



# TESIS DOCTORAL

2018

## CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS DEL CANAL SAN MARTIN, SANTIAGO DEL ESTERO, ARGENTINA

**CARINA ANDREA ACOSTA**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA.  
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA ANALÍTICA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SANTIAGO DEL ESTERO**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS**

**DIRECTORAS**

**DRA. PILAR FERNÁNDEZ HERNANDO**

**DRA. CLARA ELENA LÓPEZ PASQUALI**



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS ANALÍTICAS**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS DEL  
CANAL SAN MARTIN, SANTIAGO DEL  
ESTERO, ARGENTINA**

**CARINA ANDREA ACOSTA**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
QUÍMICA. ESPECIALIDAD QUÍMICA ANALÍTICA**

**DIRECTORAS**

**DRA. PILAR FERNÁNDEZ HERNANDO**

**DRA. CLARA ELENA LÓPEZ PASQUALI**

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS

Mayo de 2018

**Dra. Clara Elena López Pasquali**, Profesora Titular (Catedrática) de Química Analítica de la Facultad de Agronomía y Agroindustrias de la UNIVERSIDAD NACIONAL DE SANTIAGO DEL ESTERO, ARGENTINA.

**Dra . Pilar Fernandez Hernando**, Catedrática de Universidad del Departamento de Ciencias Analíticas de la Facultad de Ciencias de la UNED. Madrid. España.

**CERTIFICAN:**

Que **D.<sup>a</sup> CARINA ANDREA ACOSTA** ha realizado bajo mi Dirección en el Laboratorio II de Química Analítica, Facultad de Agronomía y Agroindustrias de la UNIVERSIDAD NACIONAL DE SANTIAGO DEL ESTERO, ARGENTINA, todas las mediciones analíticas de la Tesis Doctoral “**CARACTERIZACION DE LAS AGUAS DEL CANAL SAN MARTIN, SANTIAGO DEL ESTERO, ARGENTINA**” y ha realizado una estancia predoctoral de investigación, de 3 meses, en los laboratorios del Dpto. De Ciencias Analíticas de la UNED.

Para que conste a efectos oportunos



Fdo.: **D. <sup>a</sup> Clara Elena López Pasquali**

Fdo.: **D. <sup>a</sup> Pilar Fernández Hernando**

*A mi familia con amor*

*Nunca te quejes de nadie, ni de nada, porque fundamentalmente tú has hecho lo que querías en tu vida. Acepta la dificultad de edificarte a ti mismo y el valor de empezar corrigiéndote. El triunfo del verdadero hombre surge de las cenizas de su error.*

*Nunca te quejes de tu soledad o de tu suerte, enfréntala con valor y acéptala. De una manera u otra es el resultado de tus actos y prueba que tú siempre has de ganar.*

*No te amargues de tu propio fracaso ni se lo cargues a otro, acéptate ahora o seguirás justificándote como un niño. Recuerda que cualquier momento es bueno para comenzar y que ninguno es tan terrible para claudicar.*

*No olvides que la causa de tu presente es tu pasado así como la causa de tu futuro será tu presente.*

*Aprende de los audaces, de los fuertes, de quien no acepta situaciones, de quien vivirá a pesar de todo, piensa menos en tus problemas y más en tu trabajo y tus problemas sin eliminarlos morirán.*

*Aprende a nacer desde el dolor y a ser más grande que el más grande de los obstáculos, mírate en el espejo de ti mismo y serás libre y fuerte y dejarás de ser un títere de las circunstancias porque tu mismo eres tu destino.*

*Levántate y mira el sol por las mañanas y respira la luz del amanecer. Tú eres parte de la fuerza de tu vida, ahora despiértate, lucha, camina, decídate y triunfarás en la vida; nunca pienses en la suerte, porque la suerte es: el pretexto de los fracasados.*

*Por Pablo Neruda.*

Mi más sincero agradecimientos a mis Directoras de Tesis, Dra. Pilar Fernández Hernando y Dra. Clara López Pasquali.

A la Dra. Pilar Fernández Hernando por su inmensa generosidad en aceptarme como su tesista, por su valioso tiempo empleado en las correcciones, sus palabras de aliento, por trabajar en equipo, su buena predisposición en todo lo sugerido y por su confianza depositada en mi. Por encontrar en usted un gran apoyo.

A la Dra. Clara López Pasquali por su infinita bondad, enseñándome siempre a disfrutar de las cosas y que ellas no tienen por qué ser una obligación sino algo que forma parte de la vida misma. Por su valioso tiempo dedicado a las correcciones. También por ser mi primera formadora y haber transitado juntas estos hermosos años, transmitiéndome sus conocimientos, experiencias, consejos pero principalmente por haber confiado siempre en mí y obligarme continuamente a asumir nuevos desafíos.

A mi ex Director, el Dr. Jesús Senén Duran Alegría, por todas sus enseñanzas, consejos, sugerencias durante mi formación. Por todo su aporte durante el tiempo que compartimos. Por haber tenido la grandeza de decirme que debía dejar mi dirección, porque mientras yo estaba mirando la puerta de entrada, él estaba mirando la puerta de salida, aún cuando eso produjo en mí un desconcierto, hoy agradezco tanta generosidad.

A mi familia por tanto amor y paciencia. Especialmente a mi esposo Adrian por hacerse cargo en los momentos más difíciles y brindarme el espacio para realizar mi trabajo y poder escribir. Fundamentalmente por ser mi pilar, dándome el

ánimo necesario para continuar, haciéndome ver siempre que faltaba poco tiempo para cumplir el objetivo.

A mis hijas María Constanza, María Amelia y María Caetana por ser personas, sencillas, humildes y saber entender de ausencias en almuerzos, cumpleaños, tareas y tantas otras ocasiones, preguntando simplemente si faltaba mucho para terminar de trabajar.

A mis padres Olga y Martin por ser mi ejemplo de vida. Por su amor y educación que siempre me han brindado, porque gracias a ellos estoy logrando mis metas con mucho orgullo. A mi madre por tanta paciencia cuando las cosas me superan.

A mis hermanos Magali, Carolina y Matías por ser las personas que primero están cuando necesito ayuda. Y ser los mejores amigos que la vida me regaló.

A Enrique por su asesoramiento y paciencia en el manejo de programas de computadora.

A mis amigos y compañeros de proyecto Karina Rondano, Héctor Tevés, José Galiano, Paola Bustamante, Daniela Basualdo por su buena predisposición para colaborar siempre que lo solicité. Pero principalmente porque somos un grupo de amigos que además de trabajar juntos, la palabra Ciencias es para nosotros sinónimo de unión en aquello que nos enlaza, moviliza y apasiona.

A Alicia Nassif por su hermosa amistad, por su permanente colaboración, ayuda y apoyo brindado. Investigando y estudiando para descubrir juntas el mundo de la microbiología. Por toda su confianza depositada en mi.

