, se invierte la curva de GDP de un agua con mayor o menor concentración de ST.

La determinación de las necesidades de agua de los rodeos o de un animal en particular, resulta dificultosa debido a la interacción de un gran número de factores. Habitualmente se trabaja con valores estimados y se hace referencia a lotes de animales, pesos, razas y estados fisiológicos determinados, a modo de ejemplo, Bavera (2011) y Cseh (2003) indican valores estimados que se muestran en la Tabla 1.

La composición físico-química del agua está influenciada por los procesos que acontecen en la zona no saturada del perfil del suelo (infiltración, transferencia del flujo hídrico, procesos bio-físicoquímicos), en la fase agua-constituyentes minerales y en la fase saturada, e influyen en la calidad del agua subterránea (Bundschuh *et al.*, 2008; Blanco *et al.*, 2006)

El uso de agua para la producción de agroalimentos destinados a la exportación influye significativamente en los cambios de los sistemas hídricos locales (Hoekstra y Chapagain, 2010), no pudiendo dejar de considerar que también aplica en la producción para consumo interno, siendo cada vez más relevante cuanto mayor sea la intensificación de la producción y consecuentemente el requerimiento de agua y otros recursos naturales.

Tanto el agua contenida en los alimentos como la que se deposita sobre éstos por acción de fenómenos climáticos, están sujetas a un amplio margen de variación. Los valores pueden oscilar desde un 5-15 % en los alimentos secos (granos, heno, diferidos), alrededor del 50% en los silajes y hasta un 80-90 % en algunos pastos tiernos. El agua contenida en las plantas en crecimiento varía con el grado de desarrollo, siendo mayor en estado vegetativo que en la fase reproductiva. El contenido

de agua de los alimentos tiene una gran importancia ya que es una de las principales causas que regulan la necesidad de agua de bebida (Bavera *et al.*, 2001).

Tabla 1: Consumos medios de agua por día en l/día

Temperatura ambiente	Consumo por animal (l/día)		
	Clima templado	4°C	32°C
Bovinos carne	50	28	66
Vacas lecheras	50 – 150		
Cabras	8		
Ovejas	8	4	15
Burros	25		
Equinos	50		
Porcinos	20		
Gallinas c/100	23		
Pavos c/100	80		

Fuente: Bavera (2011) clima templado y Cseh (2003), temperaturas 4 y 32 °C

En el ámbito rural, el agua subterránea constituye la principal fuente de abastecimiento para consumo humano y animal. La utilidad de este recurso es función directa de su composición química y de su accesibilidad constituyendo el componente más requerido, en cantidad, para la producción de carne y leche bovina.

En la literatura, existe información sobre calidad de agua para bebida animal. Los valores guía recomendados consideran la especie y el objetivo productivo, por ejemplo Carrazzoni (1982) y Bavera (2011) (Tablas 2 a 4).

Tabla 2: Clasificación del agua de bebida para bovinos de carne, leche, ovinos, caprinos y equinos en g/l

Calidad	Bovinos de carne			Bovinos de leche			Ovinos y Caprinos			Equinos
	ST	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	ST	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	ST	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	ST
Excelente	< 2	< 1	< 0,2	< 1,6	< 0,8	< 0,6	< 2,2	< 0,9	< 0,2	----
Buena	2-4	1-2	0,2 - 0,4	1,6-3,8	0,8-1,6	0,6-0,32	2,2-4,4	0,9-1,7	0,2-0,4	----
Regular	4-7	2-3	0,4-0,45	3,8-5,6	1,6-2,4	0,32-0,36	4,4-7,7	1,7-2,6	0,4-0,48	----
Tolerable	7-10	3-3,5	0,45-0,5	5,6-8	2,4-2,8	0,36-0,4	7,7-11	2,6-3	0,48-0,55	< 6,5
Mala	> 10	> 3,5	> 0,5	> 8	> 2,8	> 0,4	> 11	> 3	> 0,55	< 6,5

Nota: ST= Sales Totales

Fuente: Carrazzoni, 1982

Tabla 3: Clasificación del agua de bebida para bovinos de cría, invernada pastoril, tambo y engorde a corral en g/l

Cría	Invernada pastoril	Tambo bovino y engorde a corral	Límite	ST	CINa	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺
Deficiente	Deficiente	Deficiente	Menos de	1	---	---	---
Muy buena	Muy buena	Muy buena	Mas de	1	0,6	0,5	0,2
Muy buena	Muy buena	Buena	Hasta alrededor de	2	1,2	1	0,25
Buena	Aceptable	Aceptable	Hasta alrededor de	4	2,4	1,5	0,3
Aceptable	Mala	Mala	Hasta alrededor de	7	4,2	2,5	0,4
Mala	---	---	Hasta alrededor de	11	6,6	4	0,5

Fuente: Bavera (2011)

Tabla 4: Clasificación del agua de bebida para Porcinos en g/l

pH	< 4,0	Inadecuada
	4,0 - 6,5	Aceptable
	6,5 - 8,0	Segura
	8,0 - 9,0	Pobre
	> 9,0	Inadecuada
TDS (mg/l)	< 1000	Segura
	1000 - 3000	Aceptable (pero puede causar diarrea leve)
	3000 - 5000	Puede causar rechazo del agua
	5000 - 7000	Pobre
	> 7000	Inadecuada
Nitratos (mg/l)	< 100	Segura
	100 - 300	Pobre
	> 300	Inadecuada
Nitritos (mg/l)	10	Nivel máximo
Sulfato (mg/l)	< 500	Segura
	500 - 1000	Aceptable (pero puede causar diarrea)
	1000 - 2500	Pobre
	> 2500	Inadecuada
Cloro (mg/l)	< 500	Aceptable
	> 500	Pobre (puede conllevar a una reducción de la ingesta)
Hierro (mg/l)	< 0.3	Aceptable
	> 0.3	Pobre (mal gusto)

Fuente: Bavera (2011) extraído de Bontempo y Savioni (2009)

El tipo y cantidad de sales presentes en el agua de bebida pueden modificar el consumo de agua, que en las vacas en lactación tiene una influencia

decisiva sobre la producción ya que el consumo sufre un incremento aproximado de 3 a 4 litros de agua/kg de leche producida en vacas de razas lecheras y unos 2 litros de agua /kg de leche producida en razas de carne (Bavera *et al.*, 2001).

Los iones mayoritarios presentes en el agua subterránea son: calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^+), potasio (K^+), bicarbonatos (CO_3H^-), sulfatos (SO_4^{2-}), cloruros (Cl^-) y carbonatos (CO_3^{2-}). En la Tabla 5 puede observarse el origen de los iones presentes normalmente en el agua subterránea, que integran los parámetros de SDT y los iones específicos para la definición de calidad (SO_4^{2-} , Mg^{2+} y Cl^-).

Tabla 5: Origen y concentración de los principales iones presentes en el agua subterránea (Adaptado de Schuartz Pacheco Mestrinho, 2005)

Constituyente	Orígenes
Sodio	Meteorización de plagioclasas; lluvias; arcillas (montmorillonita); agua de mar; aguas estancadas; aguas residuales industriales.
Potasio	Meteorización de feldespatos alcalinos y biotita; arcillas; degradación de la biomasa.
Calcio	Meteorización de la calcita, plagioclasas, dolomita; arcillas (montmorillonita);
Magnesio	Meteorización de anfibolito, piroxeno, dolomita, biotita y olivino; MgCl en aguas salinas; montmorillonita; agua de lluvia.
Cloruro	Agua de mar atrapada en los sedimentos, juveniles o meteóricos; disolución de evaporitas; actividades volcánicas (como HCl); polución
Fosfato	Materia orgánica; fosfatos.
Azufre	Sulfuros (pirita); sulfatos (yeso); combustión de carbón y petróleo; aguas geotermales.
Carbonatos y bicarbonatos	Aguas meteóricas; disolución del CO_2 ; reducción de los sulfatos; meteorización de rocas carbonatadas y de silicatos. Volcanismo.
Sulfatos / sulfitos	Yacimientos minerales; materia orgánica; yeso, pirita, calcopirita y compuestos de azufre.
Nitrato	Materia orgánica, residuos de explotaciones agropecuarias, fertilizantes.
Hierro	Mayoría de los suelos y rocas. Valores anómalos pueden ser derivados de la presencia de Fe O coloidal
Manganeso	Suelos, sedimentos, rocas metamórficas y sedimentarias.

Fuente: Pérez Carrera (2006)

Por otra parte, en la llanura chaco-pampeana se han identificado diferentes elementos químicos presentes en el agua subterránea que representan un riesgo para la salud humana y animal. El caso del arsénico (As), ha recibido especial atención, pues se trata de un contaminante natural que aparece en aguas subterráneas y tiene amplia distribución en Argentina. La Llanura Chaco-pampeana en Argentina es una de las más extensas del mundo (un millón de km²) afectada por la presencia de As en aguas subterráneas (Smedley y Kinninburg, 2002), su presencia ha sido atribuida a fenómenos geológicos asociados con el vulcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la Cordillera de los Andes, afectándose la calidad del acuífero Pampeano (formación: loess eólico, Terciario-preHoloceno) y en sectores del Puelche (formación Puelche: continental, Plioceno superior- Pleistoceno inferior) (Nicolli *et al.*, 1985, 1989, Bundschuh *et al.*, 2008).

La presencia de flúor (F) de forma natural se relaciona con la presencia de un tipo de ceniza volcánica con altos niveles de este mineral, en tanto que el vanadio (V) aparece en concentraciones elevadas en agua subterránea en extensas zonas de Argentina, generalmente asociado con el As y F por el origen común que tienen estos elementos en diferentes regiones (Nicolli *et al.*, 1985 y 1989; Farías *et al.*, 2003; Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2004).

Respecto de la importancia del agua como recurso vital para el desarrollo de las actividades agropecuarias, es importante considerar también los temas que vinculan la esfera ambiental con la productiva.

Los conceptos de agua virtual y huella hídrica, son interesantes para tener en cuenta ya que el presente trabajo aportaría elementos de base para la realización de los cálculos en el territorio sobre el cual trabaja la EEA Reconquista y que también aportan a una revalorización de la eficiencia productiva más allá de la cuestión

económica del proceso productivo y proponer otro enfoque del aprovechamiento y empleo de los recursos naturales presentes en la región.

El agua virtual, es aquella que se precisa para la obtención de un bien o la realización de un servicio, respecto a este concepto, Llamas Madurga (2005) analiza acerca de los recursos “que precisamos para sostener nuestras vidas, es más barato transportar los alimentos que el agua necesaria para producirlos” en zonas donde el recurso es escaso (zonas áridas o semiáridas), desde ya si se cuenta con los recursos financieros para realizar la importación de los bienes. Y continua “esto tiene como corolario que la política del agua de un país va a estar cada día más íntimamente relacionada con su política agrícola, tanto de producción de alimentos como de su importación y/o exportación”; siendo la huella hídrica de una región la suma de toda el agua virtual que consume una zona a partir de los bienes y servicios que emplea o adquiere para sostener sus actividades (aproveche o subutilice los mismos), mientras que el término huella hídrica es inicialmente empleado por Hoekstra & Hung (2002), el concepto de agua virtual ha sido inicialmente definido por Allan (2003) con posteriores interpretaciones por diversos autores.

Hoekstra y Chapagain (2010), en el desarrollo de la idea de la huella hídrica, avanzan con ejemplos tales como el siguiente: “en el mundo actual, los habitantes de Japón influyen indirectamente en el sistema hídrico de Estados Unidos y los habitantes de Europa tienen un impacto indirecto en los sistemas hídricos regionales de Brasil. ¿Cómo puede ser esto posible?..... poco se sabe sobre un segundo mecanismo a través del cual las personas pueden influir en los sistemas hídricos de otros lugares del mundo. Este segundo mecanismo, tan «invisible» como el cambio climático, pero mucho más significativo hoy en día, es el comercio mundial”. En tal sentido, el comercio se puede expresar en volumen de agua transferida de un país a

otro, así como a nivel de nación el flujo neto en función de las transacciones de exportación importación. En tal sentido Hoekstra y Chapagain (2008) y Hoekstra (2010) desarrollan una estimación donde se considera que aquellos países generadores de alimentos y que presentan un alto componente de exportación de los mismos, poseen un balance negativo en el ciclo del agua en sus territorios, dado que exportan más agua que la que importan (Tabla 6).

Y continúan “la huella hídrica muestra el uso de agua en relación con el «consumo» en un país, mientras que el indicador tradicional muestra el uso de agua en relación con la «producción» en un país. Tradicionalmente, el uso de agua nacional se ha medido como la captación total de agua dulce para los diferentes sectores de la economía. En cambio, la huella hídrica no sólo refleja el uso de agua dulce dentro del país en cuestión, sino también el uso de agua dulce fuera de sus fronteras. Se refiere a todas las formas de uso de agua dulce que contribuyen a la producción de bienes y servicios consumidos por los habitantes de un país determinado”, Hoekstra y Chapagain (2010).

En cuanto a la sustentabilidad de la producción, se puede considerar la simplificada tríada de los factores económico, social y ecológico. Respecto de este último y dadas las características del norte de Santa Fe, con preponderancia a ser una región con neta capacidad ganadera y considerando la tendencia al desplazamiento de la ganadería hacia regiones con limitante de producción agrícola, sumando el incremento de la producción en sistemas intensivos de engorde bovino, cabe considerar lo expresado por Llamas Madurga (2005) acerca de la concienciación del problema ecológico y las «curvas de Simon Kuznets», las cuales estiman que el indicador ambiental o la concienciación ecológica de los países está relacionada con su renta *per cápita*, “la forma de las curvas depende del indicador ambiental considerado.

La más general es la que tiene forma de «U»”. Los países muy pobres poseen una producción agraria de subsistencia y no tienden a generar una fuerte presión sobre el medio ambiente, y sus gobernantes están dispuestos a impulsar medidas, sean o no ecológicamente sostenibles. Elevada la situación económica, “la relación con otros países industrializados es mayor, la sociedad civil comienza a madurar, aparecen las ONGs conservacionistas y, en consecuencia, crece la concienciación ecológica general. Esa concienciación sigue aumentando con el nivel de vida”. Es esperable que ante la presión agropecuaria sobre el medio ambiente, la alteración de la calidad del agua (entre otros factores) se convierta en un tema de reclamo social, así como actualmente se establece respecto a la fumigación con agroquímicos en las cercanías de poblaciones e instituciones rurales en la provincia de Santa Fe.

Tabla 6: Importación y exportación de agua virtual relacionada con el comercio de productos animales

País	Importación	Exportación	Importación Neta
	Millón m ³ /año		
Alemania	16.100	17.400	-1.370
Argentina	811	4.180	-3.370
Australia	745	26.400	-25.600
Brasil	1.910	11.900	-10.000
Canadá	4.950	17.400	-12.500
China	15.200	5.640	9.610
Egipto	1.470	221	1.250
España	5.970	8.540	-2.570
Francia	11.800	13.200	-1.390
India	343	3.410	-3.060
Italia	28.300	14.900	13.400
Japón	20.300	955	19.400
Jordania	462	165	297
México	13.400	5.760	7.660
Holanda	7.850	15.100	-7.300
Paquistán	98	612	-514
Reino Unido	10.200	3.790	6.380
Rusia	12.200	2.500	9.740
Sudáfrica	1.020	1.310	-293
Tailandia	1.760	2.860	-1.100
USA	32.900	35.500	-2.560

Fuente: Hoekstra y Chapagain (2008) y Hoekstra (2010)

Por último, no existen estudios recientes de calidad de agua para bebida animal a nivel regional que permitan formular recomendaciones a los productores, ni definir pautas de manejo o realizar estimaciones para abordar regionalmente estudios sobre huella hídrica, por lo que esta Tesis se propone avanzar en este sentido. Se busca incrementar la información regional acerca de la calidad del agua empleada para la bebida del ganado vacuno utilizado para producción de carne y en particular, evaluar la presencia y el riesgo de exposición al arsénico y otros elementos traza asociados presentes en el agua subterránea; así como considerar pautas de la gestión del agua ante las situaciones detectadas. Dado que no se puede concebir un sistema de producción ganadero sin la presencia de población en el lugar se considerarán, además, los factores que presenten riesgo para la salud humana.

2 HIPOTESIS

La calidad del agua procedente de fuentes superficiales o subterráneas en los departamentos 9 de Julio, Vera, General Obligado y San Javier de la provincia de Santa Fe utilizadas para el abrevado del ganado bovino de carne, no representa riesgo sanitario para los animales, ni produciría alteraciones de los índices productivos alcanzados.

3 OBJETIVOS

3.1 GENERAL

Analizar la calidad de agua de bebida animal empleada en sistemas extensivos de producción bovina en la región norte de Santa Fe, departamentos de Nueve de Julio, Vera, General Obligado y San Javier.

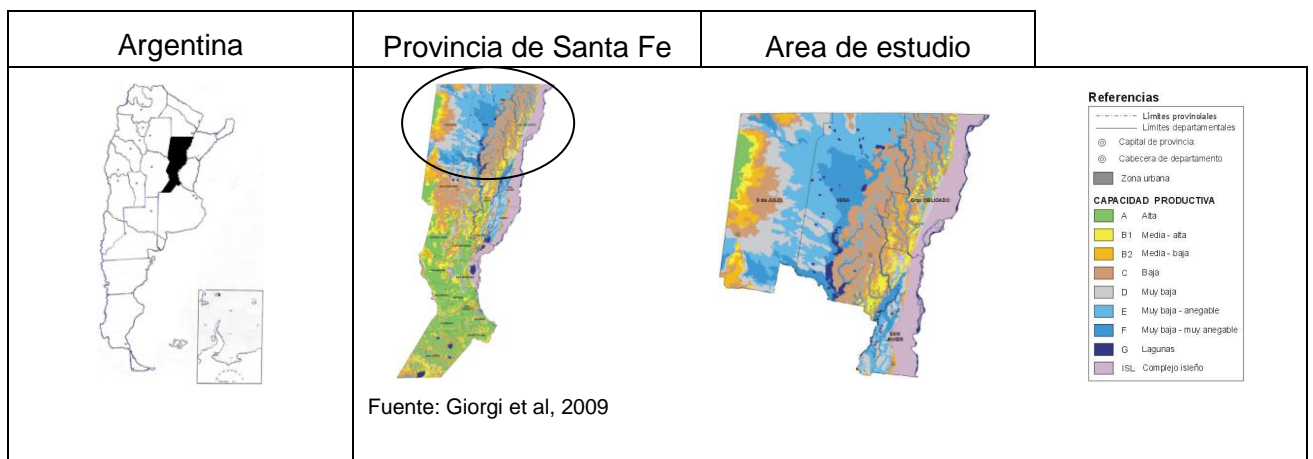
3.2 ESPECIFICOS

- a) Analizar los principales parámetros físico-químicos vinculados a la calidad del agua utilizada para bebida animal.
- b) Analizar la concentración de arsénico y flúor en el agua de bebida animal.
- c) Elaborar mapas de distribución de los principales parámetros analizados en la zona de estudio propuesta.
- d) Proponer formas de manejo y recomendaciones que optimicen la gestión del agua en los establecimientos ganaderos y los elementos limitantes sobre la producción animal.
- e) Evaluar la relación entre arsénico, flúor y vanadio en agua de bebida animal.

4 MATERIALES Y METODOS

El área en estudio abarca una superficie de 5,5 millones de hectáreas y está integrada por los departamentos Nueve de Julio, Vera, General Obligado y San Javier, de la provincia de Santa Fe, sobre los cuales trabaja la Estación Experimental Agropecuaria, Reconquista (EEA-Reconquista) del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) (Figura 1).

Figura 1: Ubicación del área de estudio



Dicha área es predominantemente de aptitud ganadera, superando las 3,5 millones de hectáreas en condiciones excluyentes, conforme a las determinaciones de categorización de aptitud agrícola de los suelos (Giorgi *et al.*, 2009).

Las fuentes de agua empleadas para bebida animal provienen de perforaciones, pozos calzados, tajamares o reservorios de acumulación de agua superficial (conocidos regionalmente como represas) y, eventualmente, agua superficial que haya quedado acumulada de manera natural.

Se realizaron tres campañas de muestreo durante el año 2010 (verano, otoño y primavera).

Los puntos de recolección de muestras fueron seleccionados a partir del aporte de información realizado por las Agencias de Extensión del INTA, técnicos de la Subsecretaría de Agricultura Familiar de la Nación y establecimientos reconocidos durante la recorrida de campo, considerando la distribución de la actividad ganadera de la zona y presencia de perforaciones o pozos calzados. La ubicación de cada punto se georreferenció con un GPS Garmin Etrex.

En total se muestrearon cincuenta y cinco (55) puntos, de los cuales cuarenta y siete (47) correspondieron a perforaciones profundas (entre 5 y 30 m de profundidad, considerando la profundidad informada por los productores) y ocho (8) a pozos calzados, los cuales poseen un contacto directo con la superficie, ya que se encuentran abiertos, sin ningún tipo de tapa y en general con posibilidad de ingreso por flujos horizontales (escorrentía) desde la superficie (Figura 2).

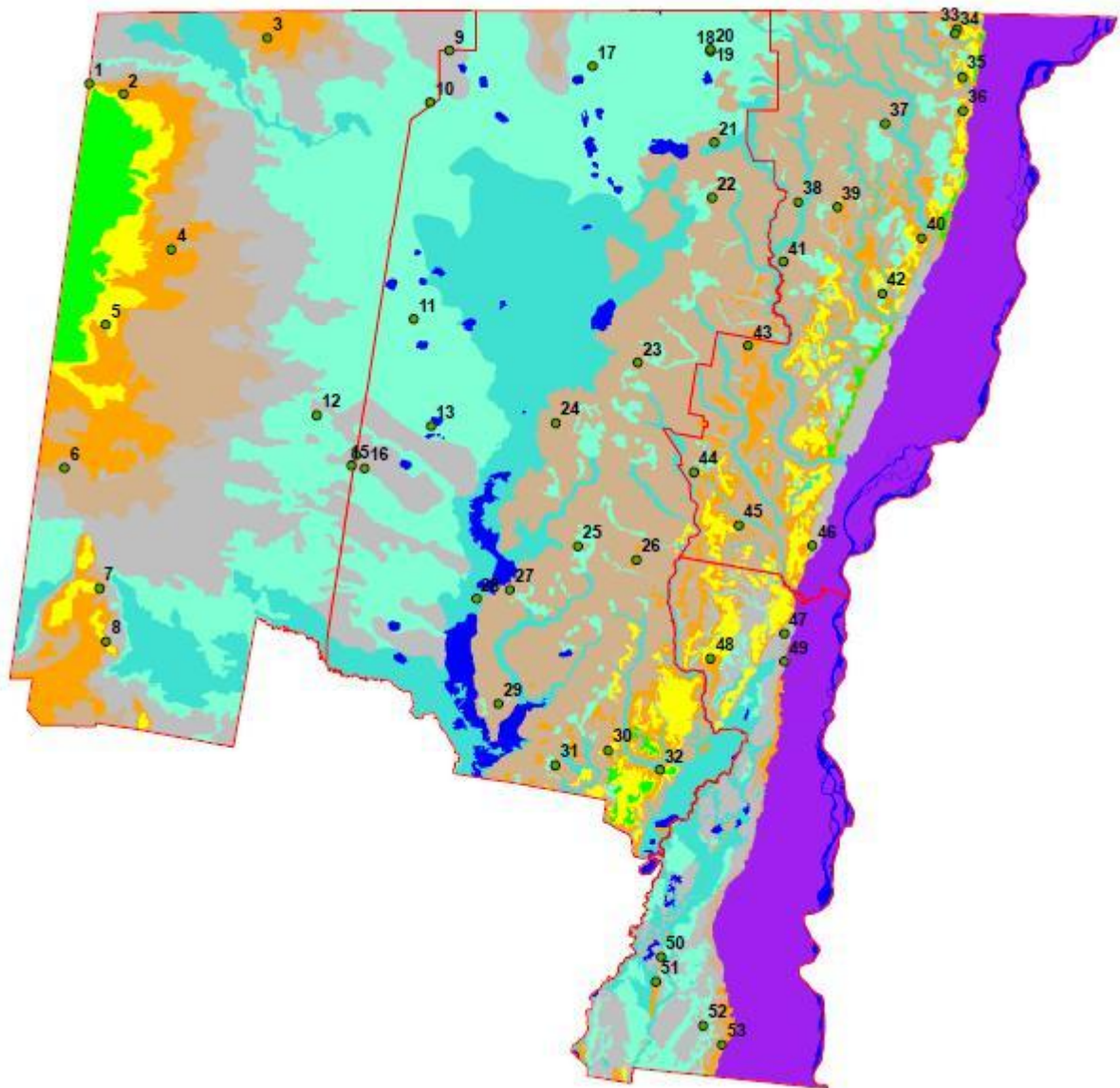
La información obtenida se analizó empleando tablas de calidad de agua para ganadería elaboradas por Carrazzoni (1982) y Bavera (2009), incorporando el factor arsénico para el cual se asumieron como límites máximos de orden nacional (0,5 mg/l, Ley 24.051, 1992) e internacional (0,2 mg/l, NAS, 1974) para bovinos. En cuanto a las consideraciones realizadas para el consumo humano, se emplearon los valores establecidos en el Código Alimentario Argentino (2012).

Por otra parte, se realizó un análisis de la calidad de agua en función del contenido de sales totales (sólidos disueltos totales –STD-), que es una medida representativa de la salinidad de una muestra de agua. Para clasificar las muestras de agua se utilizó la escala propuesta por el US Geological Survey, que puede observarse en la Tabla 7 (Hem, 1985).

Tabla 7: Clasificación de las muestras de agua de acuerdo al contenido de STD

Tipo de agua	STD (mg/l)
No salina	< 1.000
Ligeramente salina	1.000 – 3.000
Salina	3.000 – 10.000
Muy salina	10.000 – 35.000
Salmuera	> 35.000

Figura 2: Puntos de muestreo



Fuente: Elaboración propia, empleando de fondo mapa de aptitud agrícola de Giorgi *et al.* (2009)

Asimismo, se procesó la información generando mapas de isolíneas que permitan visualizar los resultados de los principales parámetros químicos: Sales Totales (Sólidos Disueltos Totales, STD), Sulfatos (SO_4^{2-}), Cloruros (Cl^-), Magnesio (Mg^{2+}), Arsénico (As), Flúor (F) y Vanadio (V), empleando el programa ArcGis. En tal sentido, una vez cargada la capa de información correspondiente, se procedió a aplicar un método de interpolación, utilizando para tal fin la técnica de Kriging, que se puede aplicar cuando existe una correlación espacial entre los datos y es empleada en estudios de suelos y geología.

4.1 RECOLECCION DE MUESTRAS

El proceso de recolección de muestras se llevo cabo aplicando un protocolo que se redactó para la realización de la presente tesis y que fue consensuado con profesionales de diversas disciplinas (Anexo I).

En función de los parámetros a analizar, se practicaron dos procedimientos de acondicionamiento de las muestras de agua.

- Para determinar los parámetros físico-químicos se recolectó 1 l de agua en recipientes de polietileno previamente acondicionados.
- Para la determinación de arsénico y vanadio, se recolectó 1 l de agua en recipientes de polietileno, previamente enjuagados con ácido nítrico al 10% y agua deionizada. Las muestras se estabilizaron con HNO_3 c (pH < 2) previo filtrado a través de una membrana de acetato de celulosa Micro Separations INC. (MSI) con un tamaño de poro de 0,45 micrones, sin dejar cámara de aire y con el menor contacto posible de luz solar.

En todos los casos, los recipientes se conservaron refrigerados hasta su llegada al laboratorio.

4.2 ANALISIS FISICO-QUIMICOS

Los análisis se realizaron en dos instituciones, conforme la cercanía, equipamiento y capacidades disponibles:

- En la Escuela de Alimentos de la Universidad Nacional del Litoral (sede Reconquista), se determinaron: pH, conductividad, sólidos totales disueltos y elementos mayoritarios: SO_4^{2-} , Cl^- y Mg^{2+} . Las consideraciones metodológicas de las determinaciones realizadas se presentan en el Anexo II
- En el Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA) de la Facultad de Ciencias Veterinarias de la Universidad de Buenos Aires las muestras fueron remitidas para la determinación de F, As y V.

La determinación de F se realizó mediante un electrodo de ión selectivo (EIS, Garden y Mitchell, 1980); en tanto que la determinación de arsénico y vanadio se realizó por Espectrofotometría de Emisión Atómica, utilizando un Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), modelo Optima 2000 (Perkin Elmer), según se describe en EPA 200.7, las consideraciones metodológicas de las determinaciones realizadas se presentan en el Anexo II.

4.3 ANALISIS ESTADÍSTICO

Los resultados obtenidos se analizaron generando una caracterización desestacionalizada, mediante la obtención del valor promedio entre las tres campañas para cada punto de muestreo (empleando el Excel 2007), considerando las siguientes

situaciones: perforaciones (extraída de napa semisurgente, sin recarga superficial forzada); pozos calzados (con factible mezcla entre napa freática y agua acumulada en superficie por acción del hombre o escorrentía). En aquellos casos donde el análisis de la técnica y/o equipos arrojaban resultados no determinable, se empleó el criterio de considerar la mitad del límite de detección de la técnica utilizada, considerando que de esta manera se asigna el valor más representativo que corresponde a una distribución normal gaussiana del error, pero evitando de esta manera considerar al resultado como un valor perdido.

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando el programa Infostat (*Di Rienzo et al., v. 2010*). Se correlacionaron las concentraciones de elementos minoritarios según su procedencia mediante el análisis de correlación, empleando el Infostat (*Di Rienzo et al., v. 2010*). Se analizó la significancia de las siguientes relaciones: As vs. F, As vs V y se desarrollaron las curvas que mejor explicasen las relaciones y diesen la mayor regresión empleando el programa Excel 2007.

5 CARACTERIZACION REGIONAL

5.1 CLIMA

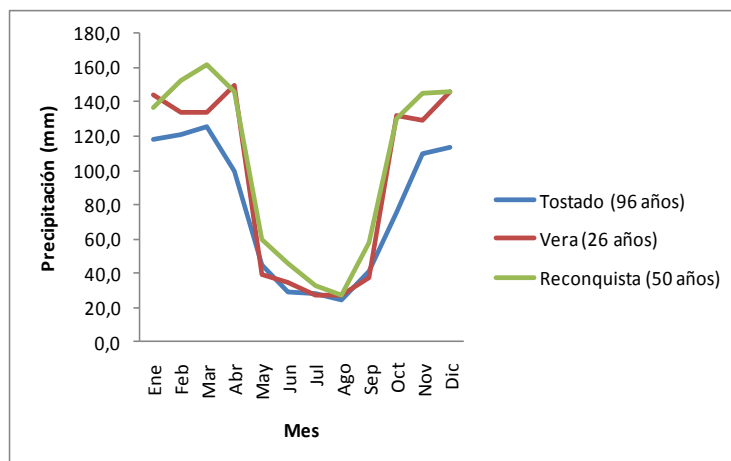
El área se encuentra ubicada en la zona de transición del clima subtropical con estación seca a templado, siendo una zona de transición entre las regiones del Noreste argentino (NEA) y Pampeana.

