

Modelización de la especiación y análisis de la biodisponibilidad de metales traza en agua. Caso de estudio: laguna Los Patos, Ensenada, Prov. Buenos Aires, Argentina.

Speciation modeling and bioavailability analysis of trace metals in water. Case study: Los Patos lagoon, Ensenada, Prov. Buenos Aires, Argentina.

Y. Sanchez^a, L. Elordi^a, S. Elisio^a, L. Cano^{a, b}, S. Represa^a, N. Matamoros^d, A. Porta^a y E. Colman Lerner^c

^a *Centro de Investigaciones del Medio Ambiente, FCE-UNLP La Plata, Argentina.*

yaninasanch@quimica.unlp.edu.ar

^b *Programa Ambiental de Extensión Universitaria (PAEU), FCE-UNLP, La Plata, Argentina.*

^c *Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), CONICET-UNLP La Plata, Argentina.*

^d *El Instituto de Desarrollo e Investigaciones Pediátricas (IDIP), Hospital de Niños "Sor María Ludovica" La Plata, Argentina.*

Resumen

La laguna Los Patos, partido de Ensenada, utilizada con fines recreativos como pesca y avistaje de aves, funciona como zona buffer ante el avance de la zona Industrial y la urbana. De modo particular, se observa a sus alrededores un relleno sanitario, una planta termoeléctrica y una fábrica de laminado en frío de acero plano, entre otros. Por lo expuesto, resulta de interés contar con un monitoreo de la características fisicoquímicas de la laguna (pH, OD, DQO; alcalinidad, aniones, etc.) y en particular estudiar la especiación y la biodisponibilidad de los metales traza presentes, determinados mediante ICP-MS, a fin de evaluar los riesgos potenciales asociados a la protección de la biota acuática.

Resultados preliminares muestran que las concentraciones totales de algunos de los metales en estudio, (Pb, Hg, Zn y Cu) superan los niveles guía nacionales y provinciales establecidos para la calidad de agua ambiente; sin embargo los resultados modelados con el software Visual MintoQ muestran las proporciones en que estos metales se encuentran formando especies inorgánicas acuosas y complejados con materia orgánica. Bajo estas condiciones, se ve disminuida su biodisponibilidad, posiblemente reduciendo así el riesgo de impacto directo sobre la biota acuática. Por lo expuesto, ya sea porque las concentraciones totales son inferiores a los niveles guía, o porque las especies se encuentran complejadas, es que los metales bajo estudio, podrían representar un menor riesgo para la biota de la laguna de lo que representarían sin tener en cuenta su especiación.

Palabras clave: Visual MintoQ, especiación, biodisponibilidad, metales traza.

Introducción

El constante desarrollo de las ciudades y la ocupación de áreas naturales con fines habitacionales e industriales, en detrimento de estas áreas y de la calidad ambiental, generan constantemente conflictos socioambientales. Estos son de naturaleza multicausal, y alertan sobre la necesidad de estudios específicos sobre la contaminación de los recursos hídricos. La laguna Los Patos, ubicada en el partido

de Ensenada- Cuenca Hídrica vertiente Río de la Plata Intermedia-, no escapa a esta realidad ^{1,2}.

La Laguna Los Patos alberga una rica variedad de flora y fauna, en una zona en la que conviven industrias, planta de procesamiento de basura, espacios recreativos y centros poblacionales (barrios de Punta Lara, Villa del Plata y Barrio Piria). Su origen artificial (cantera de extracción de tierra y tosca) no ha limitado su inserción al paisaje de la región como el atractivo ecosistema acuático que constituye desde hace décadas ^{3,4}.

La Laguna Los Patos posee forma rectangular y una superficie aproximada de 0.2 km². En la misma, se pueden avistar especies como cisnes de cuello negro, patos cutirí, gallaretas escudete rojo, carpinteros bataraces, chingolos, tachuris siete colores, garzas, chimangos, estorninos y chajás, entre otros. Su flora incluye talas, ceibos, sauces y enredaderas ^{1,2,5}.

En el último período los medios de comunicación han dado a conocer a la sociedad diferentes obras del sector privado que estarían afectando la dinámica propia del cuerpo de agua ^{1,2}.

Por lo expuesto, resulta de interés contar con un monitoreo de la características fisicoquímicas de la laguna, y en particular estudiar la especiación de los metales presentes, a fin de evaluar los impactos del entorno sobre de la laguna.