A la Dra. Gema Paniagua González, por todo este tiempo que trabajamos juntas. Por tu esfuerzo, dedicación y compromiso. Esto no hubiera sido posible sin tu colaboración.

A la Dra. Rosa M<sup>a</sup> Garcinuño Martínez, gracias por brindarme su confianza, y ayuda en todo momento.

A todos los profesores de los cursos brindados por la UNED, por los conocimientos transmitidos siendo de tan valioso aporte durante la etapa de formación .

Al Coordinador del Programa de Doctorado de la UNED, Dr. José Luis Martínez, por su atención brindada en cada consulta realizada y que la distancia no sea un obstáculo para terminar el doctorado.

A todos los establecimientos educativos que aportaron en mi educación. A la Escuela Nacional N<sup>o</sup> 774, Regimiento de Infantería 1 Patricios, tan solo por haberme enseñado a disfrutar siempre del estudio. Al Instituto San Alfonso María de Ligorio por despertar en mí, la vocación por la química.

A la Universidad Nacional de Santiago del Estero, por la formación y oportunidades brindadas.

A la Facultad de Agronomía y Agroindustria de la Universidad de Santiago del Estero, al Departamento de Química, y especialmente al laboratorio de Química Analítica por la posibilidad de realizar este trabajo y la oportunidad de perfeccionarme constantemente.

A Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Santiago del Estero,  
por el apoyo brindado.

A la Universidad Nacional de Educación a Distancia UNED por permitirme  
ser alumna de tan prestigiosa institución.

A Dios por ser mi guía en tiempos difíciles. Encontrando en la oración la paz  
y serenidad para seguir adelante.

A todos mis alumnos por enseñarme siempre y obligarme todos los días a  
ser un mejor docente.

A todas los amigos que me escucharon siempre y me enseñaron que los  
sueños se cumplen, solo hay que trabajar para ellos.

Gracias

# *Índice General*

---

	Pagina
<b>INDICE</b>	I
<b>SIMBOLOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS</b>	VIII
<b>TABLAS</b>	XI
<b>FIGURAS</b>	XII
<b>Capítulo 1: JUSTIFICACIÓN Y OBJETOS DEL TRABAJO</b>	1
<b>Capítulo 2: INTRODUCCIÓN</b>	8
<b>1. EL AGUA, UN RECURSO INDISPENSABLE</b>	9
1.1. El derecho al agua	10
1.2. Calidad del agua	13
1.3. Regulación	14
<b>2. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA</b>	15
2.1 Parámetros/ índices de calidad del agua	16
<u>ANALISIS FISICOQUIMICO</u>	17
2.1.1. Temperatura	17
2.1.2. pH	17
2.1.3. Conductividad	17
2.1.4. Oxígeno disuelto (OD)	18

---

2.1.5. Sólidos totales disueltos (STD)	18
2.1.6. Alcalinidad	19
2.1.7. Dureza	19
2.1.8. Cloruros	20
2.1.9. Sulfatos	20
2.1.10. Hierro total	21
2.1.11. Nitritos	22
2.1.12. Nitratos	23
2.1.13. Materia orgánica (MO)	24
2.1.14. Fenoles totales (FT)	24
<u>ANALISIS MICTROBIOLOGICO</u>	26
2.1.15. Coliformes totales	27
2.1.16. Esherichia coli (E. coli.)	28
2.1.17. Pseudomonas aureginosa	28
2.2. Normativas vigentes	29
<b>3. PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO</b>	30
3.1. Recursos hídricos en Santiago del Estero	32
3.2. Canal San Martin (CSM)	35
<b>4. ESTUDIOS REALIZADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS SUPERFICIALES. ANTECEDENTES</b>	37
4.1. Caracterización de aguas superficiales en el mundo	37
4.2. Caracterización de aguas superficiales en la República Argentina.	39

---

4.3. Antecedentes de caracterización de aguas superficiales del Río Dulce y el Canal San Martín	42
<b>Capítulo 3: REACTIVOS, MATERIALES, INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS</b>	47
<b>1. REACTIVOS, MATERIALES E INSTRUMENTACION</b>	48
1.1. Reactivos y medios de cultivo	48
1.2. Materiales	50
1.3. Instrumentación	51
<b>2. METODOLOGIA. PROCEDIMIENTOS</b>	52
2.1. Toma de muestra	52
2.2. Análisis físico-químico	59
2.2.1. Medidas “in situ”	59
2.2.2. Análisis en el laboratorio	59
<u>Dureza total</u>	60
<u>Cloruros</u>	60
<u>Alcalinidad</u>	60
<u>Hierro</u>	61
<u>Sulfatos</u>	62
<u>Nitritos y nitratos</u>	62
<u>Materia orgánica (OM)</u>	63
<u>Fenoles totales (FT)</u>	64

---

2.3. Análisis microbiológico	64
2.4. Calidad en el análisis cuantitativo.	65
2.5. Análisis de datos	66
<b>Capitulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>67</b>
<b>1. ESTUDIO INICIAL BIBLIOGRÁFICO</b>	<b>68</b>
<b>2. DESARROLLO DEL TRABAJO</b>	<b>71</b>
2.1. TOMA DE MUESTRAS	72
2.2. ANALISIS REALIZADOS “In situ”	73
2.2.1. Temperatura ambiente y del agua	73
2.2.2. pH	74
2.3. ANALISIS REALIZADOS EN EL LABORATORIO	77
2.3.1 Oxígeno disuelto (OD)	77
2.3.2 Sólidos totales disueltos (STD)	81
2.3.3. Alcalinidad	84
2.3.4. Dureza	87
2.3.5. Cloruros	90
2.3.6. Sulfatos	92
2.3.7. Hierro total	94
2.3.8. Nitritos y Nitratos	97
<u>Determinación simultánea de nitrito y nitrato</u>	97
2.3.9. Materia Orgánica (MO)	102

---

2.3.10. Determinación de fenoles totales	105
<b>3. METODOLOGÍA DESARROLLADA PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOLES TOTALES</b>	106
3.1. Reacción química y diseño del sistema	106
3.2. Optimización de variables	108
3.3. Optimización de parámetros químicos	109
3.3.1. Variación de la concentración de ferricianuro de potasio	109
3.3.2. Variación de la cantidad de tartrato doble de sodio y potasio	111
3.3.3. Variación de la relación de cloruro de amonio y amoníaco.	112
3.3.4. Variación de la cantidad de 4-aminoantipirina	114
3.4. Optimización de parámetros instrumentales FIA y del sistema	115
3.4.1. Aplicación del método Simplex	117
3.5. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DEL MÉTODO	121
3.5.1. Curva de calibrado y límite de detección	121
3.5.2. Precisión y reproducibilidad	123
3.6. VALIDACIÓN DEL MÉTODO	124
3.7. DETERMINACIÓN DE FT EN EL CSM EN EL PERIODO ESTUDIADO	125
<b>4. ANALISIS MICROBIOLÓGICO</b>	129