5.2 PRECIPITACION

En registros históricos de precipitación, del oeste, centro y este de la zona se observan precipitaciones medias que oscilan entre 800 y 1.200 mm, con una tendencia a ser estivales y con bajas precipitaciones en invierno, período denominado como estación seca (Figura 3). Los valores fueron registrados en Tostado por productores, en Vera por el Estado provincial y por la empresa La Forestal y en Reconquista, por la EEA-INTA.

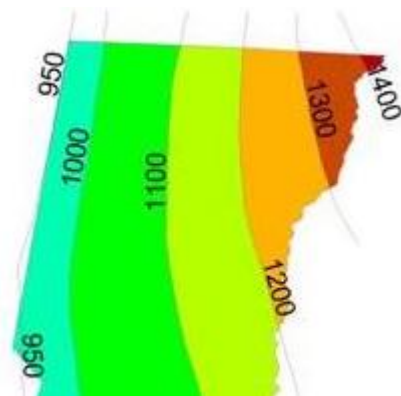
Expresado en Isohietas (1981-2005), la precipitación de la región posee un ordenamiento NE-O, siendo las mayores precipitaciones en el NE (1.400 mm) (Figura 4).

Figura 3: Precipitaciones medias mensuales en Tostado, Vera y Reconquista



Fuente: Elaboración propia, con datos provistos por la unidad de agrometeorología de la EEA Reconquista

Figura 4: Isohietas en el norte de Santa Fe

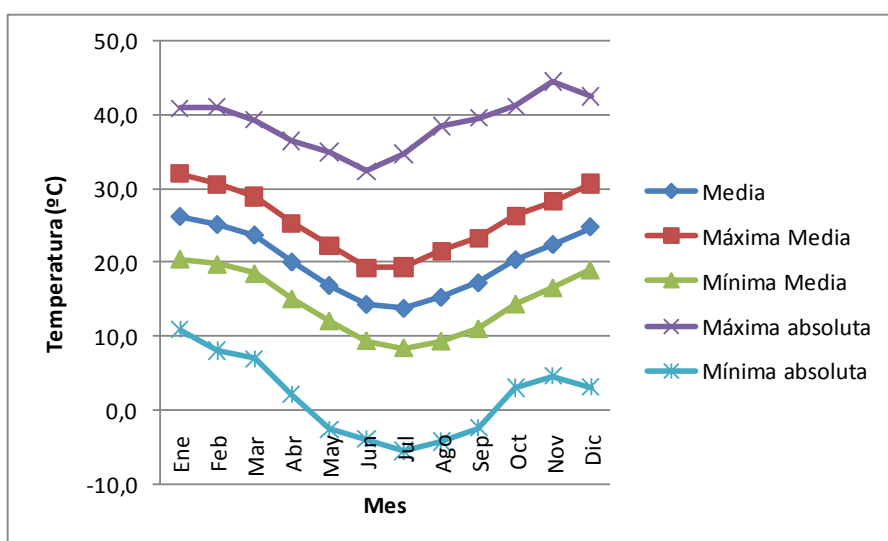


Fuente: S. Gómez, Base de Datos Agroclimática, ICyA, CIRN Serie 1981/2005

5.3 TEMPERATURA

En la EEA Reconquista, considerando un registro de 30 años, los valores de temperatura media mensual se ubican entre 13,8 y 26,1 °C (Julio y Enero respectivamente) y con una media anual de 20,0 °C, siendo las mínimas medias mensual, anual y absoluta de 8.4 (Julio); 14,5 y -5,6 °C respectivamente y las máximas medias mensual, anual y absolutas de 32,0 (Enero); 25,7 y 44,5 °C respectivamente (Figura 5).

Figura 5: Temperaturas medias y absolutas mensuales (1970-2010), en Reconquista

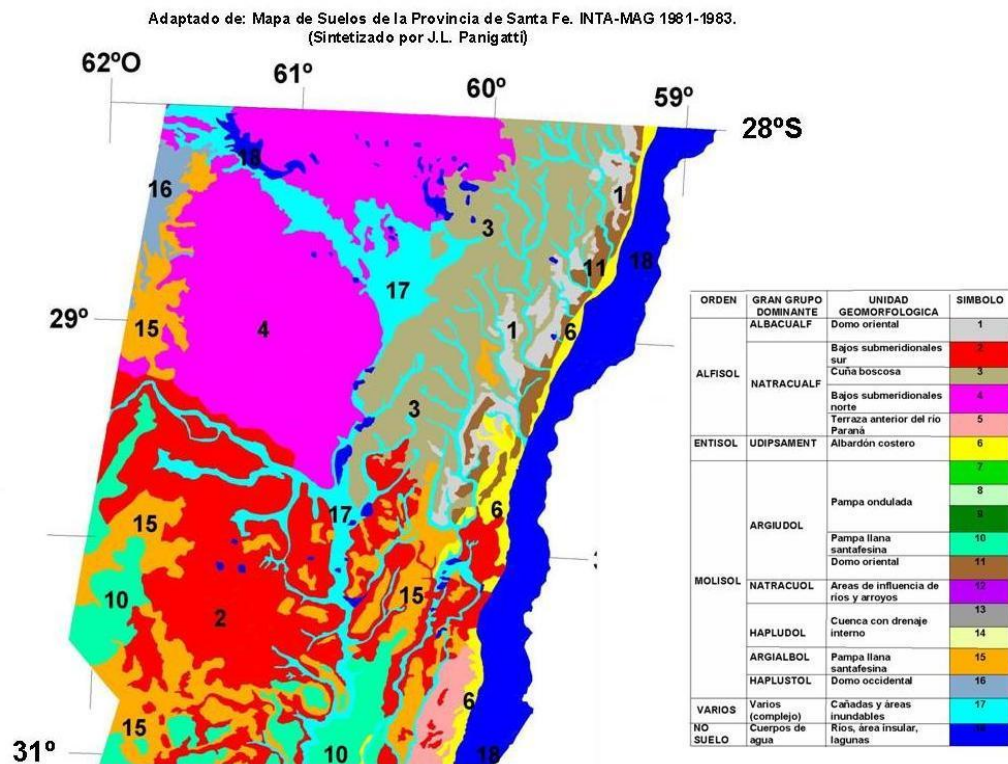


Fuente: Elaboración propia, con datos provistos por la unidad de agrometeorología de la EEA Reconquista

5.4 SUELO

Los suelos con mayor preponderancia en la región, pertenecen al orden Alfisol, siendo el gran grupo Natracualf y sus unidades geomorfológicas, Bajos submeridionales y Cuña boscosa. Como se observa en la Figura 6, son suelos con bajo desarrollo de horizontes, presentan características sódicas y abarcan una amplia superficie de la región en estudio.

Figura 6: Adaptación del Mapa de suelos del norte de Santa Fe



Los suelos con mejores características por la presencia de materia orgánica, se observan en los límites este y oeste, pertenecen al orden Molisol, siendo en el este el gran grupo dominante Argiudol y la unidad geomorfológica Domo oriental, en tanto que al oeste hay dos grandes grupos Argiabol y Haplustol con las unidades geomorfológicas referentes, Pampa llana santafesina y Domo occidental respectivamente (Figura 6).

Consecuentemente, considerando los tipos de suelos presentes y contemplando otros factores climáticos, Giorgi *et al.* (2009) desarrollaron una clasificación regional que indica la potencialidad de la zona para producción agrícola y alfalfa (Figura 7 y Tabla 8), en tal sentido, se expresa que la producción regional debería estar orientada a la ganadería ya que el 62% del territorio en 9 de Julio, el 62,2% en Vera, 82% en Gral. Obligado y el 81% en S. Javier son áreas no aptas para la agricultura pero si para la producción pecuaria.

Figura 7: Capacidad de uso de los suelos, en función de la producción agrícola, del norte de Santa Fe

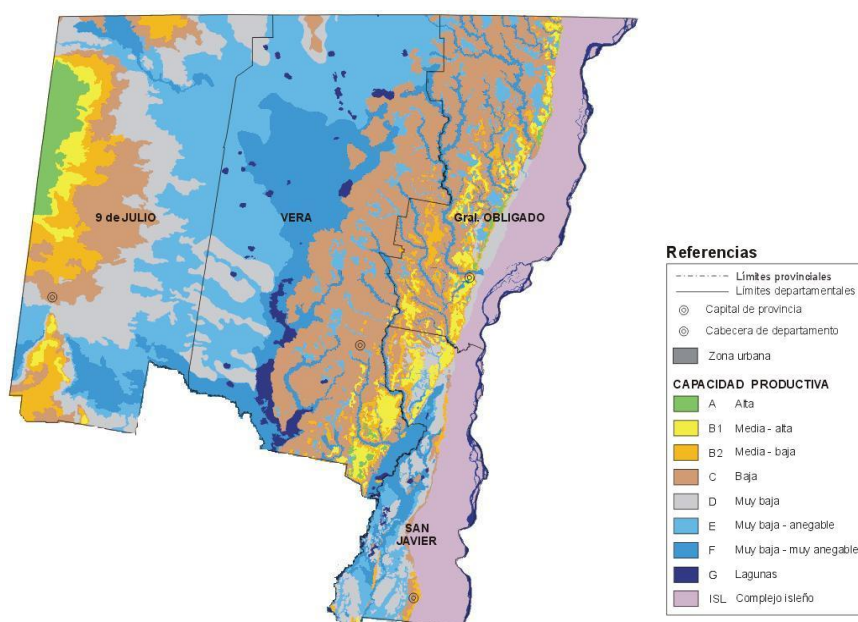


Tabla 8: Capacidad de uso de los suelos, en función de la producción agrícola, del norte de Santa Fe

Departamento	9 de Julio		Vera		Gral. Obligado		San Javier		TOTAL	
	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%
A	92,235	5.3%	6,390	0.3%	7,197	0.6%	0	0.0%	105,822	1.9%
B1	76,555	4.4%	38,917	1.9%	59,721	5.4%	26,939	4.1%	202,132	3.6%
B2 y B2+B1	201,351	11.6%	32,032	1.5%	89,146	8.0%	29,043	4.4%	351,572	6.3%
C y C+D	283,498	16.4%	627,181	30.3%	37,781	3.4%	44,865	6.7%	993,325	17.8%
D	459,030	26.5%	163,580	7.9%	355,771	32.1%	121,666	18.3%	1,100,047	19.7%
E	491,003	28.3%	700,553	33.8%	76,224	6.9%	69,910	10.5%	1,337,690	24.0%
F	127,967	7.4%	424,579	20.5%	90,064	8.1%	71,240	10.7%	713,850	12.8%
G	0	0.0%	74,912	3.6%	0	0.0%	24,548	3.7%	99,460	1.8%
Co. Isleño	0	0.0%	0	0.0%	386,386	34.9%	275,912	41.5%	662,298	11.9%
Z. Urbanas	1,757	0.1%	2,292	0.1%	5,127	0.5%	874	0.1%	10,050	0.2%
TOTAL	1,733,396	100.0%	2,070,436	100.0%	1,107,417	100.0%	664,997	100.0%	5,576,246	100.0%

Fuente: elaboración propia a partir de datos generados por Giorgi *et al.* (2009)

5.5 ESTRUCTURA AGROPECUARIA

La estructura agropecuaria del área de influencia de la EEA Reconquista presenta una característica ampliamente ganadera (Tabla 9), representando el 61% de los establecimientos ganaderos de la provincia y siendo General Obligado, el departamento con la menor relación porcentual de establecimientos ganaderos (75%), en tanto los tres restantes presentan una relación superior al 80% (San Javier), llegando hasta el 94% (Vera).

Tabla 9: Participación porcentual de los establecimientos ganaderos en cada distrito

Provincia	EAP	Bovino	
		unidades	%
		17.317	61,62
General Obligado	EAP	1.537	75,05
9 de Julio	EAP	968	93,71
San Javier	EAP	777	81,79
Vera	EAP	1.037	94,27

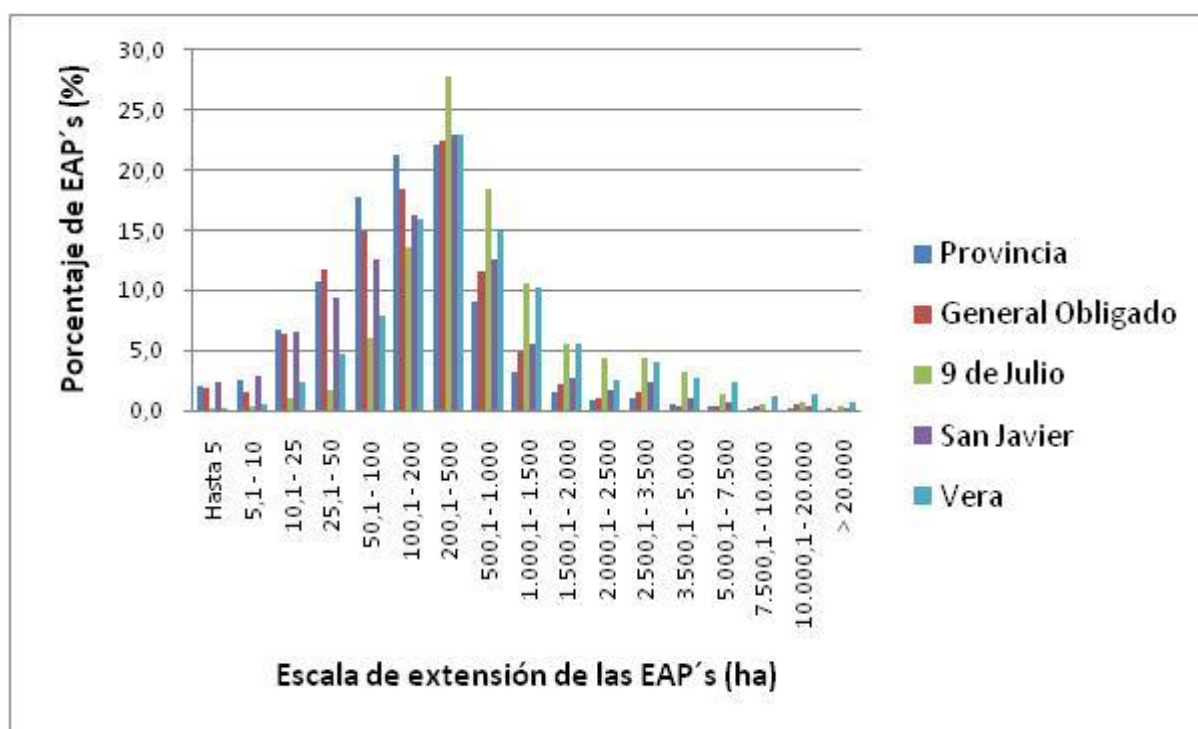
Fuente: Elaboración propia en base a datos del INDEC, Censo Nacional Agropecuario 2002

Las existencias ganaderas bovinas de los cuatro departamentos, representa el 31% del total provincial (Tabla 10), hallándose el mayor número de cabezas en los departamentos de 9 de Julio y Vera (10,35 y 10,38% respectivamente).

El mayor porcentaje de EAP's a escala provincial y departamental, se encuentran ubicados entre los rangos de 50 a 500 ha (Figura 8); en tanto que la distribución de la tierra se halla principalmente entre los rangos de 200 a 3.500 ha (Figura 9).

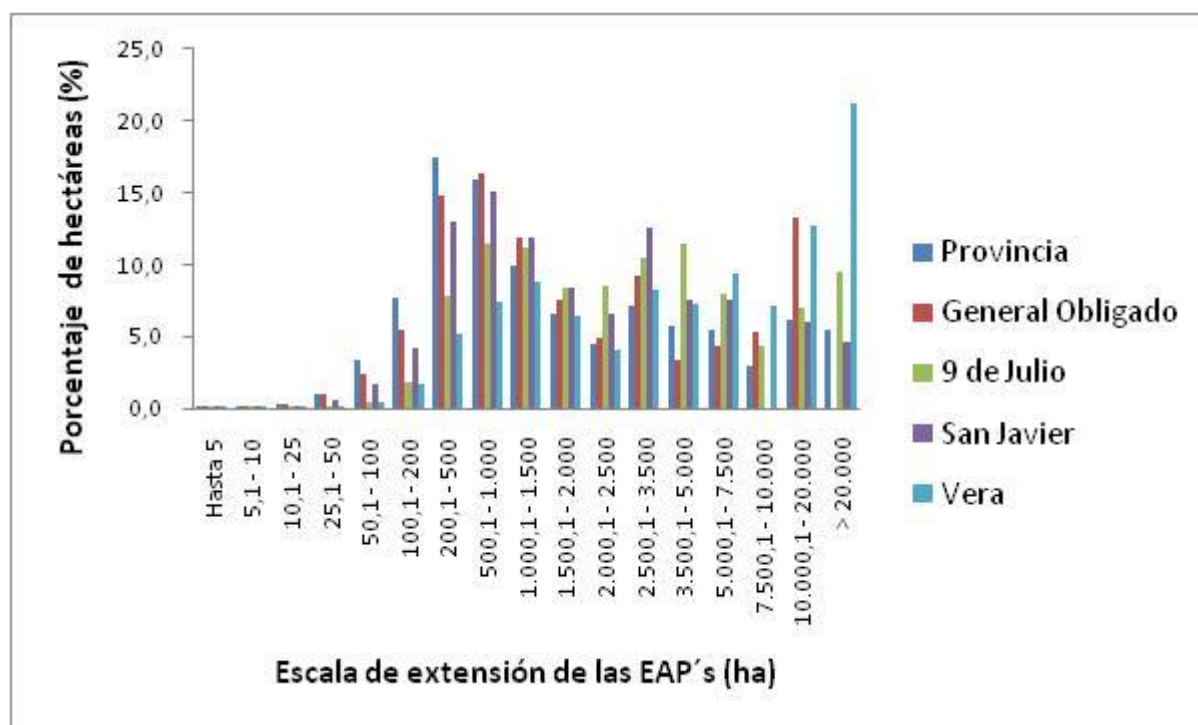
En tal sentido, existe una población de productores de escala mediana a pequeña que aún subsiste y que se observa como una población objetivo de políticas de sostenimiento del entramado social rural.

Figura 8: Distribución porcentual de las EAP's a nivel provincial y el norte de Santa Fe conforme escalas de extensión (en ha) de las EAP's



Fuente: Elaboración propia en base a datos del INDEC, Censo Nacional Agropecuario 2002

Figura 9: Distribución porcentual de las hectáreas a nivel provincial y el norte de Santa Fe conforme escalas de extensión (en ha) de las EAP's



Fuente: Elaboración propia en base a datos del INDEC, Censo Nacional Agropecuario 2002

Tabla 10: Participación porcentual de cabezas bovinas en cada distrito e integrando los cuatro departamentos

Provincia	Cabezas	Bovino	
		unidades	%
		6.147.587	100,00
General Obligado	Cabezas	387.427	6,30
9 de Julio	Cabezas	636.356	10,35
San Javier	Cabezas	266.084	4,33
Vera	Cabezas	638.373	10,38
4 Dtos	Cabezas	1.928.240	31,37

Fuente: Elaboración propia en base a datos del INDEC, Censo Nacional Agropecuario 2002

6 RESULTADOS Y DISCUSION

El agua, a través de su relación con los componentes sólidos de la geósfera, transporta como solvente diversos elementos químicos que forman parte de una solución con características particulares que influyen sobre los organismos vivos que la consumen.

La interrelación animal-agua-alimento, Bavera (2009) indica la complejidad que se presenta al intentar definir un valor límite exacto de los elementos químicos disueltos que influyen sobre la calidad del agua. En los animales se considera especialmente la raza, edad, estado fenológico y, eventualmente, su capacidad de acostumbamiento; en tanto que los alimentos también generan variantes en cuanto a su tipo y según sean secos o frescos.

A estas variantes se suman factores ambientales como ser la temperatura del agua y el entorno, que influyen en la disposición del animal a consumirla.

En referencia a los elementos traza, muchos pueden ser tóxicos, por lo tanto debe prestarse especial atención a la posibilidad de bioacumulación en órganos y productos ganaderos destinados al consumo, pues podrían poner en riesgo la salud humana.

Cabe destacar que este estudio es el inicio de las actividades relacionadas al agua para ganadería en el INTA Reconquista y constituye un aporte de información vinculado con la calidad del agua utilizada para bebida de bovinos. En tal sentido, se trabajó sobre los resultados obtenidos del grupo de pozos profundos, generando una serie de mapas de isolíneas para cada uno de los parámetros determinantes de la calidad del agua, empleando para tal fin el programa ArcGis. El objetivo es continuar con esta línea de investigación para incrementar el número de

puntos de muestreo y momentos de la toma de muestras, permitiendo así ajustar aún más la robusticidad de la información que se pueda difundir, reduciendo los efectos de la heterogeneidad espacial que presenta la zona.

La profundidad de las perforaciones fue registrada de acuerdo con lo indicado por los productores en las encuestas realizadas en cada punto de muestreo. La mayoría se ubicaron entre los 5 a 15 metros (70,2%) (Tabla 11). Sólo en dos puntos de muestreo ubicados en el este de la zona de estudio, se registraron perforaciones de una profundidad mayor a los 30 metros que, según manifestaron los productores, el criterio fue la búsqueda de mayor volumen de agua más que de calidad, la cual no fue significativamente diferente de la hallada en otros puntos cercanos de la zona.

Tabla 11: Profundidad de las perforaciones muestreadas

		Perforaciones	
		Cantidad	Porcentaje (%)
Rango Profundidad (m)	0 a 5	2	4,3
	5 a 10	16	34,0
	10 a 15	17	36,2
	15 a 20	8	17,0
	20 a 25	0	0,0
	25 a 30	2	4,3
	>30	2	4,3
Total		47	100,0

La distribución de los puntos de muestreo correspondientes a las perforaciones profundas se puede observar en la Figura 10. En el empleo del agua subterránea (perforaciones o pozos), se observa que los productores suelen evaluar por percepción, a través del gusto o por el comportamiento (aceptabilidad) de los animales, la factibilidad de continuar empleando la fuente o buscar un nuevo punto de extracción de agua.

La ubicación de los pozos calzados que se muestrearon se puede observar en la Figura 11. En todos los casos, su ubicación coincide con la zona de los Bajos Submeridionales.

Considerando que los parámetros orientativos de las tablas de calidad de agua escogidas expresan la concentración en g/l, los resultados de sales totales, SO_4^{2-} , Mg^{2+} y Cl^- se expresarán en similares unidades para facilitar la lectura comparativa de ambos datos y no en unidades que suelen emplearse en bibliografía internacional como ser mg/l.

Figura 10: Ubicación geográfica de las perforaciones profundas muestreadas

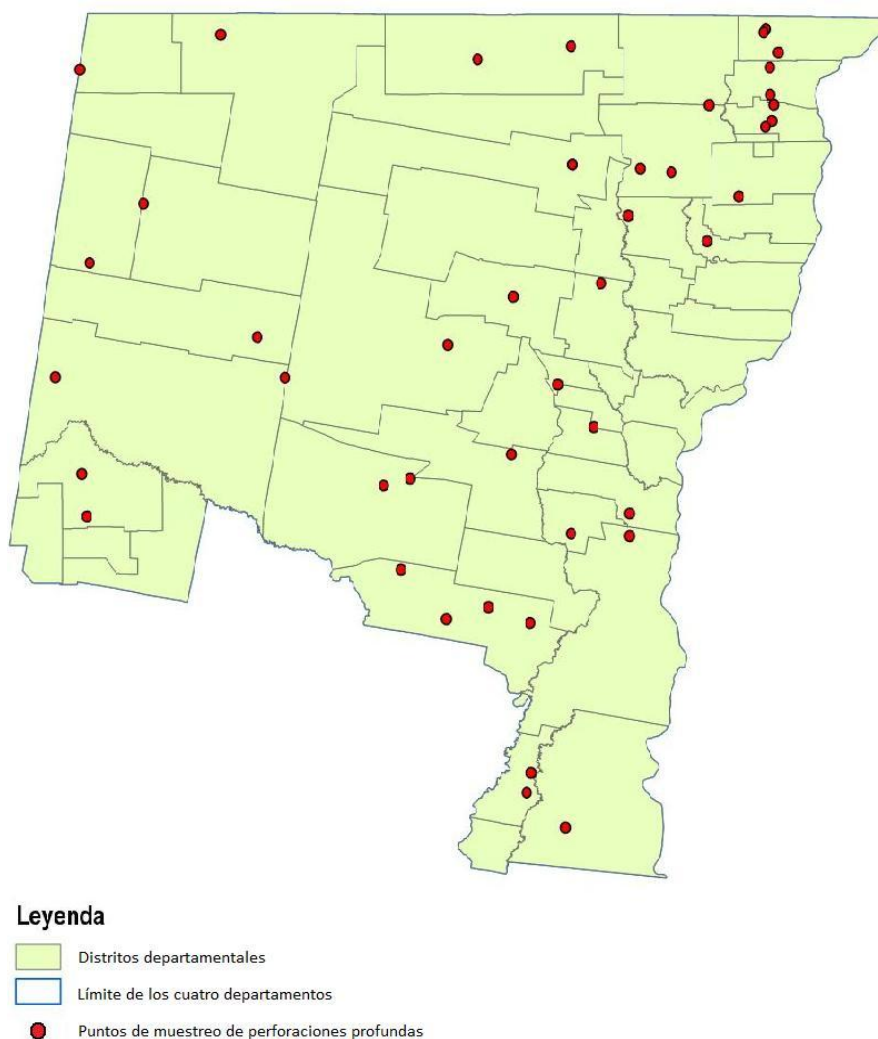
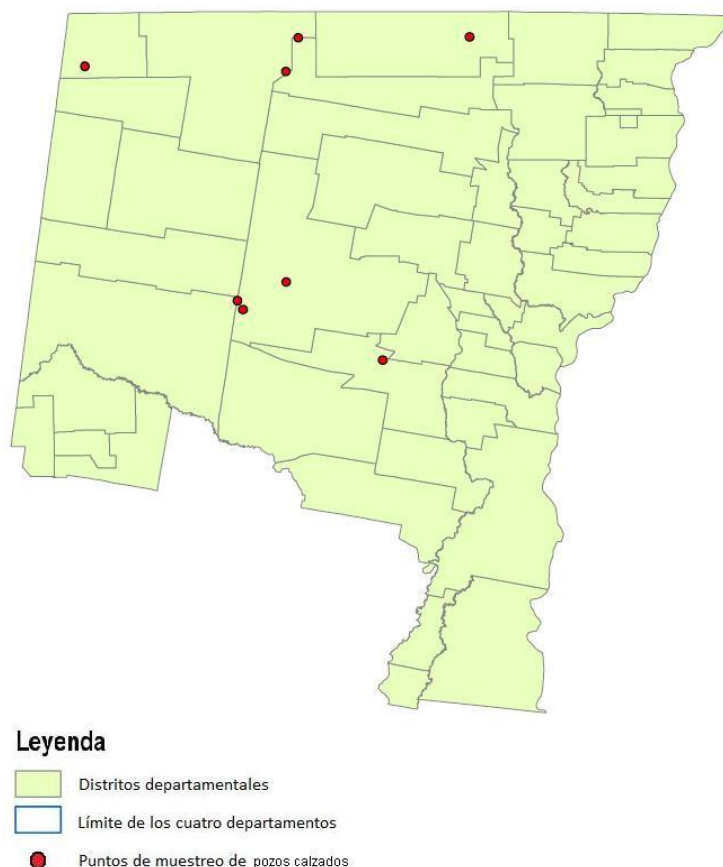


Figura 11: Ubicación geográfica de los pozos calzados muestreados.



6.1 CUADRO RESUMEN DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS

A continuación se presenta de manera resumida, en la Tabla 12, los valores correspondientes al análisis de estadística descriptiva de los parámetros que posteriormente se analizan.

Tabla 12: Estadística descriptiva de los parámetros físico-químicos de los pozos profundos y calzados evaluados

Variable	Unidad	Tipo de pozo									
		Profundo					Calzado				
		n	Media	D.E.	Mín	Máx	n	Media	D.E.	Mín	Máx
pH		47	7,38	0,42	6,73	8,53	8	8,07	0,78	7,17	9,21
CE	mS/cm	47	2.962,6	3.393,1	164,6	11.790,0	8	7.649,3	4.832,0	720,4	17.160,0
STD	g/l	47	2,222	2,767	0,186	10,528	8	5,26	3,83	0,57	11,52
SO ₄ ²⁻	g/l	47	0,553	0,944	1,0E ⁻⁰⁶	3,860	8	1,91	2,20	0,04	6,70
Cl ⁻	g/l	47	0,529	0,783	0,010	2,579	8	1,49	1,26	0,02	4,04
Mg ²⁺	g/l	47	0,065	0,070	0,007	0,264	8	0,18	0,10	0,03	0,34
As	mg/l	47	0,087	0,135	0,005	0,602	8	0,07	0,05	0,01	0,16
F	mg/l	47	0,394	0,322	0,055	1,605	8	0,34	0,20	0,09	0,61
V	mg/l	47	0,041	0,064	0,000	0,256	8	0,05	0,04	0,01	0,10

6.2 PARAMETROS FISICOS (pH, CONDUCTIVIDAD ELECTRICA)

El rango óptimo de pH para agua de bebida de bovinos se ubica entre 6,1-7,5 (Bavera *et al.*, 2001) el rango obtenido en las muestras provenientes de pozos profundos abarca desde un valor mínimo de 6,73 y un máximo de 8,53, siendo la media de 7,38 (D.E. 0,42); en tanto en los pozos calzados estuvo entre 7,17 y 9,21, siendo la media 8,07 (D.E. 0,78) (Anexo III).

En cuanto a la conductividad eléctrica, su determinación en una muestra de agua es muy sencilla y rápida y los resultados son útiles en la práctica como indicadores comparativos de la concentración de sales disueltas o para extrapolar otros datos analíticos cuando se conocen por trabajos previos las características generales de las muestras. Usualmente, el producto de la conductividad específica multiplicado por un factor determinado, es igual a la concentración de sólidos disueltos totales (STD), siempre y cuando la muestra no sea ni sumamente diluida ni muy salina. Dicho factor varía entre 0,54 – 0,96, aunque los valores más altos están asociados a aguas sulfatadas. Los equipos que miden STD de las aguas *in situ*, utilizan como factor 0,7. Es conveniente calcular el factor para cada set de muestras como la pendiente de la curva STD vs Conductividad específica.

El rango de la medición de conductividad eléctrica de las muestras provenientes de pozos profundos abarca desde un valor mínimo de 164,6 y un máximo de 11.790 siendo la media de 2.962,6 (D.E. 3.393,1), mientras que para los pozos calzados los valores estuvieron entre 720,4 y 17.160, siendo la media de 7.649,3 (D.E. 4.832) (Anexo III).