Materiales y métodos

- *Zona muestreo:*

Como muestra la Imagen 1, el arroyo del Gato atraviesa el terreno en dirección SO-NE, y divide la zona de la laguna de estudio con la zona industrial (Termoeléctrica y Siderar). Entre la laguna y el arroyo del Gato corre por poco más de un kilómetro el arroyo El Zanjón, donde desagua la laguna, que luego continúa hasta desembocar en el río Santiago. A la izquierda de la laguna se observa la Diagonal 74, principal ruta de comunicación entre Punta Lara y la ciudad de La Plata, que constituye una división física con el predio de CEAMSE.



Imagen 1: Mapa de zona de estudio. Laguna Los Patos (A), arroyo El Zanjón (B) y arroyo Del Gato (C).

- *Metodologías: muestreo y análisis.*

Bajo los estándares de muestreo del "Standard Methods for the examination of water and wastewater" ¹⁰ se toma una muestra única de agua de la laguna en los meses de diciembre'14 y marzo'15.

Se analizaron en las muestras de agua diferentes parámetros fisicoquímicos tales como conductividad, pH, cloruros, alcalinidad, dureza, sulfatos, sulfuros, fosfato, turbidez, DQO siguiendo la metodología del "Standard Methods for the examination of water and wastewater" ¹⁰ para el muestreo y análisis de los mismos y el contenido de metales metales (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Hg, Ca, K y Na) mediante NexION 350 ICP-MS, Perkin Elmer. Los parámetros Oxígeno Disuelto (OD), Conductividad, pH y

Temperatura se obtuvieron in-situ utilizando una sonda multiparamétrica de calidad ambiental SPER CIENTIFIC.

- **Modelado:**

En este trabajo se utiliza el software Visual Minteq 3.1 para el cálculo de la especiación de los cationes metálicos, mediante la estimación de la composición de soluciones diluidas acuosas en equilibrio con fase sólida. Se establece la distribución másica de las especies disueltas y las absorbidas en múltiples fases sólidas, para varias condiciones. Este software cuenta con una extensa base de datos termodinámicos, adecuada para resolver una amplia variedad de problemas sin necesidad de la obtención de constantes de equilibrio adicionales⁷⁻⁹.

Como información de entrada, se requiere de un análisis químico de la muestra de la laguna (conductividad, pH, cloruros, alcalinidad, sulfatos, sulfuros, fosfato, DQO); las concentraciones de los compuestos de interés (hierro, níquel, cobre, cinc, plomo, mercurio, calcio, potasio y sodio), y otras variables pertinentes para el sistema como la temperatura del agua. Los resultados del modelado se exportan como un archivo de extensión *.xls para tu posterior procesamiento.

Resultados y discusión

Los valores de parámetros fisicoquímicos y metales se muestran en la tabla 1.

Estos resultados preliminares muestran que las concentraciones totales de algunos de los metales en estudio (Pb, Hg, Zn y Cu) superan los niveles guía establecidos para la calidad de agua ambiente (nacional y provincial). Los resultados modelados con el software Visual Minteq (Tabla 2) muestran que solo los cationes metálicos de Cu, y Zn (muestreo de diciembre), se encuentran formando especies inorgánicas acuosas y en mayor proporción complejados con materia orgánica. Si bien la biodisponibilidad resulta de un proceso complejo donde intervienen tanto la capacidad de la biota de desplazar al metal del complejo formado, y esto es función primordial del proceso competitivo entre los sitios biológicos de interacción y de los ligandos existentes en el cuerpo de agua por el metal presente, la proporción de cationes metálicos formando complejos o asociaciones con elevada estabilidad, como carbonatos, hidróxidos y sulfuros, además de la fracción asociada a la sustancia húmica (FA), permite prever la fracción restante en condiciones de disponibilidad rápida o accesible. En este aspecto, se observan fracciones de 6, 23, 99 y 100 % para el primer muestreo, y de 0, 59, 82 y 85% para el segundo muestreo, de la fracción de disponibilidad rápida para el Cu, Zn, Pb y Hg, respectivamente.