4.1. PARAMETROS MICROBIOLÓGICOS EN EL AGUA	129
4.1.1 Coliformes totales	130
4.1.2 Escherichia coli	134
4.1.3. Pseudomonas aureginosa.	137
<b>Capítulo 5: CONCLUSIONES</b>	<b>141</b>
<b>Capítulo 6: BIBLIOGRAFIA</b>	<b>148</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>159</b>
A.1	160
A.2	165
A.3	166
A.4	178

---

AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación
ArO <sup>-</sup>	Ion fenóxido
B	Vértice de mejor respuesta
BR1	Primer reactor
BR2	Segundo reactor
CAA	Código de Alimentos Argentinos
CENSO	Recuento de personas que conforman una población estadística
Chr-R	Reactivo cromogénico
CR	Punto de contracción cercano al valor respuesta
CSM	Canal San Martín.
CW	Punto de contracción cercano a la peor respuesta
DP	Disolución portadora
DR 831/93	Decreto Reglamentario 831/93
E	Punto de expansión
E. coli	Escherichia coli
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica dihidratado
EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (Environmental Protection Agency)
FDA	Food and Drug Administration
FIA	Análisis en flujo continuo
FT	Fenoles totales
hab.	Habitantes
ICA	Índices de calidad

---

LD	Limite de detección
M	Muestra
M <sub>1</sub>	Muestra 1
M <sub>2</sub>	Muestra 2
M <sub>3</sub>	Muestra 3
M <sub>4</sub>	Muestra 4
M <sub>5</sub>	Muestra 5
M <sub>6</sub>	Muestra 6
M <sub>7</sub>	Muestra 7
M <sub>c</sub>	Bucle de mezcla
MO	Materia orgánica
N	Vértice próximo a la mejor respuesta
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Nitrógeno como amonio
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrógeno como nitritos
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrógeno como nitratos
OD	Oxígeno disuelto
OMS	Organización Mundial de la Salud
P	Centroide del Simplex
R	Punto de reflexión
RC	Reactivo color
SD	Desviación estándar
SMN	Servicio Meteorológico Nacional
STD	Sólidos totales disueltos

UCPyPFE	Unidad de Coordinación de Programas y Proyectos con Financiamiento Externo
UESRRD	Unidad Ejecutora del Servicio de Riego del Río Dulce
UFC 100 mL <sup>-1</sup>	Unidades formadora de colonias cada 100 mL
UN	Naciones Unidas
UNC	Universidad Nacional de Córdoba
UNE	Una Norma Española
UNICEF	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
UNSE	Universidad Nacional de Santiago del Estero
VI	Volumen de inyección
W	Vértice de peor respuesta
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu\text{L}$	Microlitros

---

Tabla		Página
1	Valores mínimo y máximo de temperatura ambiente y de agua en los tres periodos (en M <sub>1</sub> , M <sub>2</sub> , M <sub>3</sub> , M <sub>4</sub> , M <sub>5</sub> , M <sub>6</sub> y M <sub>7</sub> ).	74
2	Variables y respuesta del simplex inicial.	117
3	Coordenadas y absorbancia obtenida para cada vértice en el simplex de fenol.	118
4	Absorbancias obtenidas para las disoluciones de calibrado de fenol.	121
5	Regresión lineal para fenoles totales.	122
6	Validación del método.	124

---

Figura		Página
1	Fotografía CSM para uso con fines recreativos.	3
2	Fotografía del CSM al cruzar por barrios del Departamento Capital.	4
3	Fotografía del CSM con presencia de animales.	4
4	Fotografía del CSM en los meses en que se interrumpe el agua.	5
5	Fotografía del CSM en los meses en que se realiza tareas de limpieza.	5
6	Disponibilidad del agua en el planeta.	10
7.a	Mapa de Argentina.	31
7.b	Mapa de Santiago del Estero.	31
7.c	Situación de los puntos de muestreo elegidos para los análisis del agua del CSM.	45
8	Santiago del Estero, Argentina. Río Dulce y Río Salado.	33
9	Recorrido del Río Dulce, Dique Derivador Los Quiroga, CSM y su recorrido.	35
10	Argentina. Santiago del Estero. Zona de Estudio y toma de muestra, CSM.	54
11	Localización geográfica de M <sub>1</sub> .	55
12	Localización geográfica de M <sub>2</sub> .	55
13	Localización geográfica de M <sub>3</sub> .	56
14	Localización geográfica de M <sub>4</sub> .	56

---

15	Localización geográfica de M <sub>5</sub> .	57
16	Localización geográfica de M <sub>6</sub> .	57
17	Localización geográfica de M <sub>7</sub> .	58
18	Valores de pH vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	76
19	Valores de OD vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	80
20	Valores de SDT vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	83
21	Valores de alcalinidad vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	85
22	Valores de dureza total como CaCO <sub>3</sub> vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	89
23	Valores de cloruros vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) período III y las medias calculada para cada muestra.	91
24	Valores de sulfato vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	93
25	Valores de hierro total vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	96
26	Sistema de inyección en flujo para la determinación	98

---

	simultánea de nitritos y nitratos.	
27	Valores de nitritos vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	99
28	Valores de nitratos vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	101
29	Valores de MO vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	104
30	Reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferricianuro de potasio.	106
31	Diseño propuesto para la determinación de fenoles totales.	107
32	Variación de la cantidad de ferricianuro de potasio en disolución portadora.	110
33	Variación de la cantidad de tartrato doble de sodio y potasio.	111
34	Variación de las cantidades relativas de cloruro de amonio y amoníaco en gramos ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ ).	113
35	Variación de cantidad de 4-aminoantipirina en la disolución de reactivo color.	114
36	Posibles movimientos en un simplex de tamaño variable.	116
37	Respuesta en función al número de vértice para fenol.	119
38	Curva de calibrado para fenoles totales.	122
39	Valores de FT vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	127

---

40	Valores de <i>coliformes totales</i> vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	133
41	Valores de <i>E. coli</i> vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	136
42	Valores de <i>Pseudomonas aureginosa</i> vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculada para cada muestra.	139

# *Justificación y Objetos del Trabajo*

En las últimas décadas la provincia de Santiago del Estero (Argentina) ha experimentado un deterioro en la calidad de sus aguas. Las principales causas de este detrimento coinciden con un aumento de la densidad poblacional asociado a la ausencia de políticas de planificación urbana y de tratamiento de aguas.

El Canal San Martín (CSM) en su recorrido atraviesa la Ciudad de Santiago del Estero pasando por áreas con elevada población. En la provincia de Santiago del Estero entre los meses de octubre a marzo se registran las temperaturas más elevadas (40-50 °C), con muchos días de intenso calor (SMN, 2018). Es por ello que el CSM resulta ser una atractiva opción para mitigar las excesivas temperaturas.