6.3 SALES TOTALES

También denominada Sólidos Totales Disueltos (STD), expresan la cantidad total de componentes solubles presentes en el agua, no diferenciándose la proporción de los elementos que integran el indicador.

En concentraciones bajas (menores a 1,5 g/l) se generan situaciones de déficit de sales para bovinos, las cuales se pueden suplir con aportes de sales a la dieta, mediante ofertas de panes de sales los cuales se deben encontrar en condiciones de fácil acceso para los animales.

En concentraciones entre 2 a 4 g/l, pueden provocar un incremento en el consumo de alimentos, pudiendo sólo representar riesgo si poseen exceso de sulfatos, se las conoce como “aguas engordadoras” (Sager, 2000).

Cercano a los valores límites (7 a 11 g/l) existe entre los animales la capacidad de tolerancia a altos valores de sales, pudiéndose afectar indicadores productivos. Ante elevados valores de sales, lo más relevante es analizar cuales son los componentes presentes, para evaluar el riesgo en la salud animal, siendo menos problemático si es cloruro de sodio que si son sulfatos o magnesio (Bavera 2009).

6.3.1 PERFORACIONES PROFUNDAS

La concentración de STD, en todo el territorio, estuvo entre 0,186 a 10,52 g/l, con una media de 2,2 g/l. Analizando los datos y distribuyéndolos en 16 clases, se localizaron el 53% de los pozos muestreados en un rango con un límite inferior de 0,19 g/l y uno superior de 0,83 g/l y una media de 0,51 g/l (Anexo III).

El mapa de distribución de STD en la región indica una distribución que tendería a ser de mayor riesgo en la zona norte (desde el centro hacia el oeste), en

tanto que el área este (en toda su longitud) no presentaría limitantes por calidad, observándose una tendencia de sentido NO-SE (Figura 12).

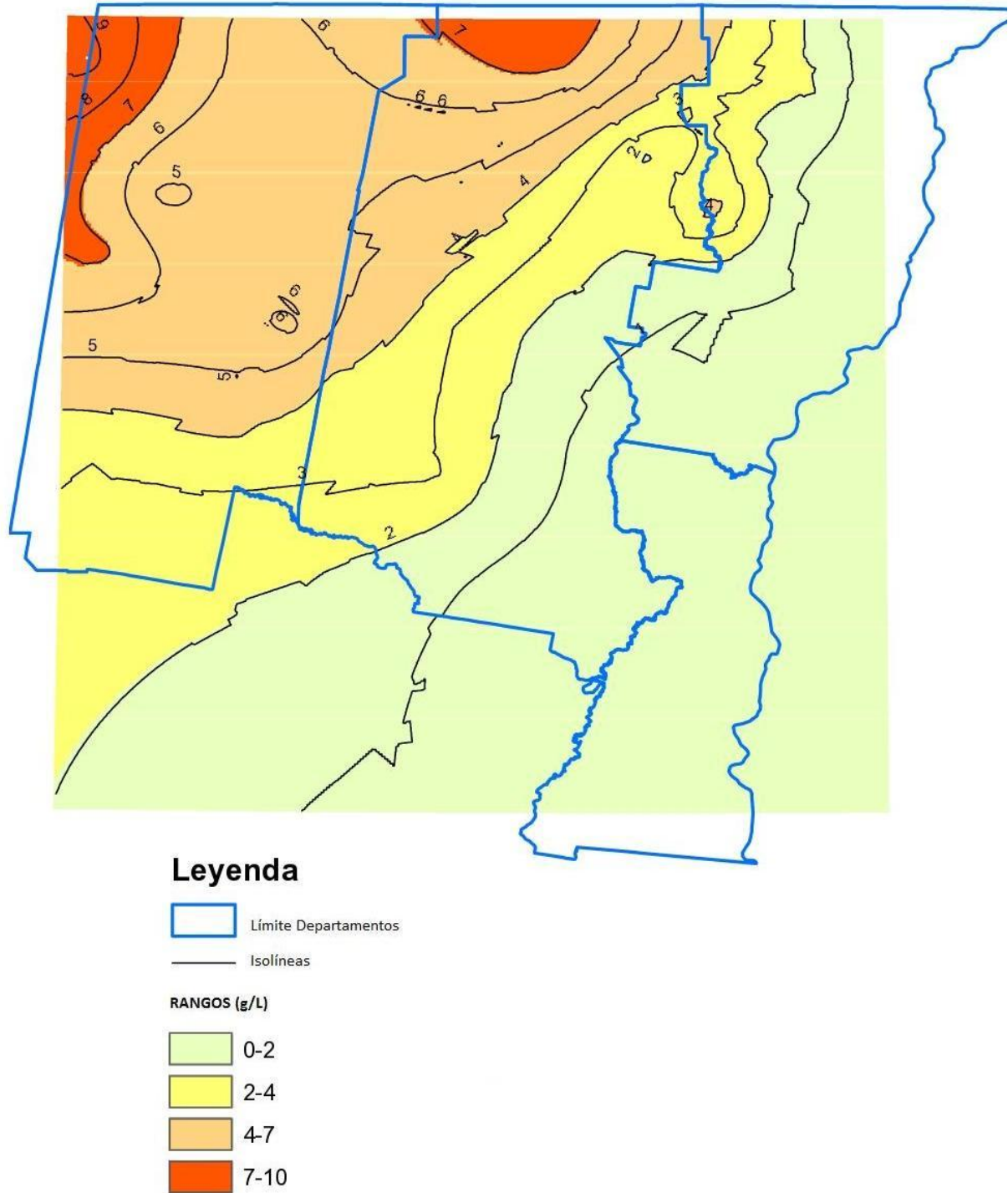
Respecto del contenido de STD, un 55,32% de las muestras resultaron No salina, un 17,02% Ligeramente salina, un 25,53% Salina y un 2,13% Muy salina, siendo este caso un sitio con 10,53 g/l (cercano al valor inferior de esta categoría).

6.3.2 POZOS CALZADOS

La concentración de STD, en los pozos calzados relevados estuvo entre 0,57 a 11,52 g/l, con una media de 5,26 g/l (Anexo III).

Respecto del contenido de STD, un 12,5% de las muestras resultaron No salina, un 25,0% Ligeramente salina, un 50,0% Salina y un 12,5% Muy salina.

Figura 12: Distribución de concentración de sales totales (g/l) en perforaciones profundas



6.4 SULFATOS

Es la sal con mayores impactos sobre la calidad del agua de bebida, debido a que generalmente se encuentra como SO_4Mg o SO_4Na_2 que otorgan al agua de bebida propiedades purgantes y sabor amargo que, para animales no adaptados, puede ser una restricción seria (Sager, 2000).

Con niveles relativamente bajos (aproximadamente 0,5 g/l) se producen interferencias con la absorción de Cu y tal vez también con el Ca, Mg y P. Para animales adaptados, el valor máximo tolerable de sulfatos es de 4 g/l. En el caso del SO_4Na_2 se ha observado que los niveles de hasta 1 g/l favorecen la digestión de celulosa y el consumo de alimentos (Sager, 2000).

El SO_4Ca puede ser consumido por los animales una vez que se acostumbran, no apreciándose efectos tóxicos, además, superados los 2,09 g/l, esta sal precipita, por lo que el riesgo de efectos tóxicos disminuyen marcadamente (Bavera, 2011).

Los microorganismos del rumen requieren de una cantidad de sulfatos para su crecimiento, la deficiencia trae aparejada una reducción de la población de microorganismos predominando una población que no emplea los lactatos, esto genera un incremento de lactatos en rumen, sangre y orina, similar a la acidosis producida por ácido láctico (Bavera, 2011).

Los valores de concentración de los siguientes apartados, se expresan en g/l para facilitar la lectura comparativa con las tablas de valores guía de referencia.

6.4.1 PERFORACIONES PROFUNDAS

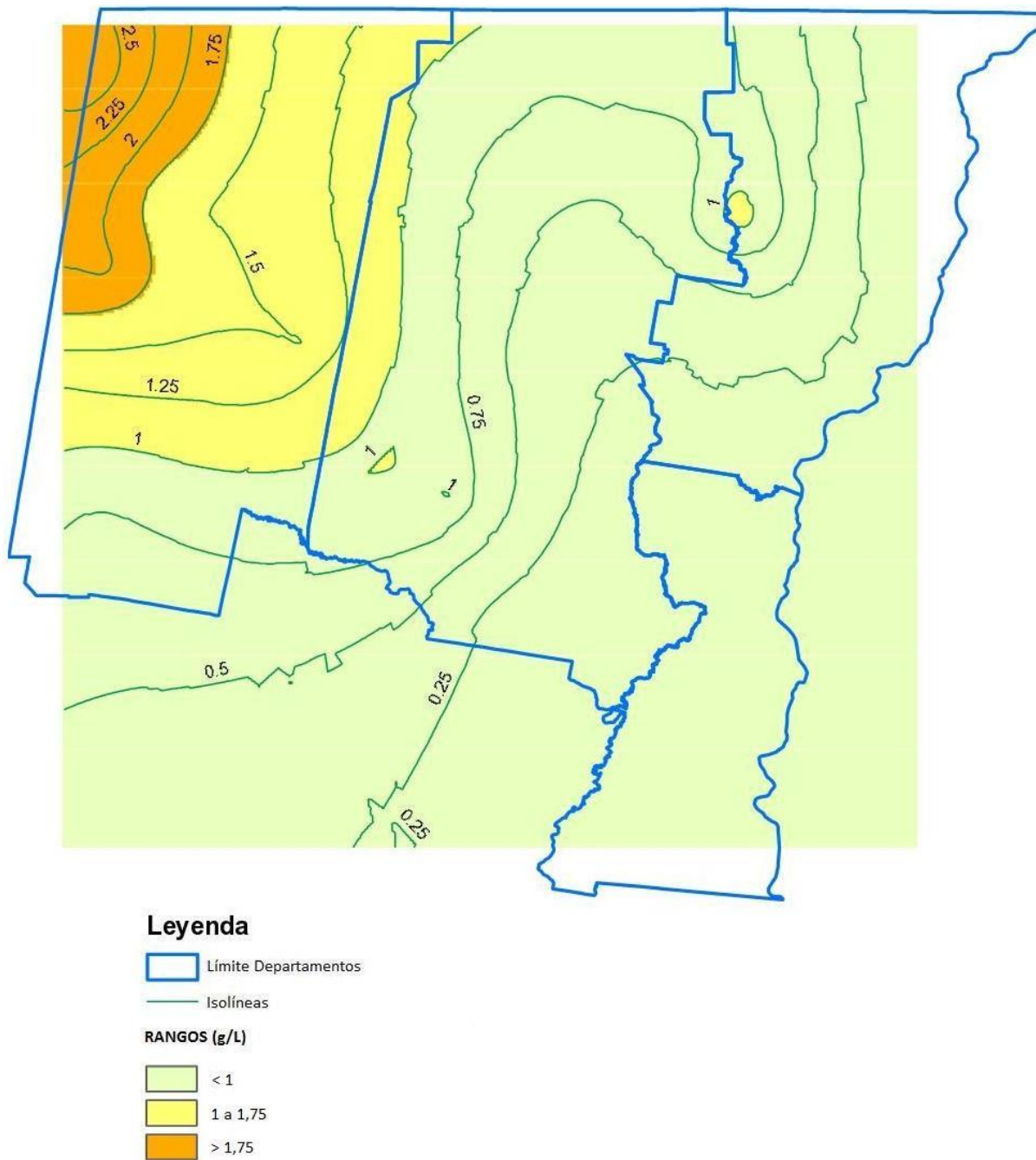
La concentración de sulfatos, en todo el territorio estuvo entre <LD a 3,86 g/l con una media de 0,55 g/l. Analizando los datos obtenidos y distribuyéndolos en 8 clases, en el 70% de los pozos muestreados los niveles hallados estuvieron entre <LD y 0,48 g/l, con una media de 0,24 g/l (Anexo III).

El mapa de distribución de sulfatos en la región indica una distribución de concentraciones que presenta un sentido NO-SE con niveles que podrían representar un riesgo para los animales en la zona norte (Figura 13).

6.4.2 POZOS CALZADOS

La concentración de sulfatos en los pozos calzados estuvo entre 0,04 y 6,70 g/l, con una media de 1,91 g/l (Anexo III).

Figura 13: Distribución de concentración de sulfatos (g/l) en perforaciones profundas



6.5 CLORUROS

Los cloruros en agua se encuentran generalmente formando sales de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y K^+ , siendo más abundantes en aguas profundas, aunque es poco frecuente encontrar niveles por encima de 2 o 3 g/l.

En el caso del agua de bebida animal, el NaCl es una sal beneficiosa que, le da al agua cierto sabor "salado" y estimula el consumo de alimentos. Por esta razón, las aguas con niveles de NaCl de aproximadamente 2 g/l han sido definidas como "engordadoras", siempre y cuando los sulfatos no estén en exceso. Los cloruros de Ca y de Mg le otorgan sabor amargo al agua de bebida y pueden producir cuadros de diarrea (Sager, 2000).

Bavera (2011) indica que en invierno, una concentración en agua de NaCl de 20 g/l provoca una grave anorexia, pérdida de peso y deshidratación, 15 g/l es el límite que permite mantener el peso del bovino de carne en estado de mantenimiento, 10 g/l no merma el consumo de alimentos, pero sí reduce la ganancia de peso diaria. Con niveles de 7 g/l no se observó reducción de la ganancia diaria de peso. El Cl_2Ca es más tóxico y no tolerado a partir de los 10 g/l; el Cl_2Mg puede producir pérdida de apetito y diarreas a los 2 g/l, lo cual se agrava si existe una alta concentración de NaCl.

Asimismo indica como valor límite máximo de NaCl, como única sal en el agua, de 11 g/l para rodeo de cría y de 7 g/l para invernada.

Los valores de concentración de los siguientes apartados, se expresan en g/l para facilitar la lectura comparativa con las tablas de valores guía de referencia.

6.5.1 PERFORACIONES PROFUNDAS

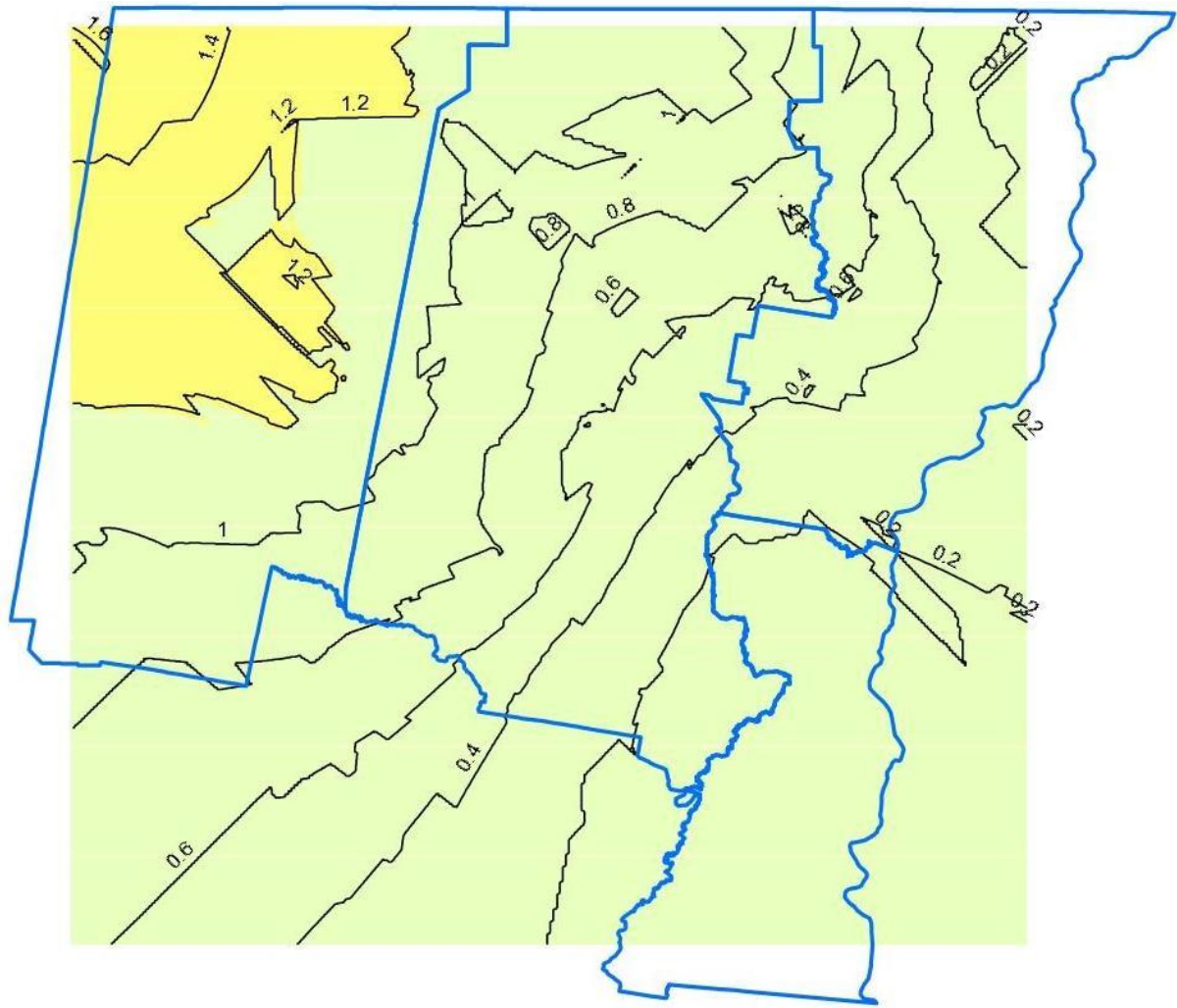
La concentración de cloruros, en todo el territorio estuvo entre 0,01 a 2,58 g/l, con una media de 0,53 g/l. Analizando los datos y distribuyéndolos en 15 clases, en un 55% de los pozos muestreados los niveles de cloruros hallados estuvieron comprendidos entre 0,01 y 0,17 g/l, con una media de 0,09 g/l (Anexo III).

El mapa de distribución de cloruros en la región indica una distribución de concentraciones que presenta un sentido NO-SE y tendería a ser de mayor concentración en la zona norte (Figura 14).



6.5.2 POZOS CALZADOS

La concentración de cloruros en los pozos calzados estuvo entre 0,02 y 4,04 g/l, con una media de 1,49 g/l (Anexo III).



Figura 14: Distribución de concentración de cloruros (g/l) en perforaciones profundas



Leyenda

-  Límite Departamentos
-  Isolíneas

RANGOS (g/L)

-  0 a 1,2
-  > a 1,2

6.6 MAGNESIO

En el agua subterránea, el exceso de Mg^{2+} combinado con sulfatos, otorgan al agua alta carga de sales totales y un sabor amargo característico; se considera un límite máximo para vacas lecheras de 0,25 g/l, para terneros destetados 0,4 g/l y para bovinos adultos, 0,5 g/l (Sager, 2000).

Además, es un elemento considerado dentro de los indicadores empleados para definir la calidad del agua para ganado bovino, debido a su impacto sobre la calidad del agua, ya que por su efecto laxante, puede producir cuadros de diarrea, especialmente en animales poco acostumbrados.

6.6.1 PERFORACIONES PROFUNDAS

La concentración de Mg^{2+} , en todo el territorio estuvo entre 0,007 y 0,264 g/l, con una media de 0,065 g/l. Analizando los datos y distribuyéndolos en 6 clases, el 60% de los pozos muestreados presentó niveles de Mg^{2+} en un rango comprendido entre 0,01 y 0,04 g/l, con una media de 0,03 g/l (Anexo III).

El mapa de distribución de magnesio, en contraste con la distribución de sulfato y cloruro, muestra que los niveles hallados fueron bajos en toda la región (Figura 15).

6.6.2 POZOS CALZADOS

La concentración de Mg^{2+} , en los pozos calzados presentó un rango que estuvo entre 0,03 y 0,34 g/l, con una media de 0,18 g/l (Anexo III).

Figura 15: Distribución de concentración de magnesio (g/l) en pozos profundos



Leyenda

-  Límite Departamentos
-  Isolíneas

RANGOS (g/L)

-  <math>< 0,2</math>

6.7 ELEMENTOS TRAZA

6.7.1 ARSENICO

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (aproximadamente $5 \times 10^{-4}\%$ de la corteza terrestre). Alrededor de un tercio del As presente en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), mientras que el resto proviene de actividades antrópicas (Smedley y Kinniburgh, 2002). El As puede sorberse o desorberse de partículas, y puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por la acción de microorganismos.

Es un elemento de elevada toxicidad para los seres vivos, existiendo reportes en diversos puntos del planeta a través de intoxicaciones crónicas (Bhattacharya *et al.*, 2002; EPA, 2005; Bošnjak *et al.*, 2008; Piola *et al.*, 2003), presentando mayor riesgo para la salud las formas inorgánicas - As (III) y As (V)- (EPA, 1980).

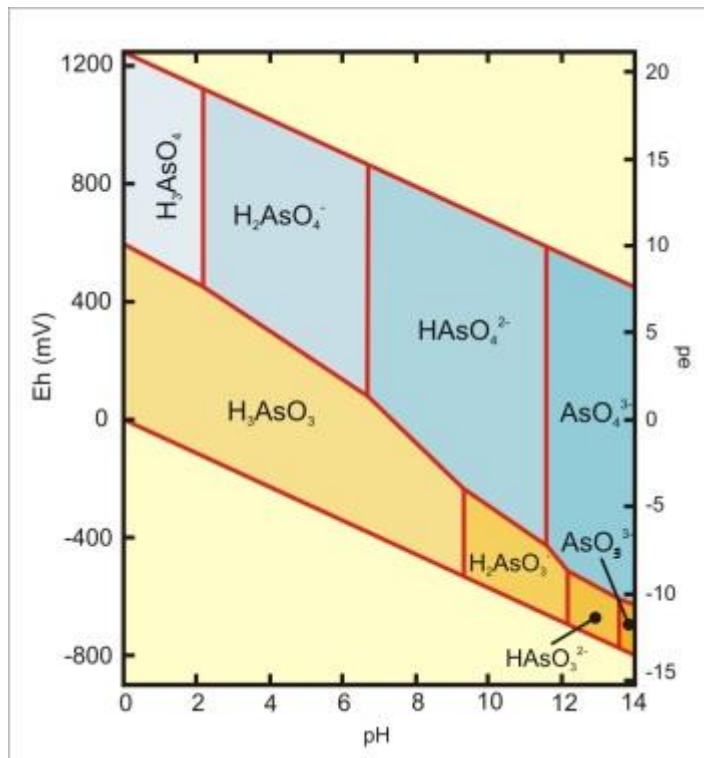
La concentración de As en los seres vivos es variable y depende principalmente del nivel de contaminación local y del tipo de organismo ya que algunos pueden bioacumular As en determinados tejidos (p.e. pelo y uñas). El As se ha utilizado como plaguicida en cosechas de algodón, como conservante de la madera, como veneno para ratas y hormigas, como herbicida, y en gran cantidad de medicamentos (Pérez Carrera, 2006).

En aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As(III) –arsenito- y As(V) –arseniato-, y, con menos frecuencia, como As(0), As(-I) y As(-II). El As(V)

aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}) mientras que el As(III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación (H_3AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-}). (Smedley y Kinniburgh, 2002; Lillo, 2003)

El estado de oxidación del As, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. Tanto el As(V) como el As(III) son móviles en el medio aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad (Figura 16). Las formas inorgánicas de As son cancerígenas y en general, son consideradas más tóxicas que las formas orgánicas, siendo el As(III) más peligroso que el As(V).

Figura 16: Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O



Fuente: Lillo, J. (2003), Litter, M. y M.E. Morgada (2009)

El As(III) y As(V) tienen diferentes isotermas de adsorción y son movilizados hacia el agua con diferente velocidad. Gulens *et al.* (1979) han demostrado que en condiciones oxidantes y ligeramente ácidas, el As(III) se mueve 5-6 veces más

rápido que As(V), y que este último se moverá más rápidamente en condiciones neutras (aunque siempre más lento que As(III); mientras que en condiciones reductoras y alcalinas, tanto As(III) como As(V) se mueven rápidamente.

Para que exista agua con contenidos altos de As, no basta con que tengan lugar mecanismos por los cuales éste se libere de la fase sólida, sino que además el As liberado tiene que permanecer en el agua, es decir no tiene que ser transportado ni transferido a otro medio, ni tampoco deben producirse procesos de dilución por mezcla (Lillo, 2003).

La presencia de elevados niveles de As en agua subterránea, en extensas regiones de nuestro país, tiene su origen en la actividad volcánica en la Cordillera de Los Andes, que tuvo como consecuencia la aparición de terrenos arseníferos. La región afectada, es una de las más extensas del mundo, abarca aproximadamente 1×10^6 km² y comprende las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Chaco, Salta y Tucumán (Nicolli *et al.*, 1985, 1989 y 1997; Pinedo y Zigarán, 1998; Cabrera *et al.*, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002; Farías *et al.*, 2003; González *et al.*, 2003; Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2004).

En animales de producción, los casos de toxicidad crónica producidos por la ingesta de As son raros. La dosis letal de ácido arsenílico para vacas sería del orden de los 40 mg/kg de peso corporal (citado por Pérez Carrera, 2006). Los signos de intoxicación crónica con As descriptos usualmente son disminución del crecimiento, disminución del consumo de alimento y alteración de la conversión alimenticia y en algunas especies, convulsiones, incoordinación de movimientos y disminución en la síntesis de hemoglobina. Los signos relacionados con la disminución de la ingesta,

posiblemente estén vinculados con la irritación intestinal producida por el As presente en el alimento (citado por Pérez Carrera, 2006).

En trabajos realizados por Pérez Carrera y Fernández Cirelli (2004, 2006 y 2007) se analizaron las concentraciones de elementos traza en matrices ambientales (agua y suelo) en el Sudeste de la provincia de Córdoba, una de las principales zonas productivas de Argentina. En el caso particular del As, se estudiaron los niveles en agua de bebida animal, suelo, forraje y en leche cruda en establecimientos lecheros de la región mencionada, una de las más afectadas de nuestro país por los niveles de As en agua subterránea. La concentración de As en las muestras de agua provenientes de perforaciones de la capa freática superó en la mayoría de los casos los límites recomendados para agua de bebida animal (Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2004; Pérez Carrera *et al.*, 2009). Los niveles de As en suelo y forraje, estuvieron dentro del rango de valores normales para regiones de abundancia natural de este elemento.

Los niveles de As determinados en agua de bebida, en particular, en aquellos establecimientos que extraían el agua de la capa freática, sugerían la posibilidad de transferencia a la leche bovina (Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2004). En función de estos resultados, se diseñó un experimento que permitió calcular un Factor de Biotransferencia (FBT) a leche, a partir de la ingesta de este metaloide a través del agua de bebida, en las condiciones productivas y edafoclimáticas de nuestro país (Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2005, Pérez Carrera *et al.*, 2008). El FBT calculado estuvo entre $1,48 \times 10^{-5}$ y $2,50 \times 10^{-4}$ días/l.

Por otra parte, se determinaron las concentraciones de As en riñón, hígado, músculo esquelético y glándula mamaria en bovinos de la zona de estudio. Los órganos donde se registraron las mayores concentraciones fueron hígado y riñón. Los niveles hallados en hígado estuvieron entre 27,0 y 46,5 ng/g y en riñón, entre 24,0 y 73,2 ng/g. En las

muestras de músculo y glándula mamaria, las concentraciones estuvieron en todos los casos por debajo del límite de detección de la técnica utilizada. Las concentraciones de As en los diferentes tejidos analizados se encontraron dentro de los límites recomendados a nivel nacional (Pérez Carrera *et al.*, 2010).

En zonas del sudeste de Córdoba con alta presencia de As, se analizaron subproductos de origen animal, detectándose la presencia de As en leche y carne en bajas concentraciones, en tal sentido, permite suponer que dichos productos no representan riesgo para su consumo, pero no permite inferir cuales son los efectos subclínicos que se generan en el animal, ni su efecto sobre la producción (Pérez Carrera, comunicación oral).

Los niveles de As que se establecen como límite máximo aceptable para el consumo humano, se hallan en constante revisión, la Organización Mundial de la Salud (OMS) planteó hace unos años reducir el valor límite de 50 µg/l a 10 µg/l con un criterio de reducir los riesgos que representa el As en la salud humana (cáncer; efectos cardiovasculares, pulmonares, inmunológicos, neurológicos, endocrinológicos; etc.) (OMS, 2004; EPA, 2001). En Argentina, el Código Alimentario Argentino ha adoptado el valor de 10 µg/l en 2007, en tanto la provincia de Santa Fe, según Ley Provincial N° 11.220 posee como límite recomendado 50 µg/l o menores y como límite obligatorio (en proceso de transición al recomendado) de 100 µg/l (Piola *et al.*, 2003). Como se observa en la Tabla 13 los niveles máximos recomendados de As presente en el agua de consumo humano no se hallan unificados en un solo valor a nivel de los diversos países y organismos internacionales.

El impacto del As en la salud humana se conoció a principios del siglo pasado, cuando la patología producida se denominó "Enfermedad de Bell Ville", por ser esta localidad del sudeste de la provincia de Córdoba, el principal centro de

diagnóstico y tratamiento de enfermos (Ayerza, 1918). Estudios posteriores identificaron al As como responsable de esta enfermedad, conocida actualmente en nuestro país como Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), y que es producto de la ingesta de dosis variables de As durante largos períodos de tiempo.

El tiempo que tarda en manifestarse el HACRE, está relacionado con el estado de salud de la persona, sensibilidad individual, estado nutricional, ingesta diaria, concentración de As en el agua de consumo y tiempo de exposición (Trelles *et al.*, 1970). Generalmente transcurren varios años hasta la aparición de los signos clínicos.

Tabla 13: Nivel máximo de As ($\mu\text{g/l}$) recomendado para agua de consumo humano.

País	Límite Recomendado	País	Límite Recomendado
Argentina*	50 ir a 10	Siria	50
Cuba	50	Bolivia	50
México	50	Egipto	50
Canadá	25	Indonesia	50
Estados Unidos	10	India	50
Francia	50	China	50
Alemania	10	Taiwan	50
Bangladesh	50	Arabia Saudita	50
Chile	50	Sri Lanka	50
Nepal	50	Perú	100
Japón	10	Viet Nam	50
Australia	7	Jordania	10
CEE**	10	OMS***	10

Nota: * Código Alimentario Argentino

** Comunidad Económica Europea (Directiva 98/83)

*** Organización Mundial de la Salud

Los síntomas del HACRE se pueden dividir en 3 etapas según las manifestaciones cutáneas:

1º Etapa: Queratodermia palmo-plantar simétrica con hiperhidrosis

2º Etapa: Meladodermia

3º Etapa: Período final y complicaciones: ulceraciones en piel que terminan por transformarse en carcinomas (Cáncer de Hutchinson). Este es uno de los pocos cánceres cuya etiología se conoce y puede por lo tanto evitarse.