La disminución de los niveles de metales en el muestreo de marzo respecto al de diciembre que muestre la Tabla 1 (entre 1 y 2 órdenes de magnitud) podría explicarse con el incremento del florecimiento entre enero a marzo del 2015 de la especie *Pistia stratiotes*, con probada capacidad captación de metales (Cd, Hg, y contribuir a la remoción del nitrógeno amonio y del fósforo)^{11,12}. Por otra parte, la variabilidad de la especiación porcentual de metales en ambos escenarios (Tabla 2) podría ser atribuida a la marcada diferencia en los valores de DQO (correlacionando mayor valor de DQO con mayores valores de DOC conformado básicamente por FA).

Tabla 1. Concentraciones de analitos de interés (FQ y metales).

Parámetro	Unidades	12/14	03/15	Método	Valor Ref. (µg/L)
T agua	°C	18,4	25,5	SM 2550	(***)
Conduct.	mS	0,275	0,643	SM 2510	(***)
pH	U pH	7,8	6,8	S.M. 4500-H+ B	6,5-9,0 (**)
OD	mgO ₂ /L	8,3	8,2	S.M. 2515	≥5 (*)
DQO	mgO ₂ /L	115	602	S.M. 5220 B	(***)
Fosfato	µg/L	342,0	237,0	S.M. 4500-P	(***)
Cloruros	mg/L	42,3	98,2	SM 4500-Cl ⁻ -B	(***)
Sulfatos	mg/L	0,2	1,0	SM 4500-SO ₄ ⁼ -E	(***)
Sulfuros	mg/L	0,2	0,5	SM 4500-S-F	(***)
Alcalinidad	mg HCO ₃ ⁼ /L	77,0	149,4	SM 2320	(***)
Fe	µg/L	831,0	30,4	SM 3125	1370 (*)
Ni	µg/L	14,7	0,2	SM 3125	17,3 (*); 6,34 (**)
Cu	µg/L	22,0	2,1	SM 3125	0,95 (*); 0,45 (**)
Zn	µg/L	52,6	1,4	SM 3125	9,3 (*,**))
Pb	µg/L	9,4	2,1	SM 3125	0,6 (*); 0,52 (**)
Hg	µg/L	11,7	1,0	SM 3125	0,029 (*); 0,77(**)
Na	mg/L	48,1	79,8	SM 3125	(***)
K	mg/L	4,5	7,9	SM 3125	(***)
Ca	mg/L	7,5	15,0	SM 3125	(***)

* PNUMA " Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente"

** Resolución 42/06 de Autoridad del Agua de la Prov. de Buenos Aires para la protección de la vida acuática.

*** Para dichos parámetros, las autoridades competentes no establecen valores guía pertinentes.

Por lo expuesto, ya sea porque las concentraciones totales son inferiores a los niveles guía, o porque las especies se encuentran complejadas, es que los metales bajo estudio (Cu y Zn) podrían representar un menor riesgo para la biota de la laguna de lo que significarían sin tener en cuenta su especiación.

Tabla 2. Especiación porcentual de metales.

	12/2014		03/2015	
	% de la concentración total	Especie	% de la concentración total	Especie
Fe⁺³	63,561	Fe(OH) ²⁺		
	1,384	Fe(OH) ₃ (aq)		
	0,811	Fe(OH) ⁴⁻		
	34,227	FA-Fe(III)(6)(aq)	100	FA-Fe(III)(6)(aq)
Ni⁺²	63,521	Ni ⁺²	9,468	Ni ⁺²
	0,111	NiOH ⁺	11,267	NiOH ⁺
	0,01	NiCl ⁺	0,137	NiCO ₃ (aq)
	23,846	NiHS ⁺	1,717	NiHCO ₃ ⁺
	0,042	NiHPO ₄ (aq)	77,388	FA-Ni(6)(aq)
	2,37	NiCO ₃ (aq)		
	3,098	NiHCO ₃ ⁺		
	6,98	FA-Ni(6)(aq)		
Cu⁺²	3,749	Cu ⁺²		
	1,901	CuOH ⁺		
	0,114	Cu(OH) ₂ (aq)		
	0,394	CuS(aq)		
	0,037	CuHPO ₄ (aq)		
	22,176	CuCO ₃ (aq)		
	0,093	CuHCO ₃ ⁺		
	0,203	Cu(CO ₃) ₂ ⁻²		
	71,327	FA-Cu(6)(aq)	100	FA-Cu(6)(aq)
Zn⁺²	22,813	Zn ⁺²	41,663	Zn ⁺²
	0,305	ZnOH ⁺	0,176	FA-Zn(6)(aq)
	0,351	Zn(OH) ₂ (aq)	0,208	ZnOH ⁺
	0,027	ZnCl ⁺	0,014	Zn(OH) ₂ (aq)
	18,528	Zn ₂ S ₃ ⁻²	0,239	ZnCl ⁺
	56,205	ZnS (aq)	0,06	Zn ₂ S ₃ ⁻²
	0,035	ZnHPO ₄ (aq)	40,971	ZnS (aq)
	1,319	ZnCO ₃ (aq)	0,05	ZnSO ₄ (aq)
	0,283	ZnHCO ₃ ⁺	0,036	ZnHPO ₄ (aq)
	0,129	FA-Zn(6)(aq)	2,316	ZnHCO ₃ ⁺
	Pb⁺²	99,353	Pb(HS) ₂ (aq)	82,052
0,05		PbCO ₃ (aq)	0,011	Pb(HS) ₃ ⁻
0,554		FA-Pb(6)(aq)	17,93	FA-Pb(6)(aq)
Hg⁺²	11,101	HgS ₂ ⁻²	0,98	HgS ₂ ⁻²
	4,309	Hg(HS) ₂ (aq)	30,067	Hg(HS) ₂ (aq)
	84,589	HgHS ₂ ⁻	64,831	HgHS ₂ ⁻
			4,119	FA-Hg(6)(aq)