El CSM, es un canal de riego, no para uso recreativo, sin embargo, en los meses de elevadas temperaturas, es utilizado como balneario por la población aledaña a lo largo de todo su recorrido (Figura 1), en especial, para aquellas personas de escasos recursos y más vulnerables que no tienen la posibilidad de acceder a balnearios o centros recreativos, lugares que cuentan con los controles sanitarios adecuados y necesarios para la salud.

El CSM carece de control sanitario y de indicaciones o advertencias adecuadas por parte de los organismos responsables, para impedir la utilización del canal como balneario.

Dado que los niños son prioritariamente los grupos poblacionales más expuestos a los peligros y riesgos que supone sumergirse en esas aguas, y ante la falta de información referida a la presencia de contaminantes, especialmente en la época de intenso calor, surge la necesidad de conocer las características de las

aguas del CSM en diferentes épocas del año, y evaluar este problema que afecta directamente, no sólo al medioambiente, sino también a la salud de la población.

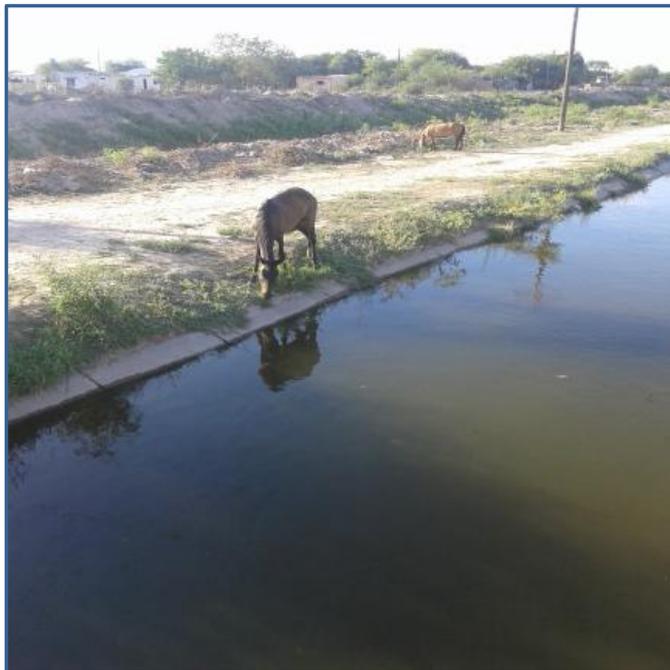
En el presente trabajo se realiza la caracterización de las aguas del Canal San Martín (Santiago del Estero, Argentina) en distintos puntos del canal y en diferentes épocas del año. En las figuras siguientes (Figuras: 1, 2, 3, 4 y 5) se presentan fotografías ilustrativas de las diferentes zonas del canal y en diferentes épocas del año. En ellas se puede apreciar que el canal se emplea como balneario y que existe la presencia de animales a la vera del mismo.



**Figura 1. Fotografía del CSM para uso con fines recreativos.**

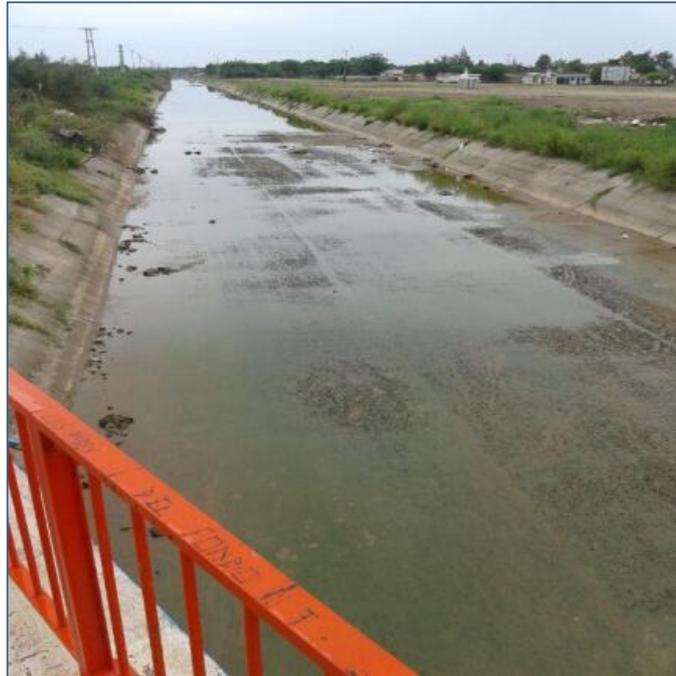


**Figura 2. Fotografía del CSM al cruzar por barrios del Departamento Capital.**



**Figura 3. Fotografía del CSM con presencia de animales.**

Las figuras 4 y 5 muestran el CSM cuando se interrumpe el agua y en los meses en que se realiza la limpieza y reparación, respectivamente.



**Figura 4. Fotografía del CSM en los meses en que se interrumpe el agua.**



**Figura 5. Fotografía del CSM en los meses en que se realizan tareas de limpieza.**

El objetivo principal planteado para este estudio consistió en conocer la calidad química de las aguas superficiales del CSM en su paso por la Ciudad Capital

de Santiago del Estero mediante la caracterización de las mismas, en distintos puntos del canal y en distintas épocas del año. Para ello se seleccionaron 7 (siete) sitios de muestreo distribuidos en el área del estudio y en cada uno de ellos se tomaron 6 (seis) muestras para su análisis, en diferentes estaciones del año desde septiembre de 2014 hasta marzo de 2017.

Se han puesto a punto metodologías de análisis para la determinación de parámetros físicos, químicos y biológicos (temperatura, pH, dureza, conductividad, sólidos totales disueltos, oxígeno disuelto, cloruros, alcalinidad, dureza total, hierro, sulfatos y materia orgánica, fenoles totales, nitritos, nitratos, *Coliformes totales*, *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*). También fueron medidos flúor y arsénico únicamente algunos meses, dado que los valores obtenidos resultaron inferiores a los límites exigidos por OMS y CAA. Esto es coherente con el hecho de que el agua del CSM proviene del Río Dulce que al ser una masa de agua tan grande su presencia es mínima por la gran dilución. Como el costo y tiempo requerido para realizar estos análisis es elevado, y al detectar que el principal problema estaba en OD, MO, FT, *Coliformes totales*, *E. coli* y *Pseudomonas aureginosa*, se centró el interés en estos parámetros.

Los objetivos específicos del trabajo son los siguientes:

1. Recopilar y resumir los trabajos de investigación realizados sobre la calidad química de las aguas superficiales del Canal San Martín.
2. Definir las estaciones de muestreo de las aguas superficiales.
3. Establecer los parámetros físico-químicos que caracterizan la calidad del agua superficial.