Dentro de las manifestaciones no cutáneas del hidroarsenicismo tenemos que afecta distintos sistemas: nervioso, hematopéyico, alimenticio y respiratorio.

Todas estas manifestaciones del HACRE coinciden con gran frecuencia con carcinomas de órganos internos: pulmón, próstata, colón, vejiga, laringe.

En humanos, la dosis letal de As(III) ha sido estimada entre 1 y 3 mg/kg de peso corporal (Ellenhorn, 1997).

6.7.1.1 PERFORACIONES PROFUNDAS

En función de los resultados obtenidos, el mapa de distribución de As en la región muestra concentraciones mayores hacia el oeste, no presentando en general riesgo para la ganadería, pero sí para el consumo humano.

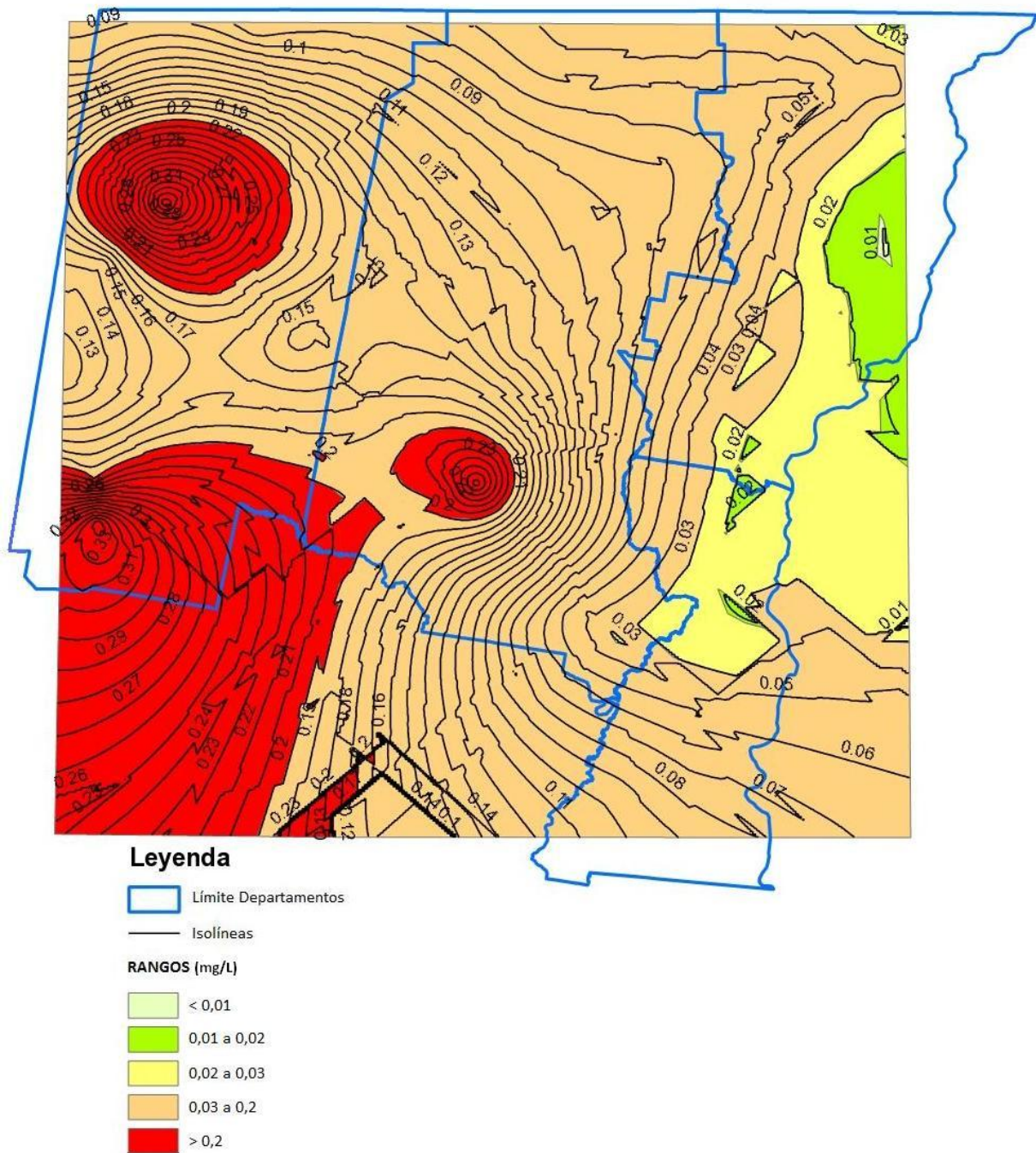
Ante el resultado observado en un punto de muestreo en el noreste, que se diferenciaba ampliamente de los resultados obtenidos hacia el norte y el sur, se decidió incorporar otra serie de puntos de muestreo ubicados en un radio no mayor a los 5 kilómetros del mismo, con el fin de determinar cuan amplia podía ser esta proyección hacia el este. Los resultados obtenidos dieron resultados similares a los restantes del lado este (Figura 17).

La concentración de As, en todo el territorio presentó un rango que estuvo entre 0,005 a 0,602 mg/l y una media de 0,087 mg/l. Analizando los datos y distribuyéndolos en 12 clases, se localizaron el 53% de los pozos muestreados en un rango entre 0,01 y 0,05 mg/l y una media de 0,03 mg/l y un 30% entre 0,05 y 0,1 mg/l y una media de 0,08 mg/l (Anexo III).

6.7.1.2 POZOS CALZADOS

La concentración de arsénico, en los pozos calzados estuvo entre 0,01 y 0,16 mg/l, con una media de 0,07 mg/l (Anexo III).

Figura 17: Distribución de concentración de arsénico (mg/l) en pozos profundos



6.7.2 FLUOR

La presencia de flúor (F) de forma natural se relaciona con la presencia de un tipo de ceniza volcánica con altos niveles de este mineral; tanto su deficiencia como su exceso producen trastornos óseos muy importantes en humanos y animales; los niveles peligrosos oscilan alrededor de 1,5 mg/l, la intoxicación se manifiesta por manchado de dientes y desgaste prematuro y desperejo de los dientes (Sager, 2000).

La toxicidad está relacionada con la edad del animal, la cantidad y continuidad del consumo de agua con flúor, la composición de la dieta y las características químicas del flúor en agua y alimento (Jones, 2000; McDowell *et al.*, 2000).

El moteado de los dientes aparece en concentraciones de 2 a 5 mg/l, pero el desgaste dentario se produce con dosis mayores. La intoxicación crónica fue reportada con niveles de flúor en agua de bebida de 15 mg/l. El nivel normal en el agua de bebida para mantener la dureza de los dientes está entre 0,8 y 1,5 mg/l, (Bagley *et al.*, 1997)

El límite propuesto a nivel nacional por la Ley 24.051 es de 1 mg/l; mientras que a nivel internacional, el límite máximo propuesto por el National Research Council (NRC, Canadá, 2001) es de 2 mg/l.

6.7.2.1 PERFORACIONES PROFUNDAS

El mapa de distribución de F presenta una zona de mayor concentración en la zona suroeste (Figura 18).

La concentración de F, presentó un rango que estuvo entre 0,055 y 1,605 mg/l y una media de 0,394 mg/l. Analizando los datos y distribuyéndolos en 12 clases, en el 36% de los pozos muestreados los niveles de F estuvieron entre 0,18 y 0,31 mg/l,

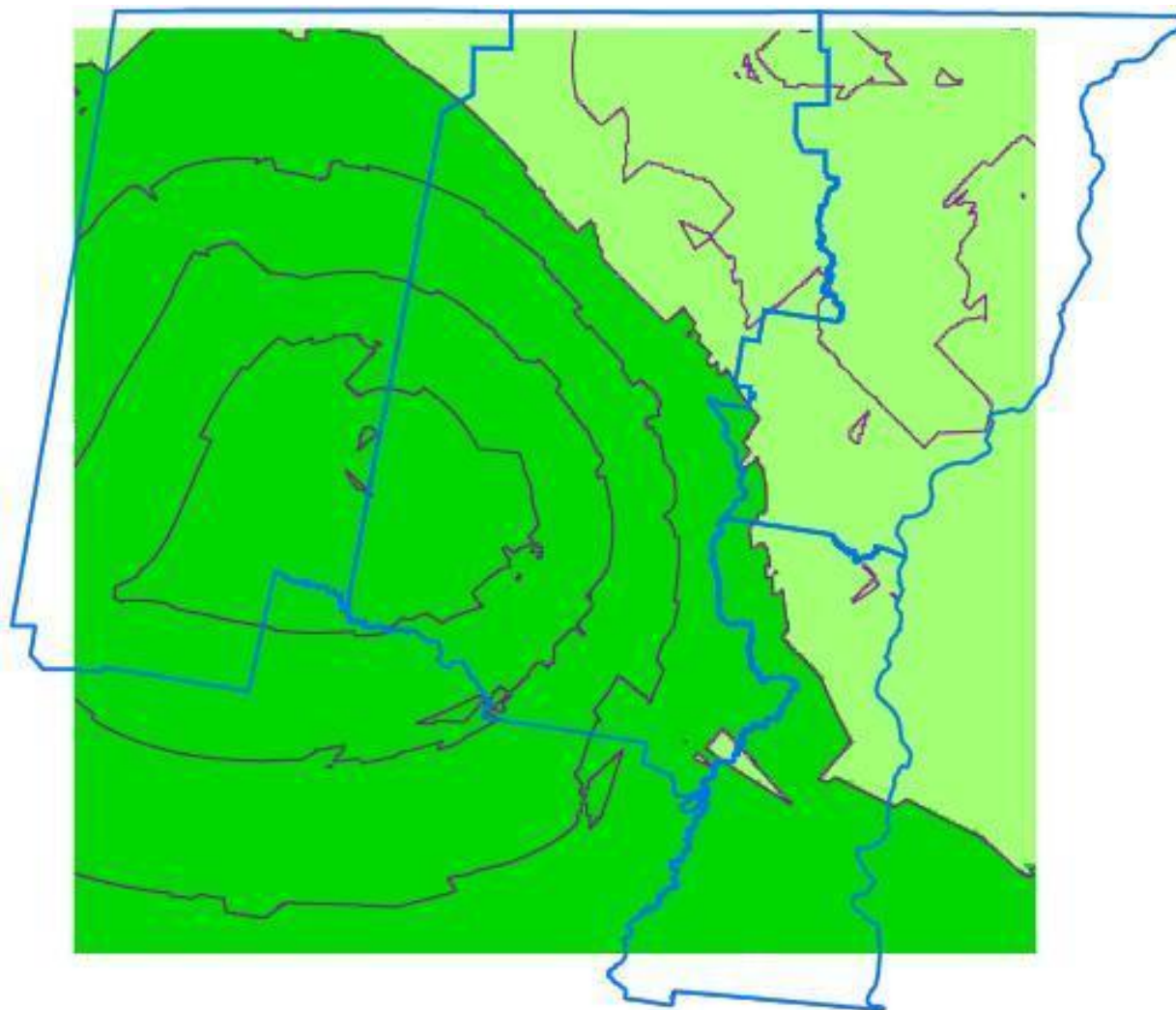
con una media de 0,25 mg/l; un 21% entre 0,31 y 0,44 mg/l y una media de 0,38 mg/l y un 17% entre 0,06 y 0,18 mg/l y una media de 0,12 mg/l (Anexo III).

Las concentraciones no presentan ningún valor de riesgo para la salud animal, salvo que consideremos que las mismas se hallan en valores inferiores a los estimados para sostener la fortaleza de los dientes.

6.7.2.2 POZOS CALZADOS


La concentración de F, en los pozos calzados estuvo entre 0,09 y 0,61 mg/l, con una media de 0,34 mg/l (Anexo III).

Figura 18: Distribución de concentración de flúor (mg/l) en pozos profundos




Leyenda

 Límite Departamentos

 Isolíneas

RANGOS (mg/L)

 0.2-0.4

 0.4-0.6

6.7.3 VANADIO

El vanadio (V) es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza, muchas veces en concentraciones de riesgo potencial para transmitirse a través de la cadena agroalimentaria (Gummow *et al.*, 2005).

La presencia de flúor (F) de forma natural se relaciona con la presencia de un tipo de ceniza volcánica con altos niveles de este mineral. Este elemento aparece en concentraciones elevadas en agua subterránea en extensas zonas de Argentina, generalmente asociado con el As y F. En la llanura pampeana, se han reportado niveles de V en agua subterránea en un amplio rango que va desde <9 a 1.715 µg/l (Nicolli *et al.*, 1985 y 1989; Farías *et al.*, 2003; Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2004).

Existen estudios que mencionan la importancia del V en nutrición animal, sin embargo, actualmente, este elemento no es considerado esencial para los bovinos debido a que no se ha hallado hasta el momento una función bioquímica específica (NRC, 2005). Los casos de toxicidad en bovinos son poco frecuentes, aunque se ha sugerido un nivel máximo recomendado en la dieta de 50 mg/kg (NRC, 2005).

6.7.3.1 PERFORACIONES PROFUNDAS

El mapa de distribución de V presenta una zona de mayor concentración en la zona suroeste disminuyendo conforme se aleja de la misma, hallándose las menores concentraciones en la zona este (Figura 19).

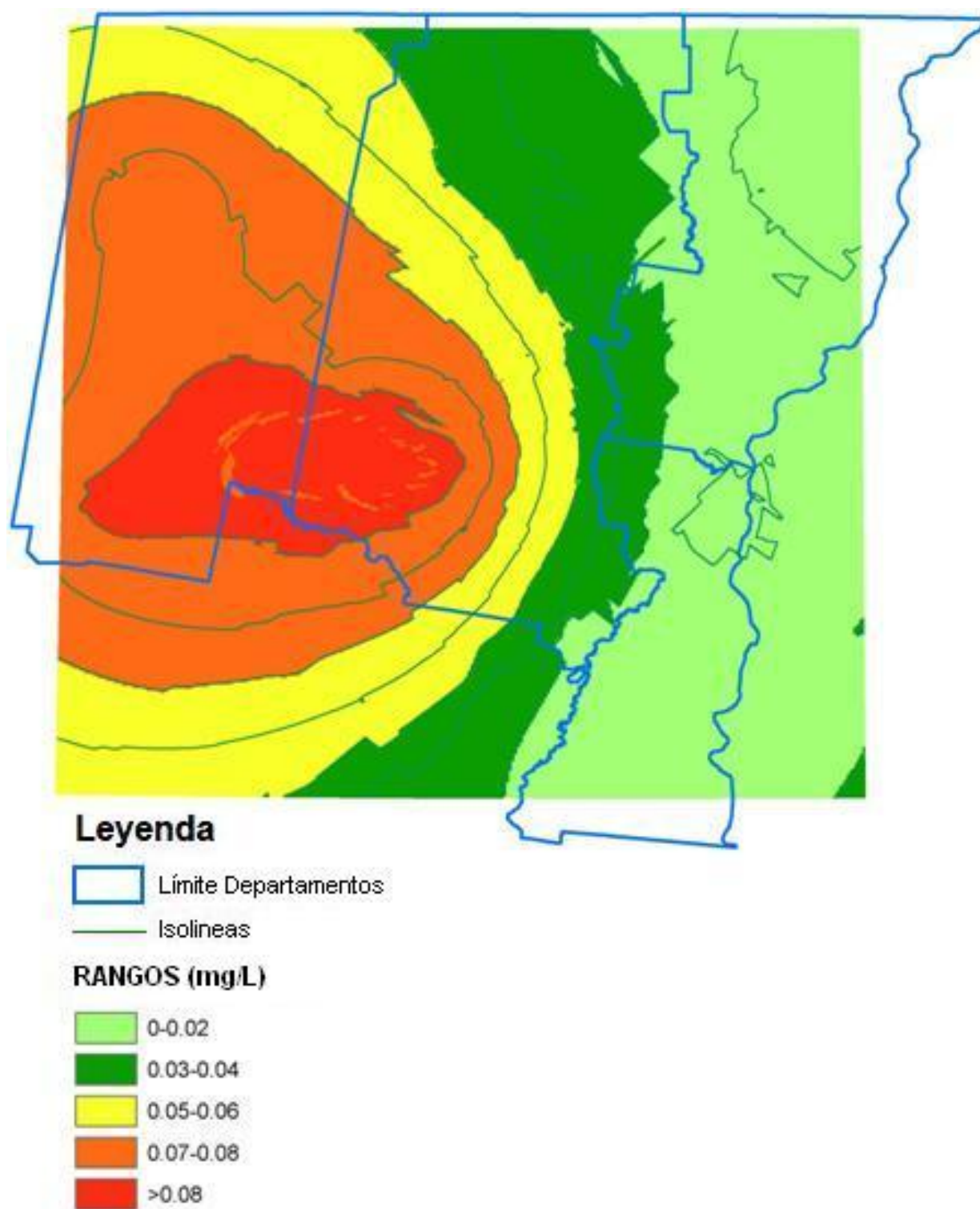
La concentración de V, en todo el territorio estuvo entre < LD y 0,256 mg/l, con una media de 0,041 mg/l. Analizando los datos y distribuyéndolos en 12 clases, en un 60% de los pozos muestreados los niveles de V estuvieron entre niveles no detectables y 0,02 mg/l, con una media de 0,01 mg/l mientras que en un 11% de los

pozos muestreados, los niveles de V estuvieron entre 0,02 y 0,04 mg/l, con una media de 0,03 mg/l; un 18% de los pozos se encuentran entre dos clases que poseen 0,04 y 0,09 mg/l como valores límites; en tanto que el 12% restante se compone de las clases que presentan 0,09 y 0,026 mg/l como valores límites (Anexo III). El 4,25% de los pozos presentaron niveles de V que estuvieron por debajo del límite de detección.

6.7.3.2 POZOS CALZADOS

La concentración de V en los pozos calzados estuvo entre 0,01 a 0,10 mg/l, con una media de 0,05 mg/l (Anexo III).

Figura 19: Distribución de concentración de vanadio (mg/l) en pozos profundos



6.8 CORRELACION ARSENICO:FLUOR Y ARSENICO:VANADIO

Ante la posible limitante de acceder a una tecnología analítica en los laboratorios zonales o a una posible reducción en los recursos para realizar monitoreos, se considera la factibilidad de poder realizar cálculos indirectos que permitan obtener valores orientativos, a partir del análisis de otro parámetro.

En tal sentido, se determinaron correlaciones entre Arsénico y Flúor (As:F) y Arsénico y Vanadio (As:V) en pozos profundos que resultaron significativas, considerando que estos elementos que tienen el mismo origen, aunque eventualmente cabe indicar que la correlación entre As y F puede ser afectada por la concentración de Ca dada la baja solubilidad del CaF_2 ($K_{ps}: 3,2 \times 10^{-11}$, 25°C) (citado por Pérez Carrera, 2006).

Para la relación As:F, en el análisis de los puntos de muestreo de agua profunda considerados ($n=47$), se observa una correlación de Pearson positiva y significativa ($r=0,81$; $p<0,001$) y una regresión $r^2=0,76$ (Figura 20), con lo cual se reafirma la idea de dicha correlación entre estos dos elementos que pueden representar riesgo para la salud de los humanos y animales. No ocurrió lo mismo para el caso de las muestras provenientes de pozos calzados ($n=8$) que presentaron una correlación de Pearson no significativa ($p<0,05$), probablemente ligado a los factores de dilución dado los aportes de agua superficial y las características del suelo.

Para la relación As:V, en el análisis de los puntos de muestreo de agua profunda considerados ($n=47$), se observa una correlación de Pearson positiva y significativa ($r=0,89$; $p<0,0001$) y una regresión $r^2=0,91$ (Figura 21), con lo cual se reafirma la idea de dicha correlación entre estos dos elementos. No ocurrió lo mismo para el caso de las muestras provenientes de pozos calzados ($n=8$) que presentaron

una correlación de Pearson no significativa ($p < 0,05$), probablemente debido a los factores de dilución ligados a los aportes de agua superficial y las características del suelo.

Figura 20: Relación entre As y F en perforaciones de agua profunda

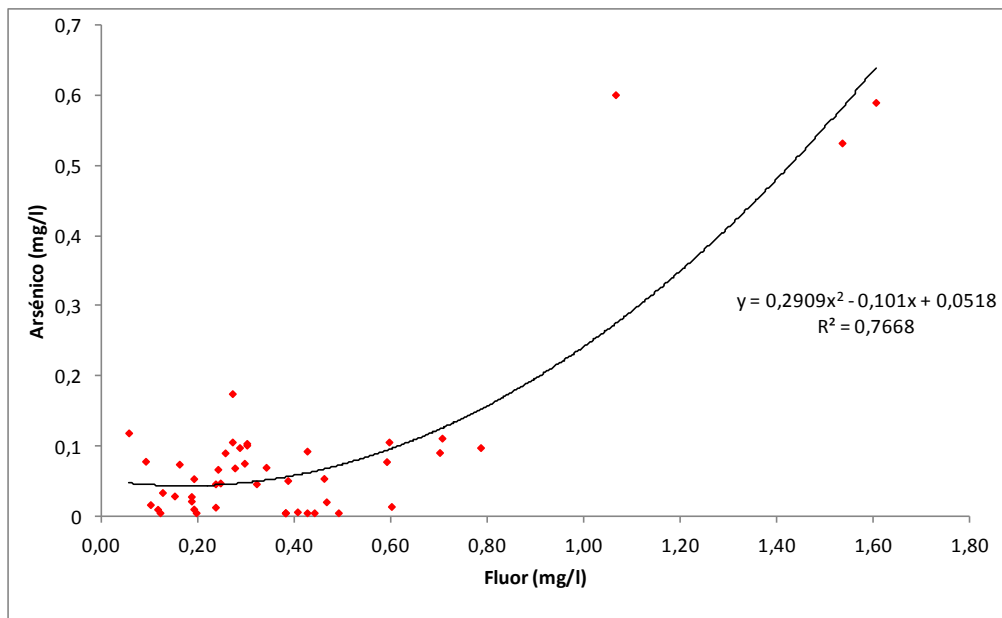
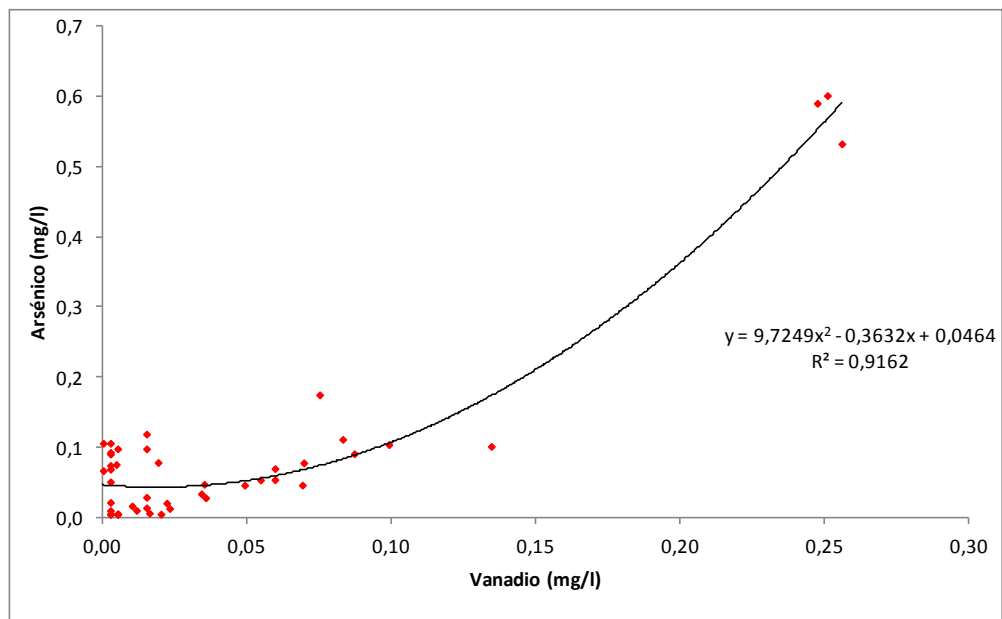


Figura 21: Relación entre As y V en perforaciones de agua profunda



Las correlaciones positivas entre los elementos analizados (As:F y As:V) permiten reforzar la idea establecida acerca del origen común de estos elementos (Nicolli et al., 1985 y 1989). Así pues, es de suponer que se podría llevar adelante un análisis de laboratorio para uno de estos elementos y estimar la existencia del otro en el caso de tomas de muestras de profundidad y considerando que si el parámetro analizado es As, el mismo permitiría estimar los valores de F y V. No ocurrió lo mismo para el caso de las muestras provenientes de pozos calzados (n=8) que presentaron una correlación de Pearson no significativa ($p < 0,05$), probablemente ligado a los factores de dilución dado los aportes de agua superficial y las características del suelo.

6.9 ANALISIS DE LA CALIDAD DEL AGUA

6.9.1 CLASIFICACIÓN DE AGUA PARA GANADERÍA

La calidad del agua queda definida por su composición y el conocimiento de los efectos que puede causar cada uno de sus componentes, solo o en conjunto, permitiendo de esta forma establecer posibilidades de utilización (Custodio y Llamas, 1983).

La clasificación de calidad de agua para ganadería es de carácter orientativo, dado que no considera factores con los cuales interactúa el animal (alimento, temperatura ambiente, condiciones de almacenaje, etc.) y características tales como condición física y sanitaria o categoría productiva. Hay tablas que tienden a diferenciar por objetivo de la actividad productiva, siendo este un dato de ajuste primario, luego se deben contemplar los restantes factores; además, es necesario considerar que las tablas tienden a evaluar el comportamiento de animales criados en

una zona climática determinada que dificulta a veces que los datos sean extrapolados fácilmente.

Las tablas de calidad de agua que se consideraron en este apartado se desarrollaron sobre la base de distintos ambientes y razas bovinas, en tanto Bavera (2009) la elabora para climas templados y razas británicas, Carrazzoni (1982) la desarrolla para el clima subtropical argentino y con experiencias en razas índicas. Por ambiente y tipo de razas y cruza que se están empleando en la región de estudio del presente trabajo, se supone que lo más adecuado sería emplear la tabla desarrollada por Carrazzoni o alguna que considere un clima subtropical y cruza con sangre índica, pero dado que se encuentra más difundida la tabla desarrollada por Bavera, se ha realizado el análisis empleando ambas y comparando los resultados obtenidos para confirmar esta idea.

Así, se considera el contenido de sales disueltas totales, sulfatos, cloruros y magnesio que pueden afectar la salud animal y consecuentemente, reducir la capacidad productiva de los animales, valores que se pueden visualizar en las Tablas 2 y 3 del apartado 1.

Asimismo, se incorporará al análisis el parámetro As, para el cual se consideraron los límites máximos recomendados por NAS (1974) de 0,2 mg/l y el propuesto en la Ley Nacional de Residuos Peligrosos (Ley 24.051, 1992) de 0,5 mg/l.

Los resultados obtenidos en los parámetros analizados en las muestras provenientes de las perforaciones profundas indican que la calidad del agua para ganadería bovina no presenta mayores limitantes para la producción, en tanto que el factor As representaría un riesgo para la ganadería en el 6,38% de los puntos muestreados, coincidiendo los mismos puntos para los dos límites de As considerados,

requiriéndose focalizar en estas zonas, una mayor densidad de puntos de muestreo que permitan delimitar mejor la región de riesgo (Tabla 14 y Figura 17).

Tabla 14: Distribución de las perforaciones según criterios de clasificación de Carrazzoni y Bavera respectivamente

		Perforaciones		As > 0.5 y 0.2 mg/L	
		Perforaciones	%	Perforaciones	% categoría
Carrazzoni	Excelente	29	61,70		
	Buena	8	17,02	2	25
	Regular	5	10,64	1	20
	Tolerable	4	8,51		
	Mala	1	2,13		
Bavera	Deficiente	26	55,32		
	Muy buena	3	6,38		
	Buena	8	17,02	3	38
	Aceptable	5	10,64		
	Mala	5	10,64		
	Condicionada	-	0,00		
	As >0,2 mg/L	3	6,38		
As >0,5 mg/L	3	6,38			

Así, analizando los datos desestacionalizados de los diversos puntos de muestreo y aplicando los parámetros de determinación de la calidad del agua para ganadería bovina de carne (Tabla 14) se obtiene que, según los límites propuestos por Carrazzoni (1982), el 78,7% es agua de “excelente” a “buena calidad” y, si se suma el agua de calidad “regular”, se obtiene que en un 89,4% de los puntos no existe riesgo de trastornos severos para la salud y producción animal. En tanto que, considerando a Bavera (2009), un 55,3 % de los casos son “deficientes” en sales, las cuales pueden ser aportadas por vegetación o panes de sal, que el 23,4% de los pozos son aun óptimos (“muy buena” a “buena”) y, sumándole la categoría “aceptable”, tenemos que un 34,04% no presentan ningún inconveniente e incorporando la calidad “deficiente” en sales (ya que la falta de sales se soluciona con aportes externos y no siempre se manifiesta dada la interrelación de otros factores como ser el alimento) se rondaría un porcentaje de 89,4% de las muestras en las que la calidad del agua no supone un riesgo para la salud y producción del ganado bovino.

Teniendo en cuenta las diferentes calidades de agua que no representan mayor riesgo para la producción animal se observa, respecto de los datos obtenidos en este trabajo, que no existen diferencias entre el empleo de caracterización a través de las tablas guía elegidas, dado que ambas rondan el 89,4% de los casos, siendo la principal alerta la necesidad de suplir el riesgo de la baja concentración de sales.

La distribución de los puntos de muestreo según la calidad de agua considerada en los párrafos anteriores no asegura la ausencia o presencia de As y no permiten presuponer ninguna de estas dos opciones, se hallaron 3 casos que presentan valores mayores a los recomendados y que se encuentran en los niveles de calidad de agua óptima, lo cual obliga a evaluar también este parámetro al momento de formular recomendaciones (Tabla 14). La presencia de estos casos conduce a que los valores iniciales expuestos como agua en condiciones para la producción, descienda tanto en el caso de Carrazzoni como de Bavera de 89,36% a 82,98%.

La similitud del porcentaje de agua de calidad bebible que no afecte a la ganadería entre ambos autores, se explicaría ya que los resultados de los análisis no tendieron a ubicarse en el límite que permite asignar los valores en una categoría u otra, en especial en los rangos que son críticos para la producción animal. Aunque esta brecha es relativamente estrecha, dado que los tres parámetros que coinciden en ambos autores, son dos con los que se puede dar esta diferencia (Sulfatos y Magnesio) pero esta brecha es para el caso del SO_4^{2-} de 0,5 g/l en tanto que para Mg^{2+} es de 0,05 g/l.