Conclusiones

Los resultados preliminares dejan en manifiesto una compleja dinámica de la laguna, evidenciándose en una alta variabilidad en los distintos parámetros monitoreados. En este aspecto es que se encuentra en proceso una evaluación más detallada de la laguna, incluyendo el análisis de metales en *Pistia stratiotes*, junto a la caracterización de los sedimentos de la laguna que podrán utilizarse como una fase sólida de interacción en el modelo, y así alcanzar un escenario más representativo de evaluación.

Una reflexión final plantea la necesidad de incorporar este tipo de modelado al ámbito de la gestión para evaluar el riesgo potencial que pueden presentar los cuerpos de agua, sin olvidar que los modelos sólo constituyen una representación de un sistema real.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC PBA), y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), que han contribuido con fondos para este trabajo.

Referencias

- 1- Primera Página Bonaerense. *Alertan pérdida de laguna Los Patos en Ensenada*. Disponible en: <http://www.grupoprimerapagina.com.ar/info-general/alertan-perdida-de-laguna-los-patos-en-ensenada/>. accedido en septiembre 2015.
- 2- Diario El Día. *Denuncian que corre riesgos la laguna Los Patos en Ensenada*. Disponible en: <http://www.eldia.com/la-ciudad/denuncian-que-corre-riesgos-la-laguna-los-patos-en-ensenada-68430>, accedido en septiembre 2015.
- 3- Gimenez J.E, Hurtado M.A, Kalesnik F. and Martinez O.R. 2010. Relationships between landforms, soils and vegetation in the River Plate coastal plain, Argentina. *Water and Environment Journal*. 25 (3): 366-377.
- 4- IDEBA (Infraestructuras de Datos Espaciales de la Provincia de Buenos Aires). Disponible en: <http://sig.gobierno.gba.gov.ar/sig/ideba/>, accedido en septiembre 2015.
- 5- Aves en Foco. Disponible en: <https://avesenfoco.wordpress.com>, accedido en septiembre 2015.
- 6- Visual MInteq. Disponible en: <http://vminteq.lwr.kth.se/>, accedido en septiembre 2015.
- 7- Allison J.D., Brown D.S. and Novogradac K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 User's Manual. EPA/600/3-91/021.
- 8- Felmy A.R., Girvin D.C., Jenne E.A. (1984) MINTEQ: A Computer Program for Calculating Aqueous Geochemical Equilibria. EPA-600/3-84-032, U.S. EPA, Athens, GA.
- 9- Bethke, Craig M. Geochemical and biogeochemical reaction modelling. 2000.
- 10- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 th. Edition. (1998)
- 11- Tripathi P., Kumar R., Gupta R. (2010) *Pistia stratiotes* (Jalkumbhi). *Pharmacognosy Reviews* 4(8):153-160.
- 12- Putra R.S., Cahyana F. and Novarita D. (2015) Removal of Lead and Copper from Contaminated Water Using EAPR System and Uptake by Water Lettuce (*Pistia stratiotes* L.). *Procedia Chemistry* 14 (2015) 381 – 386