4. Definir el plan de muestreo de acuerdo con un cronograma.
5. Recolectar y transportar las muestras de agua al laboratorio.
6. Analizar las muestras.
7. Comparar los valores obtenidos con los establecidos en el Reglamento de Argentina.

Los resultados obtenidos tras el análisis de la calidad del agua del CSM se pondrán a disposición de los responsables de las distintas administraciones con competencia en el tema, para estudiar más a fondo los problemas y consecuencias que, actualmente y en un futuro, puede acarrear la calidad de agua del CSM.

En base a los resultados obtenidos se pretende crear conciencia del eventual riesgo que presupone a las personas el uso de ese canal de riego usado con fines recreativos, en su paso por las zonas más pobladas de la ciudad.

# *Introducción*

## 1. EL AGUA, UN RECURSO INDISPENSABLE

El agua es un recurso indispensable para el desarrollo de la vida de todos los seres vivos y necesario para las actividades económicas y sociales que implican al hombre como, por ejemplo, industrias, alimentación, higiene, salud, plantas, riego, actividades recreativas, etc.

El agua líquida se encuentra principalmente en océanos, una menor parte en glaciares, en ríos subterráneos y superficiales, lagos, lagunas, arroyos, manantiales, cascadas, torrentes, estuarios, canales y embalses, (*López Pasquali, 2010*). En el planeta, el 97% es agua salada, el 2% se encuentra atrapada en capas de hielo y glaciares, por lo tanto, sólo el 1% restante puede ser utilizada por el ser humano. En la figura 6 se muestra la disponibilidad del agua en el planeta.

Durante siglos se ha considerado el agua como un recurso ilimitado que, en consecuencia, no era preciso administrar cuidadosamente, pero en estos momentos, a principios del siglo XXI, mucha gente no piensa lo mismo. Las demandas actuales de agua dulce son las mayores de la historia de la humanidad, y están en progresivo aumento. La necesidad de agua en el mundo ha crecido un 600% en los últimos 100 años, un crecimiento exponencial que se explica por el incremento de la población y el desarrollo industrial. El agua dulce comienza a resultar un bien escaso, que además sufre problemas de contaminaciones de todo tipo y deterioro del entorno natural, lo cual afecta a la vida y a la salud.



**Figura 6. Disponibilidad del agua en el planeta.**

Centro virtual del agua en el planeta, 2018. <https://agua.org.mx/en-el-planeta/#cuanta-hay>.

## 1.1. El derecho al agua

Hay que destacar la importancia del agua como derecho fundamental, es así como en 2010, Ofelia Montenegro (*Montenegro de Siquot, O., 2010*) menciona que “los factores que componen el derecho del agua: el derecho de las personas a este recurso, la responsabilidad de los poderes públicos, el servicio de acceso a todas las personas y el ámbito de aplicación de los estados”. De igual manera,

Romero Pérez (*Romero Pérez, 2014*), entre otros, consideran el agua como un derecho humano, como servicio público y como bien económico.

Durante años la sociedad y los organismos gubernamentales se han estado preocupando por los recursos hídricos y su utilización. Un Informe redactado por las Naciones Unidas (UN) sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, “Agua para todos, agua para la vida” (*del Agua, Tercer Foro Mundial, 2003*), informa los siguientes datos referido a los recursos disponible del agua: “Aunque el agua es el elemento más frecuente en la Tierra, únicamente el 2,53% del total es agua dulce y el resto es agua salada. Aproximadamente las dos terceras partes del agua dulce se encuentran inmobilizadas en glaciares y al abrigo de nieves perpetuas”.

En este mismo sentido la Organización Mundial de la Salud (OMS) también indica que el agua es necesaria para la vida (*Salud, O. M., 2006*). Sin embargo, la cantidad de agua dulce en el planeta es limitada. También las UN publican un informe titulado: “Agua y energía” (*Water, U. N., 2014.*), dando idea de la interrelación entre el agua y la energía por lo que el agua es indispensable en lo que respecta a producción, distribución y uso de la energía. Como así también se requiere de la energía para extracción, entrega y calidad de agua.

Un problema adicional respecto al agua lo refiere la OMS junto al Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF), (*OMS y UNICEF. Comunicado de prensa, 2017*) donde se proporcionan datos de la distribución desigual del agua en el mundo, ya que dos mil cien millones de personas en el mundo carecen de agua potable en sus hogares, ochocientos cuarenta y cuatro millones no disponen de servicio básico de agua potable en el hogar, doscientos sesenta y tres millones

dedican más de treinta minutos al día en buscar agua y ciento cincuenta y nueve millones consumen aguas superficiales (ríos, arroyos y lagos) sin tratamiento.

En otras publicaciones de las UN, como por ejemplo “Agua para un mundo sostenible”, (Connor, R., 2015) se informa de la importancia de los recursos hídricos y servicios vinculados con el agua, de manera tal que sus beneficios se deben gestionar, maximizar y compartir equitativamente en el mundo, dando idea de que el agua se reconoce y gestiona como el recurso esencial que soporta todos los aspectos del desarrollo sostenible.

Por otra parte, las UN en su publicación “Agua y empleo” (United Nations, 2016), se refieren al agua como el componente principal en todos los sectores de la economía para crear y mantener diversos puestos de trabajo. Es así como “La mitad de la mano de obra mundial está empleada en ocho sectores que dependen del agua y de los recursos naturales: agricultura, bosques, pesca, energía, producción con uso intensivo de recursos, reciclaje, construcción y transportes”.

Otra publicación de las UN referida a “Aguas residuales: El recurso desaprovechado” (Connor, R., et al., 2017) destaca la importancia del uso del agua en la mayoría de las actividades realizadas por el hombre, donde se generan aguas residuales, que se vierten sin tratamiento al medio ambiente, excepto en los países más desarrollados. Esto impacta de forma negativa en diversas áreas, como salud, productividad económica, calidad de los recursos de agua dulce ambiental y los ecosistemas. Además, el aumento de aguas residuales generadas y su nivel de contaminación es directamente proporcional al aumento de la demanda global de agua. En este sentido se busca concienciar a la población en general y a las personas responsables de la toma de decisiones en el ámbito privado, gobierno, asociaciones

civiles, etc. sobre los principales beneficios tanto sociales, como ambientales y económicos esenciales para el desarrollo sostenible en el manejo de aguas residuales. Este año, se acaba de publicar el nuevo Informe mundial sobre el desarrollo de los recursos hídricos en 2018, “Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua”, presentado durante el 8º Foro Mundial del Agua en Brasil el 19 de marzo (Sonneveld, B. G. J. S., y Alfara, A. 2018). Con esta publicación se busca informar a todas las partes de la comunidad, responsables políticos y personas que toman decisiones importantes referidas a las potenciales soluciones para afrontar todos aquellos desafíos actuales de la gestión del agua en diversas aéreas, como por ejemplo agricultura, ciudades sostenibles, reducción del riesgo de desastres naturales y calidad del agua.