En el caso de STD el límite máximo que se consideró como límite superior para no ingresar en riesgo para la salud y productividad animal ha sido 7 g/l, en el caso del límite inferior de concentración, mayor ha sido la diferenciación ya que el rango abarca 1 g/l, diferencia que se podría reducir si Carrazzoni (1982) hubiese contemplado la deficiencia de sales como una limitante para la producción, lo cual podría haber

significado otra la lectura analítica presente; quizás este sería un tema de interés para avanzar en la actualización de la tabla originada por Carrazzoni (1982), con las razas y cruza presentes en el subtrópico argentino, incluyendo esta característica de baja concentración que se observa y que no fue difícil de hallar en los muestreos realizados.

Finalmente, analizando cuáles fueron los factores limitantes planteados por las dos tablas guía de calidad de agua (Tabla 15), se puede indicar que el factor limitante regional son las sales totales, en tanto para Carrazzoni (1982) representan el 38,3% de las muestras para Bavera (2006) son el 93,6%, de los cuales el 55,3% es por baja concentración de la concentración de sales totales. El otro elemento crítico a considerar son los sulfatos, según los niveles propuestos por Carrazzoni (1982) el 8,5% de las muestras presentan niveles limitantes en las diversas categorías de calidad de agua (Buena 4,3%, Tolerable y Mala 2,1% respectivamente); mientras que Bavera (2006) consideraría 12,8% de muestras con limitante de sulfato, de las cuales sólo un 2,1% incluyen a los cloruros siendo una condición de categoría Buena.

Tabla 15: Distribución de las perforaciones según los factores limitantes definidos por Carrazzoni y Bavera respectivamente

		Factor limitante									
		Sin Limitante		Solo STD		Solo SO ₄ ²⁻		STD y SO ₄ ²⁻		STD, SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻	
		Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%
Carrazzoni	Excelente	29	61,7								
	Buena			6	12,8			2	4,3		
	Regular			5	10,6						
	Tolerable			3	6,4			1	2,1		
	Mala							1	2,1		
Bavera	Deficiente			26	55,3						
	Muy buena	3	6,4								
	Buena			7	14,9					1	2,1
	Aceptable			2	4,3	1	2,1	2	4,3		
	Mala			3	6,4			2	4,3		
	Condicionada										

6.9.2 CLASIFICACIÓN DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO

Si bien la presente tesis focaliza en la calidad de agua para la producción bovina de carne, se considera pertinente realizar una breve consideración de los datos obtenidos por su posible incidencia sobre la salud de la población de la región, aún más si consideramos que la producción ganadera requiere de la presencia de personas en el establecimiento que utilizan la misma fuente de agua de bebida.

Los límites máximos permitidos para determinados parámetros físico-químicos y microbiológicos para el agua de bebida destinada al consumo humano, se encuentran definidos por el Código Alimentario Argentino (CAA) (reglamentado por resoluciones del 2007 y posteriores resoluciones modificatorias al 2012) Tabla 16.

En cuanto a As se refiere, la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación (2008) informa que, considerando valores históricos para los Departamentos de 9 de Julio y Vera, estos presentan riesgos para la salud humana alto y medio respectivamente, considerando como valor límite de bajo riesgo, 50 µg/l.

Excepto en un caso que dió un valor superior al rango de pH recomendado (entre 6,5 y 8,5), los restantes pozos se hallan en valores óptimos.

Analizando los resultados de los pozos muestreados y, considerando los valores límite a escala nacional y provincial para los STD (mayor a 1,5 g/l), SO_4^{2-} (mayor a 0,4 g/l) y As (mayor a 0,01 o 0,05 mg/l), STD, se observa que el 29% de los casos presentan valores superiores a la combinación de los tres parámetros, considerando una concentración mayor de 0,01mg/l (10 µg/l) de As, conforme lo expresa el CAA (2012), en tanto que si fuese una concentración mayor a 0,05 mg/l el porcentaje se reduce al 18% de los casos (Tabla 17).

Tabla 16: Parámetros para agua potable del Código Alimentario Argentino

Características físicas:

Turbiedad: máx. 3 N T U
Color: máx. 5 escala Pt-Co
Olor: sin olores extraños

Características químicas:

pH: 6,5 - 8,5;
pH sat.: pH \pm 0,2.

Sustancias inorgánicas:

Amoníaco (NH₄⁺) máx.: 0,20 mg/l;
Antimonio máx.: 0,02 mg/l;
Aluminio residual (Al) máx.: 0,20 mg/l;
Arsénico (As) máx.: 0,01 mg/l;
Boro (B) máx.: 0,5 mg/l;
Bromato máx.: 0,01 mg/l;
Cadmio (Cd) máx.: 0,005 mg/l;
Cianuro (CN⁻) máx.: 0,10 mg/l;
Cinc (Zn) máx.: 5,0 mg/l;
Cloruro (Cl⁻) máx.: 350 mg/l;
Cobre (Cu) máx.: 1,00 mg/l;
Cromo (Cr) máx.: 0,05 mg/l;
Dureza total (CaCO₃) máx.: 400 mg/l;
Fluoruro (F⁻): para los fluoruros la cantidad máxima se da en función de la temperatura promedio de la zona, teniendo en cuenta el consumo diario del agua de bebida:

- Temperatura media y máxima del año (°C) 10,0 - 12,0, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,9; límite superior: 1, 7:
- Temperatura media y máxima del año (°C) 12,1 - 14,6, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,8; límite superior: 1,5:
- Temperatura media y máxima del año (°C) 14,7 - 17,6. contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,8; límite superior: 1,3:
- Temperatura media y máxima del año (°C) 17,7 - 21,4, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), Límite inferior: 0,7; límite superior: 1,2:
- Temperatura media y máxima del año (°C) 21,5 - 26,2, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,7; límite superior: 1,0:
- Temperatura media y máxima del año (°C) 26,3 - 32,6, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,6; límite superior: 0,8:

Hierro total (Fe) máx.: 0,30 mg/l;
Manganeso (Mn) máx.: 0,10 mg/l;
Mercurio (Hg) máx.: 0,001 mg/l;
Niquel (Ni) máx.: 0,02 mg/l;
Nitrato (NO₃⁻,) máx.: 45 mg/l;
Nitrito (NO₂⁻) máx.: 0,10 mg/l;
Plata (Ag) máx.: 0,05 mg/l;
Plomo (Pb) máx.: 0,05 mg/l;
Selenio (Se) máx.: 0,01 mg/l;
Sólidos disueltos totales, máx.: 1500 mg/l;
Sulfatos (SO₄⁼) máx.: 400 mg/l;
Cloro activo residual (Cl) mín.: 0,2 mg/l.

Fuente: CAA (2012)

Tabla 17: Distribución de las perforaciones según los factores limitantes definidos

	N	%
As >0,01mg/l + STD >1,5g/l + SO ₄ ²⁻ >0,4g/l	14	29
As >0,05mg/l + STD >1,5g/l + SO ₄ ²⁻ >0,4g/l	9	18

	As >0,01mg/l		As >0,05mg/l		STD >1,5g/l		SO ₄ ²⁻ >0,4g/l	
	N	%	N	%	N	%	N	%
As >0,01mg/l	34	69						
As >0,05mg/l			24	49				
STD >1,5g/l	17	35	12	24	20	41		
SO ₄ ²⁻ >0,4g/l	14	29	9	18	16	33	16	33

Considerando cada uno de los parámetros de manera individual, se observa que en el caso del As, el hecho de generar una variación de 0,04 mg/l en el límite establecido, implicaría en esta región considerar un 20% más de lugares sobre los cuales se debe actuar como zona de alto riesgo para la salud humana, no siendo inferior al 49% de los casos los que se identifican como lugares de riesgo (As >0,05mg/l). En tal sentido y conforme a las discusiones establecidas en los ámbitos académicos y de toma de decisión de políticas públicas, acerca de los riesgos detectados en estos valores límites de As considerados, cabe reforzar la idea que se debe ahondar el conocimiento del real riesgo en la población que reside permanentemente en zonas donde la concentración de As se encuentra entre 0,05 y 0,01 mg/l.

Evaluando los parámetros STD y SO₄²⁻, se observa respecto del primer parámetro que un 41% de los casos son de riesgo para la salud humana, en tanto que en el segundo, un 33% de los casos presenta riesgo, asimismo en los casos que el SO₄ presenta una concentración de riesgo, el mismo está ligado al STD pero esta relación no se cumple en el sentido inverso (Tabla 17).

En cuanto a la relación entre estos parámetros y el As, es en el caso de STD que dará un valor superior al de SO₄²⁻ por la heterogeneidad de electrolitos que

pueden integrar los STD, en tanto que los resultados de la relación de As y SO_4^{2-} son coincidentes con los correspondientes a la relación de los tres parámetros (Tabla 17).

En el caso de F, considerando como límite inferior: 0,7 mg/l y superior: 1,0 mg/l, se observan 41 casos por debajo del límite inferior, en tanto que 3 son los casos que están por encima del límite superior, los cuales coinciden con los máximos valores detectados en As (mayores a 0,5 mg/l). Aunque no se presentan valores límites para V en el CAA (2012), cabe indicar que también los máximos valores detectados en los pozos profundos correspondieron a los mismos puntos de muestreo.

7 CONSIDERACIONES FINALES

El proceso del trabajo realizado en la presente tesis ha permitido a la EEA Reconquista obtener un primer producto relacionado a la calidad de agua que consume el ganado bovino y eventualmente la población, el cual se ha reforzado con el desarrollo de mapas de isolíneas que facilitan una rápida comprensión de la situación de la región, de esta manera, las consultas que se reciben acerca de la temática tienen una primera documentación orientadora la cual se debe reforzar con muestreos y análisis posteriores del lugar de interés, si se desea ajustar aún más la información.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la calidad de agua de la región presenta un gradiente de calidad que en general es de sentido este-oeste, siendo más crítica en el oeste y existiendo en algunos casos parámetros limitantes en la zona este, y en zonas más puntuales al norte (p.e. As). Asimismo es preciso tener muy presente como factor limitante mayoritario a los parámetros STD y SO_4^{2-} .

En relación a los elementos traza de origen natural, la concentración de As, F y V es notablemente mayor en las aguas profundas, asimismo es en estas que presentan correlaciones significativas ya que tienen origen en el vulcanismo desarrollado en la Cordillera de los Andes.

Por otra parte, el desarrollo de este trabajo de tesis ha permitido elaborar un protocolo para la recolección de muestras (Gallo Mendoza *et al.*, 2010) que se llevó a cabo interactuando con profesionales con amplia experiencia en la temática, permitiendo así que el mismo sea asumido como el recomendado para aplicarse en la toma de muestras de agua que la población desee realizar, al momento de querer emplear el programa de cálculo de calidad de agua elaborado por el INTA y disponible en su página electrónica. Por otra parte se torna en base para un posterior protocolo de

toma de muestras que se desarrolla en la Red de Laboratorios de Agua y Vegetal del INTA (Ostinelli *et al.*, 2011).

7.1 PROPUESTAS DE GESTION DEL AGUA EN LA REGIÓN

Las propuestas de manejo que permitan reducir la exposición de los animales a los elementos presentes en el agua en concentraciones superiores a las aceptables, para evitar riesgos de salud o alteraciones en los niveles productivos, por superar valores de ingesta diaria recomendados, incluyen el tratamiento del agua de bebida a través de procesos físicos y/o químicos, o la dilución de los mismos, mediante la mezcla de agua procedente de diversas fuentes y con distintas concentraciones de los elementos disueltos (Basán Nickisch, 2010).

En tal sentido, en las zonas donde el factor limitante establece condiciones de reducción o riesgo para la producción o consumo humano, se propone el empleo de agua de lluvia conjuntamente con aguas subterráneas o superficiales. Esta situación debería ser contemplada al momento de realizar los cálculos de huella hídrica para la producción zonal, donde se emplearían tanto agua azul (subterráneas o superficiales) como verde (ubicada en la zona no saturada del suelo y que permite la existencia de la vegetación no acuática) según los términos definidos por Falkenmark (2003) y considerando también, la planteada por Shamir (2000) que agrega la clasificación de amarillo dorado, las cuales presentan alta salinidad o componentes tóxicos y que pueden ser transformadas en aguas potables o aptas para la agricultura.

Las técnicas de cosecha de agua, que permiten acumular agua en un reservorio luego de una precipitación, son lo suficientemente amplias como para abarcar la mayor parte de situaciones ambientales que se presenten y considerar los destinos para los cuales se desea emplear el agua acopiada (FAO, 1991; FAO, 2000; Basán Nickisch, 2010). Las superficies de recolección pueden ser áreas naturales que

poseen características de escorrentías ante las precipitaciones locales; zonas sistematizadas para tal fin; aprovechamiento de desagües y límites de caminos; así como techos de construcciones, considerando este último especialmente si se destina para el consumo humano, debiendo tener cautela en este destino ante la situación de riesgo que se puede generar en caso que se apliquen agrotóxicos para el manejo de cultivos, los cuales pueden contaminar la superficie de los techos y significar un riesgo de intoxicación aguda o crónica por efecto antrópico.

El acopio puede realizarse en superficie, expuesto a las condiciones climáticas o, si las condiciones geológicas lo permiten, en profundidad, teniendo esta segunda opción una ventaja comparativa al momento de considerar la reducción de evaporación del agua cosechada por la exposición al sol y la temperatura ambiente (aún más en épocas de calor combinadas con bajas precipitaciones que presentan consecuentemente una alta heliofanía y evaporación). Una manera de reducir el efecto de evaporación en los reservorios superficiales es mediante la cobertura del mismo con elementos que disminuyan el efecto de la radiación solar, por ejemplo empleando telas “media sombra”, en tanto que otro riesgo que hay que controlar es el de la infiltración del agua acopiada, para tal fin se debe asegurar la impermeabilización de la base aplicando el método que permita tanto el tipo de suelo sobre el cual se trabaja, así como la capacidad de inversión que se posea (geomembranas plásticas, dolomita, polietileno entre 150 y 250 micrones, compactación de arcillas, etc.). En el caso de agua para consumo humano, se emplean los aljibes y reservorios cerrados.

Asimismo, es conveniente considerar que los reservorios deberían permitir acumular un porcentaje correspondiente al requerido por el ganado, el cual estará relacionado con la capacidad de inversión del productor. Para el caso de la región norte de Santa Fe, la cual puede estar expuesta a períodos de baja

precipitación, la práctica de acopio de agua permite aportar dos soluciones, una relacionada a reducir la concentración de elementos que pueden afectar la producción animal y otra permitir al menos tener un volumen básico para sostener la vida del ganado, salvo que la capacidad financiera del productor le permita realizar una cantidad de reservorios que almacenen volúmenes que permitan aproximarse a una dotación de 50 l/día/animal que consumiría el bovino de carne en etapa productiva.

Así, asegurando el acceso a agua en volumen y calidad tal que permita realizar una producción a término del animal a faena y de la capacidad reproductiva de hembras y machos, tanto como mejorando el manejo de la oferta forrajera en pie y fuentes complementarias, se logrará desarrollar la producción animal en el menor período factible, favoreciendo esto la reducción de la huella hídrica para la producción animal zonal.

Los períodos superiores al valor óptimo para llevar a un animal en engorde al peso de faena en la zona (hasta cuatro años) así como el consumo que realizan reproductores que no terminan logrando tener una cría que prospere y llegue a faena o reposición (con tasas de preñez-destete que no superan el 40%, siendo desde ya necesario también considerar en este tema cuál es el manejo sanitario y reproductivo utilizado por los productores), nos conducen a que al menos dos animales adultos han consumido agua en relación por cada ternero logrado y a su vez al ser mayor el período de engorde que el de valores promedio para bovinos, cada uno de estos terneros logrados, consume más agua que la que se debería precisar para conseguir el peso de faena ya que el animal, a pesar de estar en eventos de baja oferta o calidad hídrica y/o forrajera, tiende a consumir hasta saciar su necesidad, dando así seguramente un mayor valor de huella hídrica que el óptimo para la producción de carne.

En el caso de la oferta forrajera, el agua posee un papel clave en su producción, la disponibilidad de la misma en el perfil del suelo o sobre el mismo, determina el tipo de comunidad del pastizal que prepondera, así como también regula la posibilidad de incorporar la producción de pasturas perennes y anuales para cubrir en especial los baches invernales, ya que el período primavero-estival puede ser cubierto por la producción primaria del pastizal. Para tal fin, se pueden emplear técnicas que faciliten la retención en el predio de agua de lluvia para facilitar el incremento de la humedad del perfil y facilitar el desarrollo de las plantas más palatables y de mejor calidad nutricional como ser el desarrollo de bordos en áreas estratégicas del predio.

Los valores de concentración de sales y As, son factores a tener en cuenta en las recomendaciones para el acondicionamiento del agua para consumo humano (Tabla 17), aún más si se recomienda hervir el agua para eliminación de microorganismos, dado que se elevará la concentración de los elementos por el proceso de la evaporación, tanto en el caso del agua para bebida como en los procesos de preparación de alimentos. En caso de realizar el mezclado con agua de lluvia (recolectada mediante técnicas de cosecha de agua), además de aplicar el cálculo por dilución del factor crítico, también se deberá considerar el suceso de concentración consecuencia de la evaporación, aplicando un factor que aumente el valor de agua de lluvia acopiada.

8 PRODUCTOS DE ESTA TESIS

Durante el proceso de elaboración de la presente tesis se alcanzaron los siguientes logros:

Análizar la calidad de agua en una región donde los datos de bibliografía son escasos.

Construir mapas de isolíneas de la concentración de elementos mayoritarios y minoritarios presentes en agua subterránea en el territorio.

Analizar la distribución de As, F y V y la correlación As:F y As:V

Proponer alternativas sobre la gestión del agua en los sistemas ganaderos

Aportar datos para la elaboración de nuevos mapas de isolíneas, los presentes mapas se podrían complementar con información proveniente de otras fuentes, como p.ej. ENRESS (Ente Regulador de Servicios Sanitarios del Ministerio de Aguas, Servicios Públicos y Medio Ambiente de la Provincia de Santa Fe) y resultados obtenidos por otras instituciones de investigación, así como por resultados de las futuras campañas de recolección de muestras con la aplicación de la metodología empleada durante la realización de esta tesis.

Desarrollar un protocolo de recolección de muestras de agua para el INTA (Anexo I).

Comunicaciones en reuniones científicas y trabajos publicados:

Publicaciones:

Gallo Mendoza L.; A. Pérez Carrera; G. Oprandi y M.I. Parodi. 2011. Calidad del agua para bebida animal en el departamento 9 de Julio,

provincia de Santa Fe, Argentina. Actas del XXXIII Congreso Nacional del Agua (CONAGUA) ISSN 1853-7685.

Gallo Mendoza L.; A. Pérez Carrera y A. Fernandez Cirelli. 2011. Relación de arsénico y flúor en agua de fuentes profundas en el norte de la provincia de Santa Fe, Argentina. Actas del XXXIII Congreso Nacional del Agua (CONAGUA) ISSN 1853-7685

Comunicaciones y posters:

Gallo Mendoza, L; A. Pérez Carrera y A. Fernandez Cirelli. 2012. Arsenic and fluorine in groundwater in the northern of Santa Fe province, Argentina. 4th International Congress on Arsenic in the Environment. Cairns, Australia

Gallo Mendoza, L; A. Pérez Carrera y A. Fernandez Cirelli. 2012. Relación de arsénico y flúor en agua de fuentes profundas en el norte de la provincia de Santa Fe, Argentina. II Jornadas Interdisciplinarias - El ciclo del agua en Agroecosistemas. Facultad de Ciencias Veterinarias. UBA.

Gallo Mendoza L.; A. Pérez Carrera; G. Oprandi y M.I. Parodi. 2010. Calidad del agua para bebida animal en la región de la cuña boscosa y los domos oriental y occidental, provincia de Santa Fe, Argentina. III Congreso Internacional del Agua. Fundación PRODTI y Universidad Blas Pascal, Córdoba. ISBN 978-987-1253-76-0.

Gallo Mendoza, L y A. Pérez Carrera. 2010. Calidad del agua para bebida animal en la región de los bajos submeridionales, provincia de Santa Fe, Argentina. I Jornadas Interdisciplinarias - El ciclo del agua en Agroecosistemas. Facultad de Ciencias Veterinarias. UBA. ISBN 987-950-29-1233-2, pp.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Allan, A. (2003). "Virtual Water- the water, food, and trade nexus useful concept or misleading metaphor?" *Water International*. Vol. 28, N°. 1, pp. 4-11.
- APHA. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed. American Public Health Association, Washington DC, 874 pp.
- Ayerza, A. (1918). Arsenicismo regional endémico (keratodermia y melanodermia combinadas). *Boletín de la Academia Nacional de Medicina*, I: 11-41.
- Bagley, C.; Kotuby-Amacher, J. y Farrell-Poe, K. (1997). Analysis of water quality for livestock. Utah State University Extension. beef28.pdf
- Basán Nickisch M. (2010). Manejo de los recursos hídricos para áreas de secano. Ediciones INTA, Argentina
- Bavera G.A. (2011). *Aguas y aguadas para el ganado*. 4ta ed. Edic. Imberti-Bavera, Río Cuarto, Córdoba, Argentina, pp 504.
- Bavera G.A. (2009). *Aguas y aguadas para el ganado*. 3ra ed. Editorial del Autor, Córdoba, Argentina
- Bhattacharya, P.; S. Frisbie; E. Smith; R. Naidu; G. Jacks y B. Sarkar (2002) Arsenic in the environment: a global perspective. En Sarkar, B., (Ed.) *Handbook of heavy metals in the environment*. Marcell Dekker Inc. New York, 1471-215.
- Blanco, M del C.; J.D. Paolini; H. Morrás; C.E. Fiorentino y M. Sequeira (2006) Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the southern pampa región, Argentina. *J. Environmental Toxicology*, 21, 561-574.

- Bontempo, V. y G. Savoini. (2009). Calidad del agua para cerdos. Dept. de Ciencia Veterinaria y Tecnología para la Seguridad Alimentaria, Univ. de Milán, Italia y en www.produccion-animal.com.ar.
- Bošnjak, Z.; S. Čavar; T. Klavec; M. Milić; M. Klavec-Basar y M. Toman (2008) Selected markers of cardiovascular disease in a population exposed to arsenic from drinking water. *Environmental toxicology and pharmacology*, 26, 181-186.
- Bundschuh, J.; A. Pérez Carrera; M.I. Litter (Eds). (2008) Distribución de arsénico en la región sudamericana. Capítulo 7. pp 137-159. Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana. Argentina, CYTED, 2008. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/docs/LIBROdistribucionarsenico.pdf>
- Cabrera, A.; M. Blarasin y G. Villalba. (2001). Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Argentine pampean plain. *Journal of Environmental Hydrology*, vol, 9, paper 6.
- Carrazzoni, J.A. (1982) Ganadería Subtropical argentina, experiencias con vacunos. 1ra reimpresión Ed. Hemisferio Sur, Buenos Aires, Argentina pp 231.
- Church, D. (1993). El rumiante, fisiología digestiva y nutrición. Ed Acribia, Zaragoza, 243-253 pp.
- Código Alimentario Argentino. (2012). Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Capítulo XII. http://www.anmat.gob.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf
- Cseh, S.B. (2003). El agua y su importancia para los bóvidos. www.produccion-animal.com.ar.

- Di Rienzo J.A.; F. Casanoves; M.G. Balzarini; L. Gonzalez; M. Tablada; C.W. Robledo.
InfoStat versión 2010. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba,
Argentina
- Ellenhorn, M. (1997). Diagnosis and Treatment of Human Poisoning, 2nd ed. Baltimore.
- EPA 200.7. Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and
wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.
<http://nepis.epa.gov>
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (1980) Ambient water quality
criteria for arsenic. <http://nepis.epa.gov>
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (2005) Issue Paper: Inorganic
arsenic cancer slope factor. <http://nepis.epa.gov>
- FAO (2000). Manual de captación y aprovechamiento del agua de lluvia, experiencias
en América Latina. Serie Zonas áridas y semiáridas, nº 13. FAO y PNUMA,
Santiago, Chile
- FAO (1991). A Manual for the Design and Construction of Water Harvesting Schemes
for Plant Production. Roma, Italia.
<http://www.fao.org/docrep/U3160E/U3160E00.htm>
- Farías, S.; V. Casa; C. Vázquez; L. Ferpozzi; G. Pucci y I. Cohen. (2003). Natural
contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine
Pampean Plain. The Science of the Total Environment, 309: 187-199.
- Gallo Mendoza, L.; D. Rosas; S. Zamar; M. Basán Nickisch; M. Ostinelli; D. Carreira; O.
Tujchneider; M. Paris; M. Pérez y M. D'elía. (2010). Protocolo de Muestreo,
Transporte y Conservación de Muestras de Agua con Fines Múltiples (consumo
humano, abrevado animal y riego).

- http://www.inta.gov.ar/reconquista/info/documentos/agua/protocolo_muestreo_aguas.pdf
- f <http://inta.gob.ar/documentos/protocolo-de-muestreo-transporte-y-conservacion-de-muestras-de-agua-con-fines-multiples>
- Garden, J. y D. Mitchell. (1980). Nonconstant Variance Regression Techniques for Calibration-Curve-Based Analysis. *Analytical Chemistry*, 52: 2310.
- Giorgi, R., R. Tosolini, V. Sapino, C. León y A. Chiavassa. (1998). Mapa de Suelos de la Provincia de Santa Fe. Convenio INTA-MAGIC.
- Giorgi, R.; R. Tosolini; V. Sapino; C. León y A. Chiavassa. (2009). "Capacidad productiva de las tierras de la provincia de Santa Fe para uso agrícola y pasturas de alfalfa". <http://www.inta.gov.ar/rafaela/info/mapas/index.htm>
- Gómez, S. Base de datos agroclimática, ICyA, CIRN, INTA, Serie 1981-2005. http://geointa.inta.gov.ar/webfm/Descargas/L%C3%A1minas/Laminas_de_Suelos#
- González, D.; N. Ferrúa; J. Cid; G. Sansone e I. Jiménez. (2003). Arsénico en aguas de San Luis (Argentina). Uso de un equipo alternativo Al De Gutzeit modificado. *Acta Toxicológica Argentina*, 11 (1): 3-6.
- Gulens, J.; D. Champ y R. Jackson. (1979). Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. In: Jenne, E. (Ed.). *Chemical Modelling in Aqueous Systems*. American Chemical Society, pp 81-95.
- Hem, J. (1985). Study and interpretation of chemical characteristics of natural water. 3rd Ed. US Geological Survey Water Supply, paper 2254.
- Hoekstra, A. Y. (2010). The water footprint of animal products. En: D´Silva, J. y Webster, J. (eds) *The meat crisis: Developing more sustainable production and consumption*. Earthscan. Londres. Reino Unido. Pp 22-33.

- Hoekstra, A.Y. y P.Q. Hung. (2002). "Virtual Water Trade: A quantification of virtual Water Flows between nations in relation to international food trade", Value of Water Research Report Series, N°. 11, UNESCO-IHE, delft. The Netherlands.
- Hoekstra, A. Y. y A. K. Chapagain. (2010). "globalización del agua; Compartir los recursos de agua dulce del planeta" Fundación Agbar. Marcial Pons. Madrid, Barcelona, Buenos Aires.
- Hoekstra, A. Y. y A. K. Chapagain. (2008). Globalization of water: sharing the planet's freshwater resources. Blackwell publishing, Oxford.
- Jones, G. (2000). Abundant good quality water and milk production. The Virginia Dairyman, 64:7, 16-18.
- Ley 24.051, Régimen de Desechos Peligrosos. Decreto Nacional 831/93, Reglamentación de la Ley 24.051.
- Lillo, J. (2003). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos. www.ucm.es
- Litter, M. y M.E. Morgada (2009). Iberoarsen: Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Cap. 1 pp 19-28. Editores: M.I. Litter, M.A. Armienta y S.S. Farías. Ed. CYTED. Argentina
- Llamas Madurga M. R. (2005). Discurso inaugural del año académico 2005-2006: Los colores del agua, el agua virtual y los conflictos hídricos. Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp). Vol. 99 N°. 2, pp 369-389.
- McDowell, L.; J. Velásquez-Pereira y G. Valle. (1997). Minerales para Rumiantes en Pastoreo en Regiones Tropicales, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida.

- NAS (1974) More water for arid lands. National Academy of Sciences, Washington DC.
73-80
- National Research Council. (2001). Nutrients requirements of dairy cattle. 7th Revised Edition, National Academy Press, Washington DC.
- Nicolli, H.; T. O' Connor; J. Suriano; M. Koukharsky; M. Gomez Peral; L. Bertini; I. Cohen; L. Corradi; O. Baleani y E. Abril. (1985). Geoquímica del arsénico y otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba. Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, Argentina.
- Nicolli, H.; J. Suriano; M. Gomez Peral; L. Ferpozzi; O. Baleani. (1989). Groundwater Contamination with Arsenic and other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. Environmental Geology Water Science, 14: 1, 3-16.
- Nicolli, H.; P. Smedley y J. Tulio. (1997). Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As, Se y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa. Congreso Internacional de Aguas, Buenos Aires, Argentina.
- ONU-agua. (2011). Water quality. Policy brief. www.unwater@un.org
- Ostinelli, M.; M. Basán; S. Maciel. (2011) Muestreo, transporte y conservación de muestras de agua. <http://inta.gob.ar/documentos/muestreo-transporte-y-conservacion-de-muestras-de-agua/>
- Panigatti, J. L.; G. Cuzate y H. Vivas. (Eds). (2007). Suelos y ambientes de Santa Fé. http://geointa.inta.gov.ar/webfm/Descargas/L%C3%A1minas/Laminas_de_Suelos
#.

- Pérez Carrera, A. (2006). Evaluación de elementos traza en agua, suelo, forraje y leche. Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias Veterinarias. Universidad de Buenos Aires
- Pinedo, M. y A. Zigarán. (1998). Hidroarsenicismo en la Provincia de Córdoba, Actualización del mapa de Riesgo e Incidencia. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Lima, Perú.
- Sager, R. L. (2000). Agua para bebida de bovinos. Serie técnica N° 126 (reedición). INTA EEA San Luis. www.produccion-animal.com.ar.
- Sager, R.L. (2001). Calidad de agua de bebida. Relación con la suplementación mineral y problemas sanitarios. Conferencia en el Congreso de Ganadería de Zonas Áridas y Semiáridas. San Luis, Argentina. www.produccion-animal.com.ar
- Sager, R.L. y Casagrande H. (1998). Efecto de la salinidad del agua de bebida sobre el consumo y digestibilidad de pasto llorón. Invest. Agr.: Prod. San. Anim. Vol 13 (1, 2 y 3). www.produccion-animal.com.ar
- SAyDS (2008). Primer compendio de estadísticas ambientales: República Argentina. 1ra ed. Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, pp. 406.
- Shamir, U. (2000). "Sustainable Management of Water Resources", Transition towards Sustainability, Intercademy Panel Tokyo Conference, May 2000, pp. 62-66.
- Smedley, P. y D. Kinniburgh. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry, 17: 517-568.
- Trelles, R.; A. Larghi y J. Páez. (1970). El problema sanitario de las aguas destinadas a la bebida humana con contenidos elevados de arsénico, vanadio y flúor. Facultad de Ingeniería, UBA. Instituto de Ingeniería Sanitaria, publicación N°4, 96 pp.

9 ANEXO I

PROTOCOLO DE MUESTREO, TRANSPORTE Y CONSERVACION DE MUESTRAS DE AGUA CON FINES MULTIPLES (CONSUMO HUMANO, ABREVADO ANIMAL Y RIEGO)

INTRODUCCIÓN

Precauciones generales

Es fundamental, cuando se planifica un muestreo, precisar claramente ¿Cuál es el objetivo del mismo (análisis físico-químico y/o microbiológico para consumo humano, para abrevado animal, para riego, otros)?, ya que éste define los elementos requeridos y las condiciones en que se realizará (envase, procedimiento y cuidados para la toma de la muestra, condiciones de traslado y conservación, etc.) que se deberá consensuar previamente con el Laboratorio con el cual se planifica realizar el análisis.

El muestreo es el primer paso para la determinación de la calidad de una fuente de agua, por lo que la persona que recoge una muestra y la lleva al laboratorio es corresponsable de la validez de los resultados. En este sentido, debe asegurarse que la muestra sea representativa de la fuente cuya calidad se desea evaluar, y que no se deteriore, ni se contamine antes de llegar al laboratorio, ya que la calidad de los resultados, depende de la integridad de las muestras que ingresan al mismo.

Por esto se recalca que la toma de la muestra debe realizarse con sumo cuidado, a fin de garantizar que el resultado analítico represente la composición real de la fuente de origen, y que antes de iniciar el muestreo se debe consultar al laboratorio sobre las condiciones en que éste debe desarrollarse y la información mínima requerida.

Se debe aclarar que de nada vale un excelente análisis, con equipos sofisticados, si la muestra no es representativa.

MATERIAL DE CAMPO

Indispensable:

- Envases para el muestreo (rotulados o bien envases y elementos para rotular - cinta o etiqueta autoadhesiva y fibra indeleble)
- Planillas de registro, cuaderno y lápiz o birrome

Opcional:

De ser necesario (según objetivo y condiciones del muestreo):

- Conservadora con hielo o refrigerantes.
- Gotero o elementos para incorporar soluciones conservantes a las muestras que lo requieran.
- Jabalina o dispositivo necesario para la toma de la muestra.
- Otros elementos requeridos en función del objetivo del muestreo (por ejemplo para análisis microbiológico)

De ser posible:

- GPS
- Medidor de pH portátil.
- Conductímetro portátil.
- Termómetro.
- Agua destilada para la limpieza de los electrodos y sondas.

ENVASE

Según los análisis que vayan a realizarse se definirá el tipo de envase a utilizar. El mismo estará en función de la cantidad de muestra a tomar y de la necesidad de dejar (en análisis microbiológicos) o no (en la mayoría de los análisis) una cámara de aire, o un espacio para mezclas o para el agregado de algún reactivo que permita la conservación de la muestra.

En el caso de que las muestras deban ser transportadas, debe dejarse un espacio del 1% de la capacidad del envase para permitir la variación de volumen debida a diferencia térmica.

Para análisis físico-químico se utilizarán envases de plástico o vidrio, con buen cierre, nuevos. Si se va a reutilizar un envase, deben desestimarse envases que hayan contenido agua contaminada, combustibles, soluciones concentradas, etc., únicamente podrían reutilizarse envases de agua mineral.

En todos los casos debe asegurarse que el envase se encuentre limpio, pero debe prestarse especial atención a no lavarlo con detergentes, hipoclorito de sodio (lavandina) u otros reactivos.

El envase sólo puede ser enjuagado con agua. De todas maneras, se trate de un envase nuevo o reutilizado, previo a la toma de la muestra, deberá enjuagarse por lo menos tres veces con el agua a muestrear.

La cantidad de muestra necesaria para un análisis físico-químico es de aproximadamente 1000 ml (1 litro) como mínimo. Si fuera necesario muestrear para algún análisis que requiriera del agregado de un reactivo específico para la conservación de la muestra, deberá preverse la toma en envases adicionales.

Para el caso particular del análisis de elementos traza? arsénico se deberá consultar con el Laboratorio con el cual se hará dicho análisis si es necesario acidificar, con que ácido realizarlo y que dosis aplicar.

Si se va a acidificar, antes hay que filtrar la muestra con el elemento que recomiende el Laboratorio, por ejemplo, se puede filtrar con filtro de microfibras de vidrio (consultar). Para acidificar se usa normalmente 1 ml de HCl (ácido clorhídrico concentrado al 37%) o HNO₃ (ácido nítrico). Depende del método de análisis. Para horno de grafito se utiliza HNO₃ (ácido nítrico) en una cantidad tal que quede la muestra con una concentración de ácido del 0,2%).

Para análisis microbiológico se utilizarán frascos con capacidad de 250 a 300 ml, de plástico o vidrio, esterilizados, con tapa hermética y en lo posible de boca ancha. También pueden utilizarse bolsas especiales de polietileno estériles (fabricadas a tal fin), considerando que este tipo de envase es muy cómodo para la recolección y cerrado. También se debe tener presente al seleccionar los envases que este tipo de muestras debe mantenerse refrigerada (sí o sí) hasta su llegada al laboratorio y procesamiento.

Normalmente se suelen utilizar envases esterilizados que se pueden adquirir en farmacias a muy bajo costo con una capacidad menor a la recomendada (consultar con el Laboratorio si es válido y alcanza para hacer los cultivos)

PROCEDIMIENTO

Identificación del sitio de la toma de muestra:

Debe hacerse de manera unívoca. Si se dispone de GPS posicionar satelitalmente la ubicación, de lo contrario especificar el lugar de la manera más concreta posible.

Información requerida:

Al momento de muestreo es necesario recabar, como mínimo, la siguiente información:

- Identificación unívoca de la muestra (nombre, código, etc.)
- Identificación del sitio de muestreo (georreferenciación: latitud, longitud)
- Tipo de fuente y características de la misma (pozo calzado o de balde, perforación, canal, río, represa, aljibe, profundidad del nivel estático y total si fuera pozo o perforación, diámetro de la perforación o pozo, cercanía a pozos negros o industrias, existencia de pozos abandonados, etc.)
 - Destino (consumo humano, animal, riego, etc.).
 - Información acerca del Establecimiento y nombre del Propietario o Encargado (con datos de dirección, correo-electrónico y/o teléfono) donde se ha muestreado e información adicional acerca de problemas que detecta el personal que puede atribuirse al agua, volumen diario que se extrae normalmente o algún dato indirecto que permita el cálculo (cantidad de personas, cantidad y tipo de animales que abrevan, superficie de riego).
- Condiciones de muestreo (fecha y hora).
- Nombre de quien realizó el muestreo.
- Tipo de análisis a efectuar (físico-químico y/o microbiológico).
- Reactivo empleado para su preservación, en caso de ser utilizado.
- Cualquier otra observación que se considere de importancia.

Y de ser posible:

- pH

- Conductividad Eléctrica
- Temperatura del agua al momento de la toma.

Toda esta información se registrará en una planilla prevista al efecto, la que deberá completarse en el momento del muestreo (ver Planilla de Registro del lugar que se adjunta)

Rotulado de las muestras:

Es conveniente rotular los envases antes de iniciar el muestreo, ya que se cuenta con mejores condiciones de higiene. Es fundamental asegurarse que el rótulo sea seguro (que no se borre, se pierda o se destruya durante el traslado de la muestra), y que la identificación sea unívoca, para que no se confundan o se pierda la trazabilidad de las muestras, y lo más sencilla posible (recordar que toda la información requerida se volcará en la Planilla de Registro).

Toma de muestra para análisis físico-químico

Precauciones para la toma de la muestra en función de su origen.

Las muestras de agua pueden provenir de fuentes superficiales (ríos, arroyos, canales, represas, lagos, aljibes) o subterráneas (pozos calzados o de balde, perforaciones) y este aspecto definirá las condiciones de muestreo.

En función de la fuente que se vaya a muestrear, y para asegurar que la muestra sea lo más representativa posible del total, se tendrán en cuenta las siguientes consideraciones: cualquiera sea la fuente de agua, previo a la toma de la muestra, se enjuagará el envase por lo menos 2 a 3 veces con el agua a muestrear.

Agua de red:

Para la toma de una muestra de agua de red se abrirá el grifo o canilla y se dejará que el agua corra el tiempo suficiente de manera de tener purgada toda la cañería que llega desde el tanque.

El ramal donde se encuentre el grifo debe ser el principal, proveniente de la red, y no debe estar conectado en el trayecto con otras cañerías, filtros, ablandadores u otros artefactos que puedan alterar la calidad del agua del ramal principal.

También se debe tomar la precaución de retirar del grifo o boca de salida las mangueras u otros accesorios, y de limpiarlo tratando de eliminar sustancias acumuladas en el orificio interno de salida del agua y en el reborde externo, dejando correr agua libremente para arrastrar cualquier residuo.

Agua de Perforaciones o Pozos Calzados:

La muestra se debe tomar de la cañería inmediata al pozo y es conveniente que, antes de proceder a la toma de la muestra, la impulsión se mantenga en marcha el tiempo suficiente que contemple la profundidad del o de los acuíferos, hasta que el agua emerja clara (sin sedimentos ni restos vegetales) y que sea del acuífero. Se debe prestar especial atención a esto si el pozo estuviera en desuso.

En pozos calzados o pozos de balde es importante extraer el agua hasta que se esté seguro que el agua es del acuífero y no mezclada con la superficial y sin impurezas vegetales o de animales (estas cosas invalidan totalmente el análisis posterior).

No se debe permitir el traslado ni recepción de muestras con olor, producto de materia orgánica en descomposición. Estas muestras no son representativas y se descartarán automáticamente.

Si el pozo fuera nuevo se debe bombear el tiempo suficiente hasta que salga limpia, de manera de muestrear el agua del acuífero y en lo posible bombear con caudal de diseño, es decir, el caudal máximo que la perforación o pozo puede brindar con nivel dinámico estable.

Es muy importante tener en cuenta a que profundidad se encuentra el chupón del mecanismo de bombeo y comparar con la conductividad eléctrica del agua superficial de ese pozo, perforación o represa "in-situ", ya que es muy común en acuíferos, especialmente los libres, tener una gran variación de la salinidad. Esto incluso puede llegar a ser motivo de cambio de estrategia de la altura a que se debe extraer el agua.

Lo que nunca debe suceder es que se cambie la altura de extracción de la muestra en una fuente de agua en un mismo punto (por ejemplo si no hay viento y el mecanismo de bombeo es un molino, entonces tomar con un recipiente de superficie del pozo o represa) ya que los valores hidroquímicos pueden ser muy distintos y el asesoramiento al productor va a ser incorrecto.

Agua superficial proveniente de un curso de agua en movimiento (río, arroyo, canal, etc.)

Debe ponerse especial atención en buscar puntos estratégicos de muestreo (puentes, alcantarillas, botes, muelles), ya que se debe muestrear de sitios donde el agua se encuentre en circulación. Nunca es recomendable muestrear desde donde se encuentra estancada.

Si se tratara de muestreos periódicos o de control debe tratar de extraerse la muestra siempre en el mismo lugar. Cuando no es posible tomar la muestra directamente con la mano, debe atarse al frasco un sobrepeso usando el extremo de un cordel limpio o en su caso equipo muestreador comercial.

Agua superficial proveniente de un espejo de agua (represa, lago, etc.)

En estos casos, se puede proyectar una jabalina a unos 2 metros de la orilla, para no muestrear del borde, evitando tomar la muestra de la capa superficial o del fondo. Sumergir el frasco en el agua (incorporando un peso) con el cuello hacia abajo hasta una profundidad de 15 a 30 cm, destapar y girar el frasco ligeramente permitiendo el llenado. Retirar el frasco después que no se observe ascenso de burbujas.

Tanque de almacenamiento, cisterna, aljibe, calicanto, etc.

Tomar la muestra bajando el frasco dentro del pozo hasta una profundidad de 15 a 30 cm. desde la superficie libre del líquido, evitando en todo momento tocar las paredes del pozo. Cuando no es posible tomar la muestra directamente con la mano, debe atarse al frasco un sobrepeso usando el extremo de un cordel limpio o en su caso equipo muestreador comercial.

Pasos prácticos para la toma de la muestra para análisis físico-químico

- 1) Si el envase está rotulado verificar que sea el correcto.
- 2) Que el envase tenga una capacidad de por lo menos 1 litro.
- 3) Enjuagar 2 a 3 veces con la fuente de agua que se va a muestrear, desechando el agua de enjuague.
- 4) Recoger la muestra sin dejar cámara de aire. Se puede dejar un mínimo sin llenar que permita la variación de volumen debida a potenciales diferencias térmicas. Si se le va a agregar algún conservante contemplar el volumen necesario para el mismo.
- 5) Cerrar el envase asegurando su cierre hermético.
- 6) Si no estaba rotulada la botella roturarla con tinta indeleble. Siempre tener papel y cinta adhesiva para emergencias o muestras no planificadas.

- 7) Guardar la muestra en lugar fresco (p.e. interior de un vehículo) o en conservadora si fuera necesario y llevarla al laboratorio en el menor tiempo posible (se recomienda como tiempo máximo de entrega a laboratorio de 4 días).

Toma de muestra para análisis microbiológico

Precauciones para la toma de la muestra en función de su origen:

Agua de perforación, pozo calzado o de red

Donde el material lo permita, se debe calentar el grifo, canilla o caño que viene directamente del mecanismo de bombeo o del depósito principal durante el tiempo necesario para que el agua provenga directamente de la fuente (deseable) o del depósito principal.

Para el calentamiento se puede utilizar un mechero o un hisopo con algodón bien embebido en alcohol. (cuidado, no quemarse al abrir el grifo!)

Cuando el agua a muestrear se encuentre clorinada, no debe olvidarse el agregado de Tiosulfato de Sodio, o utilizar envases que lo contengan en pastilla, con la finalidad de neutralizar los restos de cloro (consultar al Laboratorio).

Agua que proviene de un recurso superficial o de un depósito

En el caso particular de aguas superficiales o de depósitos de almacenamiento (río, canal, aljibe, cisterna, etc.) es conveniente lavarse previamente las manos con jabón para manipular los recipientes esterilizados y tomar la muestra.

Pasos prácticos para la toma de la muestra para análisis microbiológico

1) El envase a utilizarse deberá estar esterilizado y durante la toma debe prestarse atención a mantener una adecuada asepsia para evitar la contaminación accidental de la muestra.

2) Rotular el envase o verificar que el rótulo sea el correcto.

3) Si el grifo, canilla o caño es metálico quemar con un mechero donde sale el agua (si el material es plástico realizar el mismo procedimiento pero un menor tiempo para que no se deteriore el material plástico), luego abrir el grifo, canilla o activar el mecanismo de bombeo y dejar salir el agua el tiempo suficiente hasta que se esté seguro que es agua de la fuente de agua o depósito, de manera que el chorro no sea intenso.

4) Abrir el recipiente estéril, evitando todo contacto de los dedos con la boca e interior del mismo y sosteniendo la tapa de manera que ésta mire para abajo.

5) Llenar el frasco dejando una cámara de aire. Durante el llenado es conveniente tener la precaución de mantener el frasco inclinado a 45° para evitar la introducción de partículas externas.

6) Tapar inmediatamente asegurando un cierre perfecto.

7) La muestra debe ser guardada en una conservadora oscura y con hielo bien limpia y que no contenga otros elementos propios del muestreo, o en la parte de abajo de una heladera. Nunca poner la muestra en la hielera o en un freezer. En cualquier caso también el mecanismo de conservación (conservadora, heladera) debe tener la mayor higiene posible y en el caso de la conservadora es indispensable no guardar otros elementos allí (comidas, bebidas, etc)

8) Trasladarla lo más pronto posible a Laboratorio (tiempo máximo 2 días y correctamente refrigerada en lugar oscuro). Ideal es llegar al Laboratorio en unas pocas horas y de lunes a miércoles.

ACONDICIONADO Y TRANSPORTE DE LA MUESTRA

Para análisis físico-químicos

El acondicionamiento de las muestras dependerá del objetivo del muestreo.

En general, puede ser necesario acondicionarlas con conservadores de frío, ya que algunas especies químicas (nitratos, nitritos y en menor medida, los sulfatos) pueden sufrir transformaciones por acción microbiana. También deben mantenerse al resguardo de la luz, procurando enviarlas lo más rápido posible al laboratorio.

Una buena opción, si no se dispone de conservadora con hielo, es tener las muestras en el interior de los vehículos con aire acondicionado hasta que se las lleva al Laboratorio o a algún medio de refrigeración adecuado (heladera).

Si no se refrigera puede haber variación del pH por alteración de CO_3^{2-} y CO_3H^- . No es significativa si hay poca materia orgánica.

Es importante medir pH "in situ". Recordar que un pH mayor o igual a 8,3 indica presencia de CO_3^{2-} .

El As puede tener un proceso de metilación por acción bacteriana y tener un valor ligeramente menor en el resultado del análisis si se analiza con un método colorimétrico, pero no tiene este inconveniente si se analiza por horno de grafito. En todos los casos conviene acidificar la muestra con un pH muy bajo para evitar esos inconvenientes.

Si se transporta en un vehículo, con aire acondicionado no hay problemas si no pasa más de un día, salvo que sea una muestra muy cargada de bacterias y materia orgánica (pero esto nunca es conveniente que suceda en ningún caso).

Para análisis microbiológico

Es indispensable que la muestra se mantenga refrigerada hasta su arribo al laboratorio, ya que tanto las temperaturas mayores a 6°C como la luz provocan la multiplicación de los microorganismos e invalidan la muestra dado que los resultados no reflejarán la realidad.

Siempre es conveniente tomar la muestra y transportarla los primeros días de la semana (hasta el miércoles en lo posible, sino consensuar previamente con el personal del laboratorio), previendo feriados o días no laborables, ya que, si se requiriera análisis microbiológico, una vez en el laboratorio son necesarias por los menos 48 hs. para realizar los cultivos.

En caso de demorarse el envío, se conserva en la heladera en la parte de abajo, pero no es conveniente que pasen más de dos (2) días.

En cualquier caso debe evitarse el congelamiento de la muestra (el lugar correcto para conservar las muestras que no se hayan podido entregar al laboratorio es en la parte inferior de una heladera común).

En resumen, tres (3) factores afectan a los organismos vivos en una muestra para análisis microbiológico:

- las temperaturas por arriba de los 6°C
- la luminosidad
- las temperaturas de congelamiento.

Los dos primeros hacen que esos organismos se multipliquen y la muestra no sea válida y dé resultados que no reflejen la realidad. El tercero hace que se mueran y dé un resultado de “no contaminación” cuando sí puede haberla.

Las muestras para análisis microbiológico se deberán efectuar de manera separada a las destinadas para análisis físico-químico, tanto en el tipo de recipiente, como en su conservación y en el tiempo de envío a laboratorio.

Hay que guardar las muestras para análisis microbiológico en un ambiente lo más limpio posible. La limpieza de los vehículos es importante para evitar problemas de contaminación.

Nunca hay que exponer las muestras al sol, guardarlas en lugar fresco y trasladarlas sin demoras al Laboratorio, si es posible el mismo día del muestreo asegurando la correcta identificación de las muestras.

Momento de las tomas de las muestras en acuíferos y cursos de agua superficiales

Se realizan las mismas en función de la naturaleza y del objetivo del estudio. Por ejemplo, para estudiar la incidencia de la recarga de los acuíferos anualmente que se produce de manera natural es conveniente tomar una muestra trimestral del agua de los acuíferos (especialmente en acuíferos libres).

- Primavera: toma de la muestra en septiembre
- Verano: toma de la muestra en diciembre
- Otoño: toma de la muestra en marzo
- Invierno: toma de la muestra en junio

Es importante que cuando se identifiquen los cambios que se buscan se hagan los análisis, sea el proceso debido a eventos naturales o a acción antrópica. Debemos adaptarnos a la naturaleza y no pretender que la naturaleza se adapte a nuestros muestreos.

Para los muestreos se deberá estar muy atento a los años hidrológicos secos y húmedos, y al manejo hídrico que hace el hombre de los cursos superficiales y subterráneos.

Si el objetivo es de mediano y largo plazo todos los años se deben tomar las muestras en las mismas fechas (desfasajes menores a una quincena). Preferentemente deberán estar en torno a una semana (previa o posterior).

Si se analiza en esas muestras repetitivas que se mantienen las proporciones de los cationes y aniones con respecto a la Conductividad Eléctrica (CE), habrá que analizar si no es suficiente con la medición “*in-situ*” de la CE y de pH de los puntos muestreados de interés, ya que eso significa ahorro de tiempo e inversiones.

En los cursos de agua superficiales será necesario tomar una muestra de agua mensual, dependiendo de la dinámica de la cantidad y calidad del recurso, donde se evaluará si es necesario esta cantidad de muestreos o es suficiente con un monitoreo de CE y de pH.

Planilla de registro del lugar

Para tener un registro de situación de cada punto de muestreo, es necesario realizar una Planilla de Registro de cada punto de interés, donde se deben asentar datos específicos de ese punto, algunos esenciales, otros complementarios:

Concepto	Requerimiento de registro
Identificación de la muestra (nombre, clave y/o sitio)	Sí o sí
Georreferenciación o Ubicación GPS (latitud y longitud) (X)	Sí o sí
Propietario, Encargado, Referente, Comisionado (especificar)	Sí o sí
Localidad, Paraje o Establecimiento	Sí o sí
Departamento, Provincia	Sí o sí
Dirección postal, TE y/o e-mail (especificar)	Deseable
Destino de la fuente de agua: consumo humano, bebida de	Sí o sí

animales, riego, otro (especificar)	
Fuente de agua analizada (perforación, pozo calzado, río, canal, aljibe, etc.)	Sí o sí
Profundidad del nivel estático y dinámico del pozo o de la perforación (medido por el técnico que toma la muestra)	Deseable
Profundidad total del pozo o perforación (corroborado por el técnico que toma la muestra)	Deseable
Diseño de la perforación (acuíferos que se aprovechan, donde se ubican los filtros)	Deseable
Sistema de bombeo o de extracción (puntual, sistema araña, pozo de gran diámetro, chupador flotante)	Sí o sí
Manejo del acuífero (con o sin recarga inducida a través de perforaciones o de represas cercanas)	Deseable
Equipo de bombeo (molino, bomba centrífuga, electrobomba sumergible, con máxima capacidad de extracción)	Deseable
Caudal de diseño del pozo o la perforación (l/h)	Deseable
Volumen diario que se extrae normalmente (l/día)	Deseable
Extracción continua o controlada de las perforaciones o pozos Caudal instantáneo en cursos superficiales en el momento del muestreo	Deseable
Cantidad de rumiantes mayores que se abastecen de esa fuente	Deseable
Cantidad de rumiantes menores que se abastecen de esa fuente	Deseable
Cercanía a lugares contaminantes (pozos negros, industrias, etc.)	Deseable
Tipo de fuentes restantes (perforaciones, pozos, represas, cursos de agua superficiales, lagunas, etc.)	Deseable
Inconvenientes en personas, animales y/o en cultivos bajo riego que utilizan el agua muestreada	Deseable
Características del suelo que se quiere regar con la fuente muestreada (permeabilidad/ salinidad/Sodio, conductividad eléctrica del sustrato)	Deseable
Tipo de sistema de riego	Deseable
Cultivos que se planifican regar	Deseable

Nota: (X) la latitud y longitud son indispensables. Si un productor o técnico acerca la muestra al INTA o al Laboratorio sin las coordenadas, necesariamente el Técnico responsable deberá concurrir a dicho lugar para georreferenciar o apoyarse en herramientas como el Google Earth para ubicar convenientemente el lugar de muestreo. Este dato se necesita porque va a ser el utilizado para poder ubicar los lugares en una capa de un SIG sobre cantidad y calidad de agua.

Datos básicos para solicitar en un análisis físico-químico:

Corresponderán según el objetivo de utilización de la fuente de agua de muestreo, de la región donde se realiza el muestreo, del instrumental disponible en el Laboratorio y del monto disponible para estos análisis (para ello consultar con Especialistas del Laboratorio y/o con Coordinadores de Proyectos a los cuales se vinculan los estudios).

Como ejemplo se pueden solicitar datos básicos requeridos en un análisis físico-químico:

- Conductividad eléctrica,
- Residuo Seco,
- pH,
- Dureza Total
- Alcalinidad Total
- Cationes (Ca, Mg, K, Na)
- Aniones (CO_3 , HCO_3 , SO_4 , Cl)
- Nitratos
- Nitritos
- Arsénico
- Flúor

y todo elemento que de acuerdo a la región y al objetivo se consideren convenientes de evaluar (flúor, boro, metales pesados, DBO, DQO, etc.).

Como ejemplo se pueden solicitar datos básicos requeridos en un análisis microbiológico:

- Coliformes totales
- *Escherichia coli* o termorresistentes
- Streptococos fecales
- Salmonella

Ante cualquier duda consultar a:

- Miriam Ostinelli mostinelli@cnia.inta.gov.ar (Red de INTA de Laboratorios de Suelo, Agua y Materia Vegetal)

- Daniel Carreira dcarreira@cnia.inta.gov.ar (Red de INTA de Laboratorios de Suelo, Agua y Materia Vegetal)

- Domingo Rosas drosas@arnet.com.ar o inge.rosas@yahoo.com.ar
(Responsable Laboratorio Central de Aguas de La Provincia de Santiago del Estero y participante del PE AERN 291.682)

- Mario Basán Nickisch mbasan@correo.inta.gov.ar (Coordinador del PE AERN 291.682)

NOTA: Este Protocolo ha sido elaborado por Técnicos del PE AERN 291.682 (Lucas Gallo Mendoza, Domingo Rosas, Silvina Zamar y Mario Basán Nickisch), con la importante colaboración y aportes de los Referentes de la Red INTA de Laboratorios de Suelo, Agua y Material Vegetal RILSAV (Miriam Ostinelli y Daniel Carreira) y de personal de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas (FICH-UNL) de Santa Fe (Ofelia Tuchneider, Marta Paris, Marcela Pérez y Mónica D'elía).

10 ANEXO II

10.1 DETERMINACIONES ANALITICAS

A continuación se presentan una serie de protocolos de laboratorio para la determinación de los parámetros físico-químicos analizados en la presente tesis, para tal fin se recurren como fuentes para las determinaciones de pH, CE, Sales Totales (Sólidos Totales Disueltos, STD), Sulfatos (SO_4^{2-}), Cloruros (Cl^-), Magnesio (Mg^{2+}), Arsénico (As), Fluor (F) y Vanadio (V) a la red de laboratorios de suelos, agua y material vegetal del INTA (RILSAV, 2010), cotejada con la Lic. Alicia Guibert (jefa del laboratorio físico-químico de la Escuela Universitaria del Alimento –EUA- de la Universidad Nacional del Litoral) para confirmar la similitud de las metodologías empleadas por la EUA y el RILSAV y para las determinaciones de As, F y V a Pérez Carrera (2006).

Conforme informo la EUA las metodologías empleadas para pH, sólidos disueltos totales, cloruro, magnesio y sulfato se encuentran nombrados en el Standard Methods conforme se observa en el Tabla 18.

Tabla 18: Metodología de Standard Methods para pH, STD, Cl^- , Mg^{2+} y SO_4^{2-}

PARAMETRO	UNIDADES	Metodología
pH	-	S.M. 4500 H
Cloruro (Cl^-)	mg/l	S.M. 4500 Cl^- B
Magnesio (Mg^{2+})	mg/l	S.M. 3500 Mg B
Sólidos totales disueltos	mg/l	S.M. 2540 B
Sulfatos (SO_4^{2-})	mg/l	S.M. 4500 SO_4^{2-} E

Fuente: APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed. American Public Health Association, Washington DC, 874 pp.

10.1.1 pH

DETERMINACION de pH en SOLUCIONES ACUOSAS

Metodología: Potenciometría

PRINCIPIO

El pH es uno de los principales ensayos utilizado tanto en el análisis químico de muestras de agua o extractos de suelo como en la preparación de soluciones acuosas utilizadas en otros ensayos. A una temperatura determinada, la intensidad del carácter ácido o básico de una solución viene dada por la actividad del ión hidrógeno (H^+), la cual en soluciones muy diluidas puede presumirse equivalente a la concentración molar. La actividad del H^+ puede expresarse bajo la forma $pH = -\log [H^+]$.

ALCANCE

Aplicable a todo tipo de muestras de agua de uso agropecuario, extractos acuosos de suelo y soluciones acuosas en general.

INSTRUMENTAL

- pHmetro con su correspondiente electrodo de pH

Nota: *Conservar el electrodo sumergido en solución de KCl 3 M (o de concentración igual que su solución interna)*

- Sonda de temperatura o termómetro con resolución de $1^{\circ}C$,

- Balanza analítica con resolución de 0,001g

- Estufa capaz de alcanzar una temperatura de $110^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$

- Desecador con agente desecante activo

- Matraz aforado de 1000 ml

- Vaso de precipitado o descartable de 50 a 100 ml de capacidad.
- Espátula
- Vidrio reloj

REACTIVOS

Agua destilada de pH 5 a 7 y CE menor de 0.005 mS/cm (Grado 3, Norma IRAM 21322:2006).

Agua destilada de pH 5 a 7 y CE menor de 0.005 mS/cm (Grado 3, Norma IRAM 21322:2006) **libre de CO₂**. Para ello el agua destilada se debe hervir inmediatamente antes de su uso y dejar enfriar tapada.

Soluciones reguladoras de pH: Estas soluciones reguladoras o buffer pueden adquirirse en el comercio, o pueden prepararse de la siguiente manera:

pH 4

Solución de ftalato ácido de potasio 0,04958 M:

- Secar en vidrio reloj aproximadamente 15 g de $\text{KHC}_5\text{O}_4\text{H}_4$ en estufa a $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Enfriar a temperatura ambiente, en desecador, antes de pesar.

- Pesar $10.12 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de $\text{KHC}_5\text{O}_4\text{H}_4$. Disolver en agua destilada libre de CO_2 , y llevar a volumen en matraz aforado de 1000 ml. Homogeneizar.

Esta solución tiene la siguiente función de temperatura:

pH	Temperatura
3.999	15 ° C
4.002	20 ° C
4.008	25 ° C

pH 7

Solución de fosfato diácido de potasio y fosfato ácido de sodio, ambos 0,0249 M:

- Secar en vidrio reloj aproximadamente 5 g de KH_2PO_4 y de Na_2HPO_4 en estufa a $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Enfriar a temperatura ambiente, en desecador, antes de pesar.

- Pesar $3.39 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de KH_2PO_4 y $3.53 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de Na_2HPO_4 . Disolver en agua destilada libre de CO_2 , y llevar a volumen en matraz aforado de 1000 ml. Homogeneizar.