## **1.2. Calidad del agua**

Se define calidad de agua al conjunto de características físicas, químicas, biológicas y radioactivas que reúnan los requisitos fijados por diferentes organismos según su uso. La calidad del agua viene determinada por su composición química y se establece en función del uso al que se destine.

En general, se puede afirmar que el origen de la contaminación de las aguas está ligado a alguna de estas cuatro actividades:

- Contaminación por actividades urbanas, consecuencia de la inadecuada eliminación y ubicación de los residuos, junto a las aguas residuales urbanas procedentes de usos domésticos (limpieza y cocina) y sanitarios, así como de la limpieza de calles.

- Contaminación de las aguas por prácticas agrícolas, debida fundamentalmente a la utilización de fertilizantes y biocidas en exceso.
- Contaminación de aguas por explotaciones ganaderas, debida a compuestos orgánicos y biológicos procedentes de residuos de instalaciones ganaderas y purines de animales estabulados.
- Contaminación del agua por actividades industriales, la cual es el más diverso, complejo y en muchos caso difícil de eliminar.

Los productos de cada una de estas fuentes de contaminación guardan cierta semejanza entre sí. Así por ejemplo, la contaminación urbana se manifiesta por el aumento de la salinidad en el agua, adición de materia orgánica (que se puede manifestar como amonio,  $\text{NH}_4^+$ , nitratos,  $\text{NO}_3^-$  y nitritos,  $\text{NO}_2^-$ ) y posible contaminación biológica, mientras que la contaminación de origen agrícola, se manifiesta por fuertes incrementos de compuestos nitrogenados, la presencia de organoclorados y otros compuestos orgánicos en las aguas.

Los procesos contaminantes, independientemente de su origen, se encuentran afectados, en cantidad e importancia, por las características del medio receptor, los usos del agua y calidades exigidas a la misma, aportes hídricos indirectos en relación a las características de la zona y otros factores que afecten a la dispersión de los contaminantes.

### **1.3. Regulación**

Existen organismos nacionales e internacionales destinados a regular las características y distribución del agua según su uso. Entre ellos, la OMS y las UN, en lo referente a calidad de agua, describen detalladamente los parámetros a tener en

cuenta para garantizar el suministro de agua segura. También, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), fijan las Normas UNE, pilar fundamental de la infraestructura de la Calidad. Así mismo, existen diferentes organismos que fijan las normativas específicas para cada país. En Argentina se encuentra el “Código de Alimentos Argentino” (CAA) (*Código Alimentario Argentino, 2012*), la “Ley Nacional 24.051 de Desechos Peligrosos” reglamentada por el Decreto Reglamentario 831/93, (DR 831/93) aplicada por la Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente Humano de la Presidencia de la Nación (*Ley 24.051 DR 831/93, 1993*) y las Normativas de Recursos Hídricos de la Nación.

## **2. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA**

Las aguas superficiales son utilizadas en muchas actividades del hombre: agricultura, riego, navegación, generación de energía eléctrica, industria, potabilización para consumo humano, recreación etc..

El agua, es uno de los elementos más difíciles de caracterizar, en especial las aguas superficiales dada su constante movilidad. Las aguas superficiales tienen su origen en las precipitaciones, no se infiltran ni regresan a la atmósfera por evaporación y pueden surgir de manantiales como producto de las aguas subterráneas. Se presentan en forma torrentosa (ríos, arroyos) o quieta (lagos, embalse).

La composición química del agua superficial en cualquier punto refleja importantes influencias: litológicas, atmosféricas, climáticas y antropogénicas, por lo que es fundamental poder identificar y cuantificar estas influencias. Los ríos y los

canales son sistemas dinámicos que modifican su naturaleza a lo largo de su curso, debido a cambios en las condiciones físicas tales como las pendientes y la geología de su lecho (*Bellos, D. y Sawidis, T., 2005*).

Cuando se estudia la calidad de las aguas de un río o un canal, se comparan los valores medidos de la concentración de un parámetro fisicoquímico o biológico, con los estándares de calidad establecidos en algún instrumento legal, y definidas de acuerdo con criterios de uso del agua (*Kowalkowski, T., et al., 2006*).

Para llevar a cabo el análisis y la caracterización química y biológica del agua se establecen una serie de parámetros o índices de calidad (ICA) que son además usados para establecer las condiciones necesarias para proponer políticas de gestión y conservación (*Chang, N., et al., 2001*).

Los primeros ICA incluían nueve variables (oxígeno disuelto, demanda bioquímica de oxígeno, coliformes fecales, pH, nitratos, fosfatos, temperatura y turbiedad) y demostraron ser muy útiles para establecer de manera integral las condiciones de la calidad del agua y así proponer diferentes modos de utilización. Pero además, dependiendo de las características de la zona de análisis, es necesario establecer y dar seguimiento a otro tipo de parámetros y potenciales contaminantes del agua.

## **2.1 Parámetros/ índices de calidad del agua**

Los principales parámetros fisicoquímicos empleados en la clasificación de la calidad del agua del Canal San Martín que se ha estudiado en esta memoria se describen a continuación:

## **ANALISIS FISICOQUIMICO**

### **2.1.1. Temperatura**

La temperatura es un parámetro físico del que va a depender la vida en el agua. Un incremento de la temperatura reduce la concentración de oxígeno en disolución, disminuyendo de esta manera la capacidad de supervivencia de los seres vivos que habitan esas aguas.

### **2.1.2. pH**

El potencial de hidrógeno es un parámetro fundamental de la calidad del agua que indica la acidez o alcalinidad. El valor del pH del agua condiciona las reacciones químicas y biológicas y por tanto la actividad biológica. En aguas de ríos no contaminados los valores de pH varían entre 6,0 - 8,5. Valores superiores o inferiores a estos producen limitaciones en el desarrollo y fisiología de los organismos acuáticos, en general y en la biota de los humedales en particular. Además, si las aguas son demasiado ácidas, y están canalizadas, pueden disolver metales de la conducción (Pb, Cu, Zn, etc.) y producir problemas de salud, al ser ingeridas la aguas o simplemente por contacto con la piel.

### **2.1.3. Conductividad**

La conductividad eléctrica (CE) de una disolución puede definirse como la capacidad de ésta para transmitir la corriente eléctrica, y dependerá, además del voltaje aplicado, del tipo, número, carga y movilidad de los iones presentes y de la viscosidad del medio en el que éstos han de moverse. Por esta razón, y dado que la

viscosidad depende de la temperatura, la conductividad está influenciada por los cambios de temperatura. De hecho, la conductividad eléctrica del agua aumenta en un 2-3% para un aumento de 1 °C de la temperatura del agua. De igual manera, en soluciones acuosas, la conductividad es directamente proporcional a la concentración de sólidos disueltos, principalmente de sales minerales. La relación entre conductividad se relaciona con los sólidos totales disueltos y con los iones mayoritarios por la siguiente igualdad:

$$1,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = 1 \text{ ppm} \text{ o } 2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = 1 \text{ ppm (mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ de CaCO}_3)$$

#### **2.1.4. Oxígeno disuelto (OD)**

El oxígeno disuelto es uno de los parámetros más importantes para la vida acuática y la ecología de los ríos. Su concentración se reduce cuando se vierte materia orgánica, puesto que para su descomposición los microorganismos necesitan oxígeno que extraen del medio. Por esta razón la cantidad de oxígeno disuelto en el agua estará relacionado con la materia orgánica que contenga.

#### **2.1.5. Sólidos totales disueltos (STD)**

Los sólidos totales disueltos son una variable que debe ser considerada en los estudios de aguas de ríos, para estimar su dinámica. Se expresan como  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  que corresponde a la medida de todas las sustancias inorgánicas y orgánicas contenidas en un líquido en forma molecular, ionizadas. Su valor se ve afectado por el tipo de sales presentes, tiempo de disolución, temperatura, gases disueltos, pH y factores que afectan a la solubilidad.

### 2.1.6. Alcalinidad

La alcalinidad es una medida de la capacidad de neutralización del agua. Viene determinada por la presencia de iones bicarbonato o hidroxilo. Indica la presencia de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos y menos significativamente de boratos, silicatos, fosfatos y sustancias orgánicas. Se expresa como equivalentes de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). La composición de las especies de la alcalinidad depende del pH, la composición mineral, la temperatura y la fuerza iónica.

Su presencia en las aguas naturales es importante ya que contribuye a mantener el balance iónico y a evitar propiedades corrosivas.

### 2.1.7. Dureza

Cuando se hace referencia a la dureza del agua, se habla de la representación de la concentración de cationes metálicos multivalentes presentes en ella. Se clasifica en agua carbonatada (sensible al calor, que precipita a altas temperaturas) y no carbonatada (no removible por calor, como sulfatos, nitratos y cloruros). La dureza más común es la del calcio y el magnesio, razón por la cual estos elementos solo se toman en consideración para determinar esta característica, y los valores de dureza total se expresan como  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Se entiende como dureza total del agua a la suma de las durezas individuales, debido a la presencia fundamentalmente de los iones calcio y magnesio, y con menor frecuencia estroncio y bario, en forma de carbonato o carbonatos ácidos. Se considera que un agua es blanda cuando la concentración de dureza total es de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , mientras que un agua es dura cuando la

concentración de dureza total es superior a los  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  y significa que contiene sales incrustantes, dificulta la cocción de legumbres e impide la formación de espuma del jabón.

### **2.1.8. Cloruros**

Los cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), se pueden encontrar en el agua como sales de sodio, potasio, calcio o magnesio y, la cantidad de cloruros presente en una muestra de agua se debe a los diferentes orígenes del mismo. Su existencia en aguas de consumo no es un inconveniente principal para la salud, pero si modifica el gusto del agua, proporcionándole un sabor salado y desagradable, cuando está presente en forma de  $\text{NaCl}$  a concentraciones de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cuando el  $\text{Cl}^-$  en agua, se debe a las sales de  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{MgCl}_2$ , su presencia puede ser inadvertida aun a concentraciones muy elevadas, ya que reduce el sabor salado.

La mayor cantidad de cloruro se detecta en aguas de origen residual, ya que el  $\text{NaCl}$  es normal en la dieta y pasa inalterado a través del aparato digestivo. Su concentración se expresa en  $\text{mg. L}^{-1}$ .

### **2.1.9. Sulfatos**

Los sulfatos se encuentra de forma natural en diversos minerales y es la forma más común en la que lo puede presentar el azufre como por ejemplo en el yeso, baritina, sal de Epsom, sal de Glauber, etc... Se lo utiliza en diferente áreas de la industria como por ejemplo en la elaboración de fármaco, fertilizantes, colorantes, como aditivos de alimentos y detergentes, fabricación de pólvora,

caucho, baterías de autos y otros. Sus sales en medio acuoso son moderadamente solubles a muy solubles, por lo que se lo puede encontrar en el agua en diferentes concentraciones, ocasionando al agua un sabor amargo y un efecto laxante para quienes consumen este tipo de agua, siendo esto muy importante para la salud de los niños y ancianos quienes son los grupos más sensibles a este tipo de afecciones. Su presencia en el agua se debe fundamentalmente a la disolución de sus sales existente en el terreno.

Por otra parte su presencia en cantidades elevadas, en el agua que tienen un pH ácido, le otorgaría a la misma propiedades corrosivas, las cuales podrían ser un inconveniente en la industria de la construcción, ya que afectaría directamente a la resistencia del hormigón, reduciendo la vida útil del mismo. Su concentración en agua se expresa en equivalentes de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

### **2.1.10. Hierro total**

El hierro se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza formando parte de minerales como por ejemplo en pirita, cromitas, limonitas, etc. y en materiales arcillosos naturales ricos en óxidos e hidróxidos de hierro. Es uno de los metales que más se lo utiliza en la industria y la construcción.

Como se menciona anteriormente el hierro al estar presente en minerales y materiales arcillosos de forma natural y por efecto de las precipitaciones, el agua disuelve sus sales provocando el aumento de la cantidad de hierro presente en el agua de mares, lagunas, ríos, etc. El incremento de la cantidad de hierro presente en el agua también se puede ocasionar por la corrosión de materiales de hierro, que se manifiesta ocasionalmente un color rojizo y un sabor astringente del agua, pero

el agua puede presentar elevados niveles de hierro y no ser fácilmente visible . Su concentración en agua se expresa en  $\text{mg. L}^{-1}$ .

Es uno de los elementos más importante presente en nuestro organismo, esencial para la vida, por lo que niveles bajos de hierro puede verse reflejado en la salud de los individuos por presentar un cuadro de anemia, siendo uno de los principales desorden nutricional en el mundo. Sin embargo la ingesta de cantidades elevadas de hierro también puede ser perjudicial para la salud de los individuos ya que se puede desarrollar la hemocromatosis o presentar complicaciones gastrointestinales, náuseas y/o vómitos.

#### **2.1.11. Nitritos**

Los nitritos existen en la naturaleza como resultado de la oxidación incompleta del amonio o de la reducción del nitrato. El uso de nitrato o sales amoniacales como fertilizante en la agricultura, incrementa su concentración en la superficie del suelo y en el agua superficial.

Los nitritos son de particular interés en la salud porque convierten la hemoglobina en la sangre a metamoglobina, la que reduce la cantidad de oxígeno que se transporta en la sangre. Como resultado, las células no tienen suficiente oxígeno para funcionar adecuadamente en el organismo. A esta condición se le llama metamoglobinemia. La presencia de nitrito en el agua natural da una idea de contaminación, y también se suele utilizar como indicador de contaminación por vertidos urbanos “no recientes”.

### 2.1.12. Nitratos

Nitrato se forma naturalmente como producto final de la descomposición de productos animales y vegetales, lo que hace que este proceso sea la fuente principal de iones nitrato en el ambiente terrestre y acuático.

Nitrato y nitrito también pueden ser liberados al aire, al agua y al suelo en lugares donde se producen o usan abonos o productos similares. Es así como la causa más importante de contaminación por nitratos está dada por el uso indiscriminado de fertilizantes nitrogenados, ya que, al sobrepasar la capacidad de las plantas para asimilarlo, el nitrato remanente pasa por lixiviación al subsuelo, e se incorporará a las aguas subterráneas o bien son arrastrados hacia los cauces y reservorios superficiales.

El consumo de aguas o alimentos ricos en nitratos produce graves problemas de salud, debido a su transformación en nitritos por participación de unas bacterias existentes en el estómago y vejiga urinaria.

Es importante destacar que la materia orgánica existente interactúa con los microorganismos presentes en el agua lo que podría causar la mineralización del nitrógeno orgánico, ya sea a la forma nítrica ( $\text{N-NO}_3^-$ ) como a la forma amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), siendo la temperatura y la humedad otros factores ambientales importante que participan en este proceso, como así también la aireación y el pH. Es preciso señalar que entre las vías de pérdidas de nitrógeno del sistema suelo-planta, se debe mencionar la lixiviación, desnitrificación y volatilización del amonio.

### **2.1.13. Materia orgánica (MO)**

Todos los cuerpos de aguas naturales contienen MO, la que se puede encontrar en suspensión (partículas gruesas) o MO disuelta. La mayor contaminación del agua con MO tiene en general tres orígenes: domestico-urbano, agrícola e industrial, y es descompuesta por bacterias, protozoarios y diversos organismo mayores. Ese proceso de descomposición ocurre tanto en el agua como en el suelo y se lleva a cabo mediante reacciones químicas que requieren oxígeno para transformar sustancias ricas en energía en sustancias pobres en energía. Las aguas naturales sin contaminar presentan concentraciones de MO muy baja. Por consiguiente la MO es un parámetro de la calidad de agua.

### **2.1.14. Fenoles totales (FT)**

Los fenoles, son compuestos aromáticos orgánicos que tienen como grupo funcional el grupo hidroxilo. Los mismos se encuentran en aguas superficiales en forma natural por descomposición de la materia orgánica o por origen antropogénico. La solubilidad de los fenoles en agua depende de su estructura y relación entre los carbonos y grupos hidroxilos existentes, en forma general, se establece que su solubilidad se incrementa a pH mayor que siete (7).

Su presencia en el agua de forma natural lo conforman un grupo de sustancias químicas orgánicas de importancia biológica que se encuentran en algunas estructuras celulares de plantas y árboles u originados como productos del metabolismo celular y que luego pueden ingresar al agua. Otros, fenoles hidrosolubles o condensados, se encuentran almacenados en las vacuolas de los

tejidos vegetales, ellos se pueden acumular en grandes cantidades en los tejidos secos, los cuales son solubles en agua y por su bajo grado de polimerización se usan en la industria peletera para teñir. Este tipo de compuestos ingresan a los sistemas acuáticos por descomposición de tejidos vegetales o por descargas de aguas residuales de la industria peletera y maderera. Algunos fenoles son compuestos altamente polimerizados (ligninas), los cuales contienen grupos metoxilos, insolubles en el agua y representan del 20 al 30% de la masa total de la madera que pueden ingresar al sistema acuático a partir de los desechos de industrias de celulosa.

Los fenoles de origen antropogénicos, causados por las actividades del hombre, provienen de sus diversas aplicaciones industriales, por ejemplo los clorofenoles sintéticos, altamente tóxicos y persistentes en el ambiente, se utilizan en la preparación de plaguicidas, en la industria de la pulpa del papel y como conservante de la madera. Otros intervienen en la producción de desinfectantes, antisépticos, edulcorantes, oxidantes, colorantes, perfumes, cosméticos, industria de medicamentos, también se lo encuentra en la industria del nylon y de otras fibras sintéticas, entre otros.

En la actualidad la presencia de compuestos fenólicos en el ambiente se debe fundamentalmente a la actividad industrial del total de los compuestos fenólicos presente en el medioambiente, aproximadamente el 4% es de origen natural, mientras que el 96% restante es de origen antropogénico (*Camacho Campos, 2009*).

Mohan y colaboradores expresan que en los procesos de producción industrial se expulsan alrededor del 26.3% de los fenoles al aire, aproximadamente un 73,3% se depositan en las aguas y cerca del 0,4% en el suelo y sedimentos acuáticos (Mohan, J., et al., 2004)

La presencia de fenoles en el agua, puede ocasionar efectos perjudiciales en la salud de los individuos expuestos a este tipo de aguas, pero su efecto nocivo dependerá fundamentalmente de su estructura química.

Su concentración en agua se expresa en  $\text{mg.L}^{-1}$  o  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

### **ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO**

El análisis microbiológico del agua, tiene como objetivo determinar la presencia de microorganismos que puedan modificar sus características y puedan resultar dañinos para el ser humano (microorganismos patógenos).

Idealmente, el agua que se vaya a beber no debe contener ningún microorganismo del que se sepa que es patógeno, ni ninguna bacteria indicativa de contaminación fecal.

Todos los organismos que se encuentran en el agua son importantes en el momento de establecer el control de la calidad de la misma sin considerar si tienen su medio natural de vida en el agua o pertenecen a poblaciones transitorias introducidas por el ser humano. En términos generales, los mayores riesgos microbianos son los derivados del consumo de agua contaminada con excrementos humanos o animales (incluidos los de las aves). Los excrementos pueden ser fuente de patógenos, como bacterias, virus, protozoos y helmintos. A efectos prácticos, el

interés se centra en la presencia e importancia de organismos sustitutos como indicadores de la posible presencia de patógenos.

Hay muchos seres vivos que se emplean como indicadores de la calidad de un agua. Así, según predominen unos organismos u otros, podremos saber el estado de un agua.

En general, la mayoría de las normativas recogen una serie de análisis microbiológicos mínimos: *coliformes totales y fecales; bacterias aerobias, estreptococos fecales, microorganismos parásitos y/o patógenos*. Entre los más importantes, por la información que proporcionan como índice de calidad del agua, se encuentran las bacterias.

#### **2.1.15. Coliformes totales**

El grupo de bacterias *coliformes* no son dañinos para el hombre y, de hecho, son útiles para destruir la materia orgánica en los procesos biológicos del tratamiento de las aguas residuales.

Entre las principales vías de infección al estar expuesto con aguas contaminadas con estos organismos, son la ingesta (bebida) y el contacto directo (baño). Su presencia en agua se debería a excremento de origen animales o humanos u otras fuentes. En consecuencia, la OMS hace referencia de que los agentes