Esta solución tiene la siguiente función de temperatura:

pH	Temperatura
6.90	15 ° C
6.88	20 ° C
6.86	25 ° C

pH 9

Solución 0.01 M de tetraborato disódico:

- Pesar $3.81 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$. Disolver en agua destilada libre de CO_2 , y llevar a volumen en matraz aforado de 1000 ml. Homogeneizar.

Esta solución tiene la siguiente función de temperatura:

pH	Temperatura
9.28	15 ° C
9.22	20 ° C
9.18	25 ° C

Nota: El tetraborato disódico puede perder agua de cristalización cuando es almacenado durante mucho tiempo

AJUSTE INTERNO DEL pHMETRO

- Trasvasar a un vaso de precipitado o vaso descartable una alícuota de la solución reguladora de pH 7.

- Medir su temperatura y ajustar el pHmetro a la misma.

- Sumergir el electrodo en la solución y proceder a la calibración del pHmetro en este punto, según lo indicado en el manual de instrucciones del equipo o la instrucción operativa correspondiente.

- Repetir la calibración con la solución reguladora de pH 4, si se espera que el pH de la muestra sea ácido, o bien con solución reguladora de pH 9 ó 10, si se esperara que el pH incógnita fuera alcalino.

PROCEDIMIENTO

- Trasvasar una alícuota de la muestra a un vaso de precipitado, o vaso descartable, previamente rotulado de manera de permitir la identificación de la misma.

Nota: Si la muestra contiene partículas en suspensión previamente se debe filtrar.

- Realizar la lectura del pH y registrar la información.

PRECAUCIONES

- Si las soluciones reguladoras o la muestra se encontraran en la heladera esperar a que éstas alcancen la temperatura ambiente antes de iniciar el ensayo.

- Al introducir el electrodo en la muestra/solución asegurarse que el puente salino (poro o junta) quede sumergido en la misma y que el bulbo del electrodo no toque el fondo del recipiente.

- Mantener el electrodo aproximadamente 2 minutos en la muestra antes de tomar la lectura de modo de permitir que ésta se estabilice.

- **Enjuagar** con agua destilada **y enjuagar** el electrodo (con papel absorbente), cuidando de no frotar el bulbo, entre muestras para evitar contaminación.

HIGIENE Y SEGURIDAD

- No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos mencionados en esta técnica, por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud y por ello la exposición a ellas debe reducirse al menor nivel posible.

- Este protocolo puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso, por ello es indispensable mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las hojas de seguridad que hagan específica mención respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas que aquí se utilizan. Esta información debe estar disponible para todo el personal involucrado en los análisis referidos e indefectiblemente debe ser consultada antes de usar los reactivos por primera vez.

- Para trabajar con los compuestos químicos mencionados en este método, deben usarse elementos de protección personal (EPP), tales como: guardapolvo, guantes de látex y lentes de seguridad.

MANEJO DE RESIDUOS

Con la aplicación de este protocolo no se generan residuos peligrosos.

BIBLIOGRAFÍA

- Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.

APHA – AWWA – WPCF.17º Ed.

- Mendham, J., Denney, R.C., Barnes, J.D., Thomas, M. Vogel. Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Sixth Edition. 2000. Prentice Hall.

- Norma IRAM 21312:1981

- Norma IRAM 21322:2006

10.1.2 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

DETERMINACION de CONDUCTIVIDAD ELECTRICA en SOLUCIONES ACUOSAS

Metodología: Conductimetría

PRINCIPIO

La conductividad eléctrica (CE) de una solución es la capacidad que la misma tiene para transportar una corriente eléctrica. Ésta depende de la presencia de iones y es directamente proporcional a la concentración total de los mismos, a su movilidad, número de oxidación y concentraciones relativas, y a la temperatura de la medición.

ALCANCE

Aplicable a todo tipo de muestras de agua de uso agropecuario, extractos acuosos de suelo y soluciones acuosas en general.

INSTRUMENTAL

- Balanza analítica con resolución de 0.0001 g
- Estufa capaz de alcanzar una temperatura de $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Desecador con agente desecante activo
- Matraces aforados de 500 y 1000 ml

- Vaso de precipitado o descartable de 50 a 100 ml de capacidad.
- Espátula
- Vidrio reloj
- Conductímetro con su correspondiente celda de medición

Nota: conservar la celda conductimétrica sumergida en agua destilada.

- Sonda de temperatura o termómetro con resolución de 1°C.

REACTIVOS

Agua destilada de pH 5 a 7 y CE menor de 0.005 mS/cm (Grado 3, Norma IRAM 21322:2006).

Cloruro de potasio (KCl) p.a.

Soluciones de calibración

- Secar en vidrio reloj aproximadamente 10 g de KCl en estufa a 110°C ± 5°C durante 2 horas. Enfriar a temperatura ambiente, en desecador, antes de pesar.
- Pesar en un vaso de precipitado con una exactitud de ±0,0001g la cantidad de KCl indicada en la siguiente tabla para cada una de las soluciones de calibración.
- Disolver el KCl con agua destilada, trasvasar cuantitativamente al matraz aforado correspondiente y llevar a volumen. Homogeneizar.

KCl (mol/l)	KCl (g)	Matraz (ml)	Conductividad Eléctrica (mS/cm)					
			20°C	21°C	22°C	23°C	24°C	25°C
0.01	0.7455	1000	1.278	1.305	1.332	1.359	1.386	1.413
0.02	1.4911	1000	2.491	2.547	2.602	2.657	2.713	2.768
0.1	3.7277	500	11.67	11.91	12.15	12.39	12.64	12.88

AJUSTE INTERNO DEL CONDUCTÍMETRO

- Trasvasar a un vaso de precipitado o vaso descartable una alícuota de la solución de calibración de CE más cercana a la de las muestras que se van a medir.

- Medir su temperatura y ajustar el conductímetro a la misma.

Nota:

- En conductímetros con ajuste de temperatura (sonda ATC), éste permite llevar al instrumento a las condiciones de lectura de la solución de calibración normales (a 20°C). Por ello si se trabajara, por ejemplo, con una solución de 0,01 mol/L la lectura de la CE se deberá forzar a 1.278 mS/cm

- En conductímetros sin ajuste de temperatura se deberá ajustar el instrumento en base a la temperatura a la que se encuentra la solución. Así, si se estuviera trabajando, por ejemplo, con una solución de 0,01 mol/l y a 23°C se forzaría la lectura a 1.359 mS/cm

- Sumergir la celda de conductividad en la solución de calibración y proceder al ajuste del conductímetro, según lo indicado en el manual de instrucciones del equipo o la instrucción operativa correspondiente.

PROCEDIMIENTO

- Trasvasar una alícuota de la muestra a un vaso de precipitado, o vaso descartable, previamente rotulado de manera que permita la identificación de la misma.

- Sumergir por completo los electrodos de la celda de medición en la muestra. Anotar la lectura de la conductividad eléctrica una vez estabilizada la misma.

Notas:

1- *La misma alícuota se puede utilizar para medir pH*

2- *La unidad mS/cm es equivalente al dS/m*

PRECAUCIONES

- Si la muestra o las soluciones de calibración se encontraran en la heladera esperar a que éstas alcancen la temperatura ambiente antes de iniciar el ensayo.

- Mantener la celda conductimétrica aproximadamente 2 minutos en la muestra antes de tomar la lectura para permitir que ésta se estabilice.

- **Enjuagar** con agua destilada **y enjuagar** (con papel absorbente) la celda conductimétrica entre muestras para evitar contaminación.

HIGIENE Y SEGURIDAD

-Este protocolo puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso, por ello es indispensable mantener un ambiente de trabajo seguro y utilizar elementos de protección personal (EPP), tales como: guardapolvo y guantes de látex.

MANEJO DE RESIDUOS

Con la aplicación de este protocolo no se generan residuos peligrosos.

BIBLIOGRAFÍA

- Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.

APHA – AWWA – WPCF.17º Ed.

- Mendham, J., Denney, R.C., Barnes, J.D., Thomas, M. Vogel. Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Sixth Edition. 2000. Prentice Hall.

- Norma IRAM 21312:1981

- Norma IRAM 21322:2006

10.1.3 SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES

DETERMINACION de RESIDUO SECO en SOLUCIONES ACUOSAS

Metodología: Evaporación

PRINCIPIO

El residuo seco obtenido por evaporación a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ de una solución acuosa representa aproximadamente la cantidad total de sólidos presentes en la solución (sales solubles y sólidos en suspensión, si los tuviera). Si se deseara cuantificar únicamente las sales y la muestra presentara sólidos en suspensión, ésta previamente se deberá filtrar.

ALCANCE

Aplicable a todo tipo de muestras de agua de uso agropecuario, extractos acuosos de suelo y soluciones acuosas en general.

INSTRUMENTAL

- Balanza analítica con resolución de 0.0001 g
- Estufa capaz de alcanzar una temperatura de $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Desecador con agente desecante activo
- Pipeta de doble aforo de 50 o 100 ml
- Vaso de precipitado 200 o 250 ml de capacidad.
- Pinzas

REACTIVOS

No aplica

PROCEDIMIENTO

- Colocar el vaso de precipitados en una estufa regulada a $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 2 hs.
- Retirar con pinzas y dejar en un desecador hasta que alcance la temperatura ambiente
- Pesar con exactitud de $\pm 0.0001\text{ g}$. Anotar el valor (t)
- Trasvasar una alícuota de la muestra de 100 ml al vaso de precipitado y llevar a estufa a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ hasta **sequedad**. Mantener en esa condición durante 2 hs.
- Retirar con pinzas y dejar en un desecador hasta que alcance la temperatura ambiente
- Pesar con exactitud de $\pm 0.0001\text{ g}$. Anotar el valor (t + R)

Notas:

- 1- *El volumen de la alícuota depende de la Conductividad Eléctrica de la muestra.
Para muestras con CE mayor a 3 mS/cm medir 50 ml.*
- 2- *La unidad mS/cm es equivalente al dS/m*

CÁLCULO

$$R \text{ (mg/l)} = \frac{(t + R) - t}{V} \times 1000$$

V

R residuo seco a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ expresado en mg/l

t tara del vaso de precipitado en mg

V volumen de la alícuota de muestra en ml

HIGIENE Y SEGURIDAD

- No tomar el vaso de precipitado con las manos, ya que se encuentra a altas temperaturas, utilizar pinzas adecuadas

- Este protocolo puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso, por ello es indispensable mantener un ambiente de trabajo seguro y usar elementos de protección personal (EPP), tales como: guardapolvo y guantes de látex.

MANEJO DE RESIDUOS

Con la aplicación de este protocolo no se generan residuos peligrosos

BIBLIOGRAFÍA

- Norma IRAM 21312:1981

- Norma IRAM 21322:2006

10.1.4 MAGNESIO

DETERMINACIÓN de CALCIO y MAGNESIO en SOLUCIONES ACUOSAS

Metodología: Complexometría

PRINCIPIO

Los iones calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) presentes en el agua se unen a sustancias utilizadas como indicadores. Al realizarse la titulación con EDTA los cationes van pasando gradualmente del complejo colorante de los indicadores al complejo EDTA (más estable), provocando el viraje de color de la solución de rojo vinoso a azul claro. La reacción es prácticamente instantánea a temperatura ambiente.

Para cuantificar ambos cationes se valora Ca^{2+} y Mg^{2+} juntos (con indicador negro de Eriocromo T) y paralelamente Ca^{2+} solo (con HHSNN - calcón - o murexida). La cuantificación del Mg^{2+} se hace por diferencia entre ambos.

Para cuantificar $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ se agrega una solución buffer, de manera de regular el pH de la solución (alrededor de pH 10). Esto permite a ambos cationes reaccionar con el indicador (Negro de Eriocromo T), con el cual forman compuestos poco estables. Luego, durante la titulación, desde allí pasan gradualmente al complejo que forman con el EDTA (más estable).

Para cuantificar el Ca^{2+} solo, se realiza la alcalinización fuerte del medio (alrededor de pH 12), lo que produce la precipitación selectiva del Mg^{2+} (como $\text{Mg}(\text{OH})_2$) y permite al Ca^{2+} reaccionar con el colorante ácido que se utiliza como indicador (calcón o murexida).

ALCANCE

Aplicable a todo tipo de muestras de agua de uso agropecuario, extractos acuosos de suelo y soluciones acuosas en general.

INSTRUMENTAL

- Balanza analítica con resolución al 0.0001g
- Estufa capaz de alcanzar una temperatura de $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Desecador con agente desecante activo
- Espátula
- Vidrios reloj
- Pipeta automática o pipetas de doble aforo
- Bureta

- Matraz aforado de 1000 ml
- Erlenmeyer, vaso de precipitado o descartable

REACTIVOS

Agua destilada de pH 5 a 7 y CE menor de 0.005 mS/cm (Grado 3, Norma IRAM 21322:2006).

Cloruro de amonio p.a. (NH₄Cl)

Amoníaco concentrado p.a. (NH_{3(c)})

Buffer para Ca²⁺ + Mg²⁺: Disolver 67 g de NH₄Cl en aproximadamente 200 ml de agua destilada en un vaso de precipitado. Añadir 570 ml de NH_{3(c)}. Llevar a 1000 ml, mezclando bien.

Hidróxido de sodio p.a. (NaOH)

Buffer para Ca²⁺: Solución de NaOH 1N: Pesar 40 g de NaOH en lentejas en un vaso de precipitado. Disolver, incorporando en pequeñas porciones, aproximadamente 600 ml de agua destilada, agitando continuamente con varilla de vidrio. Cuando todo el NaOH se ha disuelto, dejar enfriar la solución, y trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml. Llevar a volumen con agua destilada.

***Nota:** La disolución del NaOH es una reacción exotérmica, por lo que durante la misma debe refrigerarse convenientemente el vaso de precipitado.*

Cloruro de magnesio p.a. (MgCl₂)

EDTA (Ácido etilen-diamino tetraacético)

Solución de EDTA 0.01 N: Disolver en agua destilada 2g de EDTA y 50 mg de $MgCl_2$. Trasvasar cuantitativamente en un matraz aforado de 1000 ml y llevar a volumen. Esta solución debe titularse.

Nota: Alternativamente puede utilizarse la sal sódica del EDTA, y en este caso no es necesario el agregado de $MgCl_2$ p.a.

Carbonato de calcio p.a ($CaCO_3$): Secar sobre un vidrio reloj aproximadamente 2 g de $CaCO_3$ a $110^\circ C \pm 5^\circ C$ durante 2 horas. Enfriar a temperatura ambiente, en desecador, antes de pesar.

Ácido clorhídrico concentrado p.a. ($HCl_{(c)}$)

Solución patrón de Ca^{2+} 0.01N: Pesar 0,5004g $\pm 0,0001g$ de $CaCO_3$ p.a. seco y disolver en aproximadamente 200 ml de agua destilada. Añadir, gota a gota, $HCl_{(c)}$ p.a. hasta total disolución del carbonato. Calentar para eliminar el dióxido de carbono (CO_2) generado, enfriar y trasvasar cuantitativamente a un matraz de 1000 ml. Llevar a volumen con agua destilada.

Sulfato de potasio anhidro p.a. (K_2SO_4)

Secar sobre un vidrio reloj aproximadamente 50 g de K_2SO_4 anhidro p.a. a $110^\circ C \pm 5^\circ C$ durante 2 horas. Enfriar a temperatura ambiente, en desecador, antes de pesar.

Negro de Eriocromo T

Indicador para $Ca^{2+} + Mg^{2+}$: disolver 1 g de Negro de Eriocromo T en 80 ml de trietanolamina. Trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml y llevar a volumen con agua destilada. Envasar para su conservación en frasco color caramelo. Su viraje es del color rojo vinoso al azul claro.

Nota: Alternativamente este indicador puede usarse sólido. Para ello pesar 50 g de K_2SO_4 anhidro p.a. seco y 0,1 g de Negro de Eriocromo T. Colocar en un mortero de porcelana y porfirizar hasta obtener una mezcla fina y homogénea. Envasar en frasco color caramelo al abrigo de la luz. Su viraje es igual al del indicador en solución.

HHSNN (ácido 2 hidroxilo, 1 – 2hidroxilo 4sulfo - 1naftil azo – 3 naftoico) o

Calcón

Indicador para Ca^{2+} : Pesar 10 g de K_2SO_4 anhidro p.a. seco e incorporarle 0.10 g de HHSNN. Colocar todo en un mortero de porcelana y porfirizar hasta obtener una mezcla homogénea y fina. Envasar en frasco color caramelo al abrigo de la luz. Su viraje es del color rojo vinoso al azul claro

Murexida (purpurato de amonio):

Mezclar perfectamente, porfirizando en mortero de porcelana, 0,5 g de murexida con 100g de K_2SO_4 anhidro p.a. seco o NaCl p.a.. Su viraje es del color fucsia al violeta.

TITULACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE EDTA:

- Medir con pipeta automática o de doble aforo 5 ml de la solución patrón de Ca^{2+} 0.01N y transferir a un erlenmeyer o vaso descartable.

- Agregar 2 ml de solución buffer para Ca^{2+} y aproximadamente 100 mg (una punta de espátula) ó 1 gota de indicador para Ca^{2+} (Calcón o Murexida). La solución adquiere un color rojo vinoso o fucsia, según sea el indicador utilizado.

- Simultáneamente, realizar un ensayo en blanco.

- Dejar caer desde la bureta la solución de EDTA a valorar hasta que una gota haga virar el indicador del color rojo vinoso al azul claro o del fucsia al violeta, según sea el indicador utilizado.

El color del punto final obtenido en la titulación del blanco deberá tomarse como criterio para la titulación del patrón de Ca^{2+} , y el volumen gastado deberá restarse del volumen gastado en la titulación de este último.

- Calcular la normalidad del EDTA aplicando la siguiente fórmula:

$$N_{\text{EDTA}} = \frac{V_{\text{Ca}} \times 0.01 \text{ N}}{V_{\text{EDTA}} - b}$$

V_{Ca} volumen de la solución patrón de Ca 0.01N en ml

V_{EDTA} volumen de la solución de EDTA gastado en la titulación del patrón de Ca^{2+} en ml

b volumen de la solución de EDTA gastado en la titulación del blanco en ml

PROCEDIMIENTO

Titulación de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$:

- Medir con pipeta automática o de doble aforo una alícuota de 10 a 25 ml de muestra y transferir a un erlenmeyer o un vaso descartable.
- Agregar un volumen de buffer para $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ equivalente al 40% de la alícuota y aproximadamente 100 mg (una punta de espátula) ó 1 gota del indicador para $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (Negro de Eriocromo T). La solución adquiere un color rojo vinoso.

- Simultáneamente realizar un ensayo en blanco.
- Titular con solución de EDTA valorada, hasta que una gota haga virar el indicador del color rojo vinoso al azul claro.

Titulación de Ca²⁺:

- Medir con pipeta automática o de doble aforo una alícuota de 10 a 25 ml (igual volumen que el empleado para Ca²⁺ y Mg²⁺ juntos) de muestra y transferir a un erlenmeyer o un vaso descartable.
- Agregar un volumen de NaOH 1N (buffer para Ca²⁺) equivalente al 40% de la alícuota y aproximadamente 100 mg (una punta de espátula) de indicador para Ca²⁺ (HHSNN-calcón- o murexida). La solución adquiere un color rojo vinoso o fucsia, según el indicador utilizado.
- Simultáneamente realizar un ensayo en blanco.
- Titular con solución de EDTA valorada, hasta que una gota haga virar el indicador del color rojo vinoso al azul claro o del fucsia al violeta, según sea el indicador utilizado.

CÁLCULO

Calcular los miliequivalentes de Ca²⁺ por litro de agua utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ (meq/l)} = \frac{(B - b') \times N_{\text{EDTA}} \times 1000}{V}$$

Calcular los miliequivalentes de Mg²⁺ por litro de agua utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Mg}^{2+} \text{ (meq/l)} = \frac{[(A - b) - (B - b')] \times N_{\text{EDTA}} \times 1000}{V}$$

A	volumen de la solución de EDTA gastado para titular $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ en ml
B	volumen de la solución de EDTA gastado para titular Ca^{2+} en ml
b	volumen de la solución de EDTA gastado para el ensayo en blanco para $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ en ml
b'	volumen de la solución de EDTA gastado para el ensayo en blanco para Ca^{2+} en ml
V	volumen de la alícuota de muestra en ml
1000	Factor para transformar ml en l
N_{EDTA}	Normalidad de la solución de EDTA en meq/ml

Notas:

- 1- La unidad meq equivale al mmol_c (milimol carga)
- 2- Para expresar el resultado de Ca^{2+} en mg/l multiplicar el resultado en meq/l por 20,04 (peso equivalente del Ca^{2+}).

$$\text{Ca}^{2+} (\text{mg/l}) = \text{Ca}^{2+} (\text{meq/l}) \times 20,04 (\text{mg/meq})$$

- 3- Para expresar el resultado de Mg^{2+} en mg/l multiplicar el resultado en meq/l por 12,15 (peso equivalente del Mg^{2+})

$$\text{Mg}^{2+} (\text{mg/l}) = \text{Mg}^{2+} (\text{meq/l}) \times 12,15 (\text{mg/meq})$$

PRECAUCIONES

Si las soluciones o la muestra se encontraran en la heladera esperar a que éstas alcancen la temperatura ambiente antes de iniciar el ensayo.

HIGIENE Y SEGURIDAD

- No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos mencionados en esta técnica, por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud y por ello la exposición a ellas debe reducirse al menor nivel posible.

- Este protocolo puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso, por ello es indispensable mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las hojas de seguridad que hagan específica mención respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas que aquí se utilizan. Esta información debe estar disponible para todo el personal involucrado en los análisis referidos e indefectiblemente debe ser consultada antes de usar los reactivos por primera vez.

- Para trabajar con los compuestos químicos mencionados en este método, deben usarse elementos de protección personal (EPP), tales como: guardapolvo, guantes de látex y lentes de seguridad.

- La preparación de los reactivos usados en este método debe efectuarse bajo campana de extracción de gases, dado que cuando se diluyen, ácidos y bases fuertes, debe evitarse el contacto con la piel y vías respiratorias.

MANEJO DE RESIDUOS

Los residuos ácidos o alcalinos se deben neutralizar antes de ser desechados.

BIBLIOGRAFÍA

- Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.

APHA – AWWA – WPCF.17º Ed.

- Mendham, J., Denney, R.C., Barnes, J.D., Thomas, M. Vogel. Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Sixth Edition. 2000. Prentice Hall.

- Norma IRAM 21312:1981

- Norma IRAM 21322:2006

10.1.5 CLORUROS

DETERMINACIÓN de CLORURO en SOLUCIONES ACUOSAS

Metodología: Argentimetría

PRINCIPIO

En una solución neutra o ligeramente alcalina, el ión cloruro (Cl^-) presente, reacciona con el ión plata (Ag^+) para formar un precipitado blanco de cloruro de plata. Un exceso de plata agregado, en presencia de cromato de potasio da origen a un precipitado de cromato de plata, que en solución se percibe por su tonalidad anaranjado rojiza, indicando el punto final de la titulación.

ALCANCE

Aplicable a todo tipo de muestras de agua de uso agropecuario, extractos acuosos de suelo y soluciones acuosas en general.

INSTRUMENTAL

- Balanza analítica con resolución de 0.0001g
- Estufa capaz de alcanzar una temperatura de $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$
- Desecador con agente desecante activo
- Vidrio reloj

- Pipeta automática o de doble aforo
- Matraces aforados (de 100, 250 y 1000 ml)
- Frasco gotero
- Espátula
- Erlenmeyer, vaso de precipitado o descartable (Aprox. 75 ml de capacidad)
- Bureta de 10 ml con apreciación 0.02 ml

REACTIVOS

Agua destilada de pH 5 a 7 y CE menor de 0.005 mS/cm (Grado 3, Norma IRAM 21322:2006).

Nitrato de plata (AgNO_3) p.a.

Solución de nitrato de plata (AgNO_3) aproximadamente 0.01 N: Pesar 1.7 g \pm 0.05 g de AgNO_3 p.a. Disolver en agua destilada, trasvasar cuantitativamente y llevar a volumen en matraz de 1000 ml. Trasvasar, para su conservación, a un frasco color caramelo y mantener en la oscuridad para evitar la descomposición del AgNO_3 por acción de la luz. Valorar con solución patrón de KCl.

Cloruro de potasio (KCl) p. a.

Secar sobre un vidrio reloj aproximadamente 2 g de KCl p.a. a $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Enfriar a temperatura ambiente, en desecador, antes de pesar.

Solución patrón de KCl 0.01 N Pesar 0.3728 g \pm 0,0001g de KCl y disolver en agua destilada, trasvasar cuantitativamente y llevar a volumen en matraz de 1000 ml. Homogeneizar

Cromato de potasio (K_2CrO_4) p.a.

Solución indicadora de cromato de potasio (K_2CrO_4) al 1% p/v: Pesar

0,1 g de K_2CrO_4 p.a. Disolver en 100 ml de agua destilada.

Carbonato de calcio p.a.

VALORACIÓN de la SOLUCIÓN de $AgNO_3$ (según Norma IRAM 21312:1981)

- Medir con pipeta automática o de doble aforo 10 ml de solución patrón de KCl 0,01 N, en sendos erlenmeyers o vasos descartables.

- Agregar con pipeta 0,5 ml de solución indicadora de K_2CrO_4 al 1% p/v y aproximadamente 100 mg (una punta de espátula) de carbonato de calcio p.a.

- Simultáneamente realizar un ensayo en blanco, sin el agregado de KCl.

- Titular con la solución de $AgNO_3$ aproximadamente 0.01 N hasta que una gota provoque el viraje del color de la suspensión de amarillo al color anaranjado rojizo

- Calcular la concentración (N) de la solución de la siguiente forma:

$$N_{AgNO_3} = \frac{m}{(V_m - b) \times 74,54}$$

m masa de KCl en mg

V_m volumen de $AgNO_3$ consumido en la titulación de la masa de KCl en ml

b volumen de $AgNO_3$ consumido en la titulación del blanco en ml

74.54 masa del meq de KCl expresado en mg

PROCEDIMIENTO

- Medir con pipeta automática o de doble aforo una alícuota de muestra, en función de la conductividad eléctrica, según la siguiente tabla:

CE (mS/cm)	Alícuota (ml)
0-1	10
1-5	5
>5	1

Nota: La unidad mS/cm es equivalente al dS/m

- Transferir a un erlenmeyer o vaso descartable.
- Añadir con pipeta 0,5 ml de solución indicadora de K₂CrO₄ al 1% p/v y aproximadamente 100 mg (una punta de espátula) de carbonato de calcio p.a.
- Simultáneamente realizar un ensayo en blanco.
- Titular con la solución de AgNO₃ valorada hasta que una gota provoque el viraje del indicador al color anaranjado rojizo.

CÁLCULO

$$\text{Cl}^- (\text{meq/l}) = \frac{(A - b) \times N \times 1000}{V}$$

V

A volumen consumido para la valoración de la muestra en ml

b volumen consumido para la valoración del blanco en ml

N Normalidad del AgNO₃

V volumen de la alícuota de la muestra en ml

1000 Factor para transformar ml en l.

Notas:

4- La unidad meq equivale al mmol_c (milimol carga)

5- Para expresar el resultado de Cf en mg/l multiplicar el resultado en meq/l por 35,45 (peso equivalente del Cf)

$$Cf \text{ (mg/l)} = Cf \text{ (meq/l)} \times 35,45 \text{ (mg/meq)}$$

PRECAUCIONES

Si las soluciones o la muestra se encontraran en la heladera esperar a que éstas alcancen la temperatura ambiente antes de iniciar el ensayo.

HIGIENE Y SEGURIDAD

- No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos mencionados en esta técnica, por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud y por ello la exposición a ellas debe reducirse al menor nivel posible.

- Este protocolo puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso, por ello es indispensable mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las hojas de seguridad que hagan específica mención respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas que aquí se utilizan. Esta información debe estar disponible para todo el personal involucrado en los análisis referidos e indefectiblemente debe ser consultada antes de utilizar los reactivos por primera vez.

- Cuando se trabaje con cualquiera de los compuestos químicos descritos en este método, deben usarse elementos de protección personal (EPP), tales como: guardapolvo, guantes de látex y lentes de seguridad.

- Tanto el Cromato de potasio (K₂CrO₄) (el cual presenta en su composición Cr en estado de oxidación +6, cancerígeno), como el AgNO₃, son

considerados peligrosos, por lo que se debe prestar especial atención durante su uso, evitando el contacto con la piel y las vías respiratorias. Por ello es aconsejable que durante su manipulación también se emplee máscara respiratoria.

MANEJO DE RESIDUOS

- Los residuos conteniendo K_2CrO_4 deben tratarse para llevar el Cr del estado de oxidación +6 a +3 (ver protocolo de gestión de residuos).

- Los residuos de $AgNO_3$ también son considerados peligrosos, por lo que debe evitarse su liberación al medioambiente.

Los respectivos envases deben tratarse para su desecho de igual manera que los residuos.

BIBLIOGRAFÍA

- Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.
APHA – AWWA – WPCF. 17º Ed.

- Mendham, J., Denney, R.C., Barnes, J.D., Thomas, M. Vogel. Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Sixth Edition. 2000. Prentice Hall.

- Norma IRAM 21312:1981

- Norma IRAM 21322:2006

10.1.6 SULFATOS

DETERMINACIÓN de SULFATO en SOLUCIONES ACUOSAS.

Metodología: Turbidimetría

PRINCIPIO

El ión sulfato (SO_4^{2-}) precipita, en medio ácido, al reaccionar con $BaCl_2$,

formando cristales de sulfato de bario (BaSO_4) de tamaño uniforme. El grado de turbidez producida se mide a través de la absorbancia con un espectrofotómetro y se determina la concentración de SO_4^{2-} por comparación de la lectura con una curva patrón.

ALCANCE

Aplicable a todo tipo de muestras de agua de uso agropecuario, extractos acuosos de suelo y soluciones acuosas en general.

El método turbidimétrico es aplicable a un rango de 5 a 120 mg de $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ y la concentración mínima detectable es de aproximadamente 1 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$.

INSTRUMENTAL

- Estufa regulada a $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$
- Matraces aforados de 100 y 500 ml.
- Desecador con agente desecante activo
- Vidrio reloj
- Vasos de precipitados
- Pipeta automática o de doble aforo de distintos volúmenes, necesarias para preparar las soluciones de la curva de calibración.
- Tubos de ensayo de diámetro constante
- Espectrofotómetro con capacidad para trabajar a 420 nm.
- Agitador de tubos vórtex: La velocidad exacta de agitación no es crítica, pero debe mantenerse constante para cada serie de muestras y patrones.

REACTIVOS

Agua destilada de pH 5 a 7 y CE menor de 0.005 mS/cm (Grado 3, Norma IRAM 21322:2006).

Cloruro de bario (BaCl_2) p.a de malla 20-30 mesh

Solución de BaCl_2 10 %: Disolver 10 g de cloruro de bario y llevar a 100 ml en matraz aforado - Opcional el uso de los cristales

Glicerina (glicerol) p.a.

Ácido clorhídrico ($\text{HCl}_{(c)}$) p.a.

Cloruro de sodio (NaCl) p.a.

Alcohol etílico 96%

Solución estabilizadora

- Disolver 75g de NaCl en 350 ml de agua destilada y adicionar 100 ml de alcohol etílico 96%, 30 ml de $\text{HCl}_{(c)}$ y 50 ml de glicerina. Homogeneizar. Revisar puede haber otra opción

Soluciones de referencia de sulfato (SO_4^{2-})

Sulfato de potasio (K_2SO_4) p.a.

Solución de 1000 mg/l de SO_4^{2-} (37.79 meq/l)

- Secar sobre un vidrio reloj aproximadamente 10 g de K_2SO_4 p.a. a $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Enfriar a temperatura ambiente, en desecador, antes de pesar.

- Pesar 1.8141g $\pm 0,0001\text{g}$ de K_2SO_4 p.a. seco, colocar en un vaso de precipitado y disolver en suficiente cantidad de agua destilada.

- Trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 500 ml, llevar a volumen con agua destilada y homogeneizar.

Soluciones de Calibración

En función de la concentración estimada de sulfatos en la muestra preparar las soluciones de calibración necesarias transfiriendo, con pipeta de doble aforo, los volúmenes indicados en la siguiente tabla a matraces aforados de 100 ml, llevar a volumen con agua destilada y homogeneizar.

Solución madre de 1000 mg/l de SO_4^{2-} (ml)	Volumen final (ml)	SO_4^{2-} en solución (meq/l)	SO_4^{2-} en solución (mg/l)
0	100	0,000	0
0,5	100	0,104	5
1	100	0,208	10
2	100	0,416	20
3	100	0,624	30
4	100	0,832	40
5	100	1,040	50
7	100	1,456	70
9	100	1,872	90

Notas:

La unidad meq equivale al mmol_c (milimol carga)

Para expresar el resultado de SO_4^{2-} en mg/l se multiplica el resultado en meq/l por 48.03 (peso equivalente del SO_4^{2-}).

$$\text{SO}_4^{2-} (\text{mg/l}) = \text{SO}_4^{2-} (\text{meq/l}) \times 48.03 (\text{mg/meq})$$

PROCEDIMIENTO

Curva de calibración

- Llevar el espectrofotómetro a 420 nm y calibrar el 0 con agua destilada.
- Pipetear 5 ml de las distintas soluciones de calibración, preparadas según la tabla
- Adicionar 1 ml de la solución estabilizadora

- Debido a que la turbidez máxima generalmente se presenta alrededor de los 2 minutos de incorporado el BaCl_2 , y que éstas permanecen constantes durante 3 a 5 minutos, se recomienda desarrollar la turbidimetría siguiendo el procedimiento indicado a continuación, en tandas que permitan cumplir con estos tiempos:

- a. Adicionar 1 ml de una solución de BaCl_2 al 10%
- b. Agitar en agitador de tubos vortex
- c. Leer la absorbancia en el espectrofotómetro a 420 nm, asegurándose que hayan transcurrido por lo menos 2 minutos desde a.

- Comprobar la linealidad de la curva

Muestras

- Verificar la turbidez inicial de la muestra contrastándola con la curva. En caso de verificarse absorbancia superior a la mitad de la del estándar más pequeño de la curva se deberá tratar con carbón activado libre de sulfato. En este caso se deberá realizar una nueva curva, para esta muestra, con el agregado de carbón activado libre de sulfato.

- Medir con pipeta automática o de doble aforo 5 ml de la muestra (o bien de la muestra filtrada, si hubiese presentado turbidez inicialmente), y colocar en tubo de ensayo.

- Adicionar 1 ml de la solución estabilizadora

- Desarrollar el procedimiento indicado para la curva de calibración desde el punto a al c

- Controlar que se mantiene la linealidad de la curva de calibración, incluyendo un patrón en paralelo en cada tanda de muestras.

Nota: Soluciones con concentraciones superiores a 120 mg SO₄²⁻/l son inestables, por lo tanto si la lectura de la muestra supera el patrón de mayor concentración deberá diluirse convenientemente.

CÁLCULO

Graficar una curva analítica con las concentraciones de sulfato (mg/l) de la serie de soluciones de calibración en el eje de la abscisa y la absorbancia en el eje de la ordenada. Se obtiene la ecuación de regresión de mejor ajuste.

Calcular la concentración de sulfato en la muestra por resolución de la ecuación de regresión.

LIMPIEZA DEL MATERIAL.

Para eliminar depósitos de sulfato de bario lavar el material de vidrio con agua corriente y posteriormente sumergirlo en una solución de ácido clorhídrico 1:3, dejándolo de un día para el otro. Finalmente, enjuagar 3 veces con agua de canilla y 3 veces con agua destilada.

PRECAUCIONES

Si las soluciones o la muestra se encontraran en la heladera esperar a que éstas alcancen la temperatura ambiente antes de iniciar el ensayo.

Nota: Las variaciones en la temperatura generan diferencias en la turbidez desarrollada, sin embargo una variación de hasta 10°C no produce errores apreciables, por lo que utilizando las soluciones a temperatura ambiente se evita este error.

HIGIENE Y SEGURIDAD

- No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos mencionados en esta técnica, por lo que cada sustancia química debe tratarse como

peligro potencial a la salud y por ello la exposición a ellas debe reducirse al menor nivel posible.

- Este protocolo puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso, por ello es indispensable mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las hojas de seguridad que hagan específica mención respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas que aquí se utilizan. Esta información debe estar disponible para todo el personal involucrado en los análisis referidos e indefectiblemente debe ser consultada antes de utilizar los reactivos por primera vez.

- Cuando se trabaje con cualquiera de los compuestos químicos descritos en este método, deben usarse elementos de protección personal (EPP), tales como: guardapolvo, guantes de látex y lentes de seguridad, y específicamente para la manipulación y tamizado del BaCl_2 debe emplearse, además, máscara respiratoria.

- La preparación de la solución estabilizadora debe efectuarse bajo campana de extracción de gases, dado que cuando se diluyen ácidos fuertes, debe evitarse el contacto con la piel y vías respiratorias.

MANEJO DE RESIDUOS

Los residuos ácidos se deben neutralizar antes de ser desechados.

BIBLIOGRAFÍA

- Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.
APHA – AWWA – WPCF.17º Ed.

- Mendham, J., Denney, R.C., Barnes, J.D., Thomas, M. Vogel. Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Sixth Edition. 2000. Prentice Hall.

- Norma IRAM 21312:1981

10.1.7 ARSENICO Y VANADIO

La cuantificación de los elementos minoritarios, se llevó a cabo mediante la técnica de ICP-OES (inductively coupled plasma – optic emission spectroscopy). El equipo utilizado fue un espectrómetro PERKIN ELMER Optima 2000 DV, el cual es un plasma secuencial con generador de Radio Frecuencia de estado sólido y detector múltiple CCD. El equipo tiene la posibilidad de realizar la observación tanto de manera axial como radial y está equipado con un AutoSampler con capacidad para 106 muestras. Cuenta además con un generador de hidruros para la cuantificación de los metaloides que forman hidruros volátiles, y para Hg en niveles inferiores al límite de detección de la forma de nebulización comúnmente utilizada en ICP (nebulización neumática).

Para la mayoría de los elementos analizados, la configuración del equipo utilizada fue la nebulización neumática, sin embargo, para las muestras con tenores de As muy bajos (< 50 ug/l) se utilizó la generación de hidruros como método de introducir la muestra en el plasma para aumentar la sensibilidad.

La cuantificación de los elementos traza se llevó a cabo en muestras cuyo origen era agua subterránea o pozo calzado, empleando las técnicas de análisis particulares establecidas por Pérez Carrera (2006).

Consideraciones generales aplicables a las configuraciones

utilizadas:

La longitud de onda utilizada para la cuantificación de los elementos analizados fue elegida en base a las recomendaciones de la US-EPA (200.7) y por la experiencia recogida durante las etapas de desarrollo analítico (Tabla 19).

Tabla 19: Longitud de onda utilizada en la cuantificación de los elementos analizados

Analito	Longitud de onda (nm)
As	188,979 y 193,696
V	292,402

La integración de los picos de emisión se llevó a cabo utilizando el algoritmo conocido como MSF (Multicomponent Spectral Fitting) provisto en el software del equipo, lo que mejora sensiblemente el límite de detección (Nölte, 1999).

Para la calibración del equipo, se utilizaron materiales de referencia con certificado de trazabilidad de Perkin Elmer, Atomic Spectroscopy Standard N° N9300281.

Además, se utilizaron materiales de referencia certificados (CRM) para la verificación de la calibración y para la validación del método analítico; se emplearon los CRM's: TM 24.2, TM 26.2, TMDA 51.2, TMDA 52.2 y TMDA 54.3 del National Water Research Institute of Canadá (NWRI).

Algunas muestras que presentaron matrices complejas, en especial por una elevada concentración salina. Estas matrices complejas originan interferencias de matriz en las técnicas de espectroscopia atómica. Para minimizar este tipo de interferencia se eligieron en todos los casos condiciones de plasma robustas, que están asociadas con potencias de RF elevadas y flujos de nebulización de muestra bajos (Dennaud y Howes, 2001).

Para correlacionar la intensidad de emisión con la concentración se utilizó el algoritmo conocido como Weighted Least Squares (WLS). (Garden y Mitchell, 1980; Draper y Smith, 1981).

Como puede observarse en las ecuaciones 1 y 2, el método de cuadrados mínimos o WLS consiste en minimizar la suma de residuos al cuadrado, ponderado por un factor o peso inversamente proporcional a la variancia.

$$S = \sum_{i=1}^q w_i \cdot (x_i - \hat{b} - \hat{a} \cdot x_i)^2 = \sum_{i=1}^q w_i \cdot R_i^2 \quad (1)$$

$$w_i = \frac{1}{s_i^2} \quad (2)$$

Donde \hat{a} y \hat{b} son los estimadores de la pendiente y de la intersección respectivamente, q es el número total de soluciones de calibración y s_i es la desviación estándar del punto i. Estos estimadores asignan más importancia a los puntos de calibración con menor variancia. En el caso de ICP, estos puntos son los de menor intensidad, así es que aplicando este algoritmo se mejora el ajuste en la zona de la curva correspondiente a las concentraciones más bajas. Este tipo de tratamiento resulta necesario en el análisis de muestras con niveles de analitos cercanos al límite de detección instrumental, como es el caso de las determinaciones de elementos traza en aguas naturales.

Al aplicar el método WLS, se obtienen los siguientes estimadores de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente:

$$\hat{a} = \frac{\sum_{i=1}^q w_i (x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^q w_i (x_i - \bar{X})^2}$$

$$\hat{b} = \bar{Y} - \hat{a} \cdot \bar{X}$$

Con

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^q w_i \cdot X_i}{\sum_{i=1}^m w_i}, \quad \bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^q w_i \cdot Y_i}{\sum_{i=1}^m w_i}$$

Donde q es el número puntos de calibración.

Las incertidumbres en las concentraciones de calcularon según Clayton *et al.*, 1987:

$$s_{X_{inc}} = \frac{S_{yx}}{\hat{a}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(X_{inc} - \bar{X})^2}{Q_{xx}}}$$

Donde n es el número de replicados, m es el número total de puntos de calibración ($m = n \cdot q$), X_{inc} es la concentración incógnita hallada y \hat{a} es la pendiente de la recta de calibración.

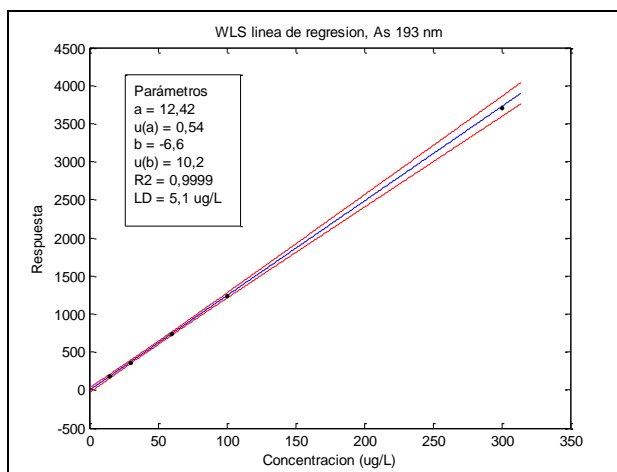
$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^q w_i (X_i - \bar{X})^2, \quad S_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q w_i (Y_i - \hat{Y})^2}{q-2}}$$

Además, utilizando WLS, los límites de detección se calculan como:

$$S_0 = \frac{S_{yx}}{\hat{a}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{X}^2}{Q_{xx}}}$$

En la Figura 22 se muestra un ejemplo de curva de calibración obtenida para As. En la misma se muestran los parámetros de la calibración y el límite de detección calculado. También puede observarse que las hipérbolas de confianza (indicadoras del error en la predicción) graficadas en rojo se acercan a la recta de calibración en la zona de concentraciones más bajas.

Figura 22: Curva de calibración obtenida para Arsénico.



La validación de las diferentes técnicas de análisis se llevó a cabo utilizando los materiales de referencia antes mencionados y siguiendo los criterios de la guía ISO 17025.

En los casos en que se dispuso de más de dos CRM se utilizó la técnica reportada por Rius y Rius (1996), que consiste en el método de cuadrados mínimos conocido como BLS (Bivariate Least Squares), mientras que en los casos en que se dispuso de menos de dos CRM la validación se realizó por el criterio de las diferencias significativas, el cual se basa en que para cada CRM, los intervalos de confianza calculados en el análisis e informados por el fabricante, se deben superponer.

La validación del método analítico utilizando la técnica de regresión lineal descrita por Rius y Rius (1996), se basa en correlacionar las concentraciones halladas y las certificadas para los materiales de referencia. Se utiliza el algoritmo BLS que tiene en cuenta los errores en ambos ejes de la calibración (Rius y Rius, 1996).

El mismo se diferencia del WLS en que la relevancia dada a cada punto es:

$$w_i = \frac{1}{s_{y_i}^2 + \hat{a}^2 \cdot s_{x_i}^2 - 2 \cdot \hat{a} \cdot \text{Cov}(x_i, y_i)} \quad (3)$$

Minimizando la suma de residuos ponderada en este caso se llega al sistema de las Ec (4) y (5) las cuales son equivalentes

$$\begin{bmatrix} \sum_i w_i & \sum_i w_i \cdot x_i \\ \sum_i w_i \cdot x_i & \sum_i w_i \cdot x_i^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \hat{b} \\ \hat{a} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_i w_i \cdot y_i \\ \sum_i w_i \cdot x_i \cdot y_i + \frac{1}{2} \cdot w_i \cdot R_i^2 \cdot 2 \cdot \hat{a} \cdot s_{x_i}^2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\mathbf{R} \times \hat{\mathbf{b}} = \mathbf{g} \quad (5)$$

Los parámetros pendiente e intersección, son los componentes de la matriz $\hat{\mathbf{b}}$ en la ec. (5) y se calculan mediante un proceso iterativo en la matriz

$$\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{R}^{-1} \times \mathbf{g} \quad (6)$$

Usualmente se toman como valores de X los valores de concentración certificados y como valores de Y los valores de concentración calculados por el método que se quiere validar. De esta forma la pendiente y la ordenada al origen no deben ser estadísticamente diferentes de 1 y 0 respectivamente. Sin embargo, es incorrecto calcular un intervalo de confianza para cada valor calculado y compararlos con sus valores de referencia (1 y 0), ya que estos tienen cierta covarianza distinta de cero. En este caso debe calcularse una región de confianza que tenga en cuenta dicha covarianza. Esta región representa un elipsoide en el plano cuyos ejes cartesianos son la pendiente y la ordenada al origen. Mediante la ec. (7) puede calcularse la elipse de confianza:

$$\begin{bmatrix} -a & \hat{b} - b \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \sum_i w_i & \sum_i w_i \cdot X_i \\ \sum_i w_i \cdot X_i & \sum_i w_i \cdot X_i^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \hat{a} - a \\ \hat{b} - b \end{bmatrix} = \left(-2 \cdot S \cdot F_{1-\alpha, 2, q-2} \right) \quad 7)$$

Donde a y b son las variables representadas en cada eje, \hat{a} y \hat{b} son los estimadores de los parámetros, S es el de la Ec. 1 para el caso BLS y F es el percentil de la distribución F a un nivel de significancia α con 2 y q-2 grados de libertad.

Luego si el punto (1,0) se encuentra dentro de la elipse descrita por la Ec. (7) el método se encuentra validado en el rango analizado.

Preparación de las muestras.

Muestras de agua:

Las muestras fueron acidificadas para preservar los analitos en solución con HNO₃ 0,2 % v/v en el momento de la recolección y filtradas por filtros descartables de nitrocelulosa de 0,45 μ m en el caso de presentar sólidos en suspensión.

10.1.7.1 Determinación de elementos traza usando nebulización neumática

Una vez obtenidas las muestras líquidas como se indicó en preparación de las muestras, se construyeron las curvas de calibración utilizando los materiales de referencia multielementales de Perkin Elmer mencionados anteriormente. En todos los casos se reprodujeron las matrices obtenidas luego del ataque, se trabajó con curvas de calibración en HNO₃ 0,2 % v/v.

Los parámetros instrumentales utilizados se optimizaron de manera de obtener la máxima sensibilidad sin que se manifiesten interferencias de matriz. El método utilizado para encontrar los parámetros óptimos fue un diseño de experimentos, considerando como variables la potencia del plasma, los caudales de Ar del plasma,

nebulizador y auxiliar y el caudal de nebulización de muestra (Massart, 1997). En la Tabla 20 se muestran los parámetros óptimos de trabajo para cada tipo de muestra.

Con estas condiciones se obtuvieron los límites de detección (LD), los cuales se expresan como la concentración en la muestra original teniendo en cuenta los factores de dilución provenientes de la etapa de preparación (Tabla 21). Cabe aclarar en este punto que dado la forma dinámica de calcular los límites de detección a partir de cada curva de calibración, estos pueden variar levemente entre diferentes lecturas. Esta forma de cálculo tiene en cuenta factores como por ejemplo pérdida de sensibilidad por deterioro de partes del equipo o aumento del ruido instrumental por condiciones particulares de la lectura.

Tabla 20: Parámetros óptimos de trabajo en las muestras analizadas

Parámetro	Agua
Potencia	1300 W
Flujo de Ar nebulizador	0,7 ml/min
Flujo de Ar de plasma	15 ml/min
Flujo de Ar auxiliar	0,5 ml/min
Caudal de nebulización	1,2 ml/min
Observación	Axial.
Tiempo de integración (seg)	Automático de 2 a 5
Estándar Interno	No

Tabla 21: Límites de detección de la técnica utilizada.

Analito	Aguas (µg/l)
As	10
V	5

BIBLIOGRAFÍA

Clayton, C.; Hines, J. y Elkins, P. 1987. Detection Limits with Specified Assurance Probabilities, *Analytical Chemistry*, 59: 2506-2514.

Davidowski, L. ICP APPLICATION STUDY NUMBER 67: A Simple Continuous Flow Hydride Generator for ICP-OES. <http://www.perkin-elmer.com>

- Dennaud, J. y Howes, A. 2001. Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. *Spectrochimica Acta*, part B 56: 101-112.
- Draper, N. y Smith, H. 1981. *Applied regression análisis*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Garden, J. y Mitchell, D. 1980. Nonconstant Variance Regression Techniques for Calibration-Curve-Based Analysis. *Analytical Chemistry*, 52: 2310.
- Guía ISO 17025. 1999. Aseguramiento de la Calidad en Laboratorios de Ensayos
- Massart, D. 1997. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Elsevier, Amsterdam 1997.
- Milburn, P. 1996. Automated Addition of Internal standards for Axial-View Plasma ICP Spectrometry Using the Optima 3000 XL. *Atomic Spectroscopy*, 17 (1): 9-14.
- NWRI, <http://www.nwri.ca/>
- NIST, <http://www.nist.gov/>
- Nölte, J. 1999. Minimizing Spectral Interferences UIT an Array ICP Emission Spectrometer Using Different Strategies for Signal Evaluation. *Atomic Spectroscopy*, 20: 103-107.
- Nölte, J. 1999. Continuous-Flow Hydride Generation Combined With Conventional Nebulization for ICP-AES Determination. *Atomic Spectroscopy* 12: 199-203.
- Rius, J. y Rius, X. 1996. Assessing the accuracy of analytical methods using linear regression with errors in both axes. *Analytical Chemistry*, 68: 1851.

Sigrist, M. 2004. Determination of inorganic arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations. *Spectrochimica Acta part B*, 59: 1041-1045.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed. 1998. APHA
AWWA, WEF.

US-EPA. Sampling and Analysis Methods, 2nd ed. L Keith ed. Method 200.7

10.1.8 FLUOR

La determinación de F se realizó mediante un electrodo de ión selectivo (EIS, Garden y Mitchell, 1980)

BIBLIOGRAFÍA

Garden, J. y D. Mitchell. (1980). Nonconstant Variance Regression Techniques for Calibration-Curve-Based Analysis. *Analytical Chemistry*, 52: 2310.

11ANEXO III

11.1 RESULTADOS DE ANALISIS ESTADISTICOS

A continuación se presentan los resultados de los análisis estadísticos realizados sobre los parámetros analizados, como se indicara en el apartado de Materiales y Métodos, por la diferencia de tipo de fuente se analizaron por separado perforaciones profundas y pozos calzados:

11.1.1 PERFORACIONES PROFUNDAS

Tabla 22: Estadística descriptiva de los parámetros evaluados en perforaciones profundas

Variable	n	Media	D.E.	Mín	Máx
STD	47	2,222	2,767	0,186	10,528
Cloruros	47	0,529	0,783	0,010	2,579
Sulfatos	47	0,553	0,944	1,0E-06	3,860
Magnesio	47	0,065	0,070	0,007	0,264
Arsénico	47	0,087	0,135	0,005	0,602
Flúor	47	0,394	0,322	0,055	1,605
Vanadio	47	0,041	0,064	0,000	0,256

Tabla 23: Estadística descriptiva de pH y CE en perforaciones profundas

Variable	n	Media	D.E.	Mín	Máx
pH	47	7,38	0,42	6,73	8,53
Conductividad	47	2962,64	3393,17	164,60	11790,00

Tabla 24: Tabla de frecuencias de parámetros evaluados en perforaciones profundas

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
STD	1	0,19	0,83	0,51	25	0,53
STD	2	0,83	1,48	1,16	3	0,06
STD	3	1,48	2,12	1,80	1	0,02
STD	4	2,12	2,77	2,45	4	0,09
STD	5	2,77	3,42	3,09	3	0,06
STD	6	3,42	4,06	3,74	2	0,04
STD	7	4,06	4,71	4,39	2	0,04
STD	8	4,71	5,36	5,03	1	0,02
STD	9	5,36	6,00	5,68	0	0,00
STD	10	6,00	6,65	6,33	1	0,02
STD	11	6,65	7,30	6,97	0	0,00
STD	12	7,30	7,94	7,62	2	0,04
STD	13	7,94	8,59	8,27	1	0,02
STD	14	8,59	9,23	8,91	0	0,00
STD	15	9,23	9,88	9,56	1	0,02
STD	16	9,88	10,53	10,20	1	0,02

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Sulfatos	1	1,0E-06	0,48	0,24	33	0,70
Sulfatos	2	0,48	0,97	0,72	5	0,11
Sulfatos	3	0,97	1,45	1,21	2	0,04
Sulfatos	4	1,45	1,93	1,69	2	0,04
Sulfatos	5	1,93	2,41	2,17	0	0,00
Sulfatos	6	2,41	2,90	2,65	3	0,06
Sulfatos	7	2,90	3,38	3,14	1	0,02
Sulfatos	8	3,38	3,86	3,62	1	0,02

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Cloruros	1	0,01	0,17	0,09	26	0,55
Cloruros	2	0,17	0,33	0,25	4	0,09
Cloruros	3	0,33	0,49	0,41	2	0,04
Cloruros	4	0,49	0,65	0,57	3	0,06
Cloruros	5	0,65	0,81	0,73	1	0,02
Cloruros	6	0,81	0,97	0,89	2	0,04
Cloruros	7	0,97	1,13	1,05	0	0,00
Cloruros	8	1,13	1,29	1,21	1	0,02
Cloruros	9	1,29	1,46	1,37	1	0,02
Cloruros	10	1,46	1,62	1,54	0	0,00
Cloruros	11	1,62	1,78	1,70	1	0,02
Cloruros	12	1,78	1,94	1,86	0	0,00
Cloruros	13	1,94	2,10	2,02	2	0,04
Cloruros	14	2,10	2,26	2,18	0	0,00
Cloruros	15	2,26	2,42	2,34	2	0,04
Cloruros	16	2,42	2,58	2,50	2	0,04

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Magnesio	1	0,01	0,04	0,03	28	0,60
Magnesio	2	0,04	0,08	0,06	3	0,06
Magnesio	3	0,08	0,12	0,10	6	0,13
Magnesio	4	0,12	0,15	0,14	4	0,09
Magnesio	5	0,15	0,19	0,17	3	0,06
Magnesio	6	0,19	0,23	0,21	1	0,02
Magnesio	7	0,23	0,26	0,25	2	0,04

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Arsénico	1	0,01	0,05	0,03	25	0,53
Arsénico	2	0,05	0,10	0,08	14	0,30
Arsénico	3	0,10	0,15	0,13	4	0,09
Arsénico	4	0,15	0,20	0,18	1	0,02
Arsénico	5	0,20	0,25	0,23	0	0,00
Arsénico	6	0,25	0,30	0,28	0	0,00
Arsénico	7	0,30	0,35	0,33	0	0,00
Arsénico	8	0,35	0,40	0,38	0	0,00
Arsénico	9	0,40	0,45	0,43	0	0,00
Arsénico	10	0,45	0,50	0,48	0	0,00
Arsénico	11	0,50	0,55	0,53	1	0,02
Arsénico	12	0,55	0,60	0,58	2	0,04

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Flúor	1	0,06	0,18	0,12	8	0,17
Flúor	2	0,18	0,31	0,25	17	0,36
Flúor	3	0,31	0,44	0,38	10	0,21
Flúor	4	0,44	0,57	0,51	3	0,06
Flúor	5	0,57	0,70	0,64	4	0,09
Flúor	6	0,70	0,83	0,77	2	0,04
Flúor	7	0,83	0,96	0,89	0	0,00
Flúor	8	0,96	1,09	1,02	1	0,02
Flúor	9	1,09	1,22	1,15	0	0,00
Flúor	10	1,22	1,35	1,28	0	0,00
Flúor	11	1,35	1,48	1,41	0	0,00
Flúor	12	1,48	1,61	1,54	2	0,04

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Vanadio	1	0,00	0,02	0,01	28	0,60
Vanadio	2	0,02	0,04	0,03	5	0,11
Vanadio	3	0,04	0,06	0,05	4	0,09
Vanadio	4	0,06	0,09	0,07	4	0,09
Vanadio	5	0,09	0,11	0,10	2	0,04
Vanadio	6	0,11	0,13	0,12	0	0,00
Vanadio	7	0,13	0,15	0,14	1	0,02
Vanadio	8	0,15	0,17	0,16	0	0,00
Vanadio	9	0,17	0,19	0,18	0	0,00
Vanadio	10	0,19	0,21	0,20	0	0,00
Vanadio	11	0,21	0,23	0,22	0	0,00
Vanadio	12	0,23	0,26	0,25	3	0,06

Tabla 25: Coeficientes de correlación As:F y As:V en perforaciones profundas

Correlación de Pearson: coeficientes\probabilidades

	Arsenico	Fluor
Arsénico	1,00	8,4E-12
Flúor	0,81	1,00

Correlación de Pearson: coeficientes\probabilidades

	Arsenico	Vanadio
Arsénico	1,00	0,00
Vanadio	0,89	1,00

11.1.2 POZOS CALZADOS

Tabla 26: Estadística descriptiva de los parámetros evaluados en pozos calzados

Variable	n	Media	D.E.	Mín	Máx
STD	8	5,26	3,83	0,57	11,52
Cloruros	8	1,49	1,26	0,02	4,04
Sulfatos	8	1,91	2,20	0,04	6,70
Magnesio	8	0,18	0,10	0,03	0,34
Arsénico	8	0,07	0,05	0,01	0,16
Flúor	8	0,34	0,20	0,09	0,61
Vanadio	8	0,05	0,04	0,01	0,10

Tabla 27: Estadística descriptiva de pH y CE en pozos calzados

Variable	n	Media	D.E.	Mín	Máx
pH	8	8,07	0,78	7,17	9,21
Conductividad	8	7649,37	4832,00	720,45	17160,00

Tabla 28: Tabla de frecuencias de parámetros evaluados en pozos calzados

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
STD	1	0,57	2,76	1,66	3	0,38
STD	2	2,76	4,95	3,85	0	0,00
STD	3	4,95	7,14	6,04	2	0,25
STD	4	7,14	9,33	8,23	2	0,25
STD	5	9,33	11,52	10,42	1	0,13

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Sulfatos	1	0,04	1,37	0,70	4	0,50
Sulfatos	2	1,37	2,70	2,03	3	0,38
Sulfatos	3	2,70	4,03	3,37	0	0,00
Sulfatos	4	4,03	5,37	4,70	0	0,00
Sulfatos	5	5,37	6,70	6,03	1	0,13

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Cloruros	1	0,02	0,82	0,42	3	0,38
Cloruros	2	0,82	1,62	1,22	1	0,13
Cloruros	3	1,62	2,43	2,03	3	0,38
Cloruros	4	2,43	3,23	2,83	0	0,00
Cloruros	5	3,23	4,04	3,63	1	0,13

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Magnesio	1	0,03	0,09	0,06	1	0,13
Magnesio	2	0,09	0,15	0,12	3	0,38
Magnesio	3	0,15	0,22	0,18	1	0,13
Magnesio	4	0,22	0,28	0,25	2	0,25
Magnesio	5	0,28	0,34	0,31	1	0,13

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Arsénico	1	0,01	0,04	0,02	3	0,38
Arsénico	2	0,04	0,07	0,05	0	0,00
Arsénico	3	0,07	0,10	0,08	2	0,25
Arsénico	4	0,10	0,13	0,11	2	0,25
Arsénico	5	0,13	0,16	0,14	1	0,13

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Flúor	1	0,09	0,19	0,14	3	0,38
Flúor	2	0,19	0,30	0,25	1	0,13
Flúor	3	0,30	0,40	0,35	1	0,13
Flúor	4	0,40	0,51	0,45	1	0,13
Flúor	5	0,51	0,61	0,56	2	0,25

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR
Vanadio	1	0,01	0,02	0,01	3	0,38
Vanadio	2	0,02	0,04	0,03	1	0,13
Vanadio	3	0,04	0,06	0,05	1	0,13
Vanadio	4	0,06	0,08	0,07	2	0,25
Vanadio	5	0,08	0,10	0,09	1	0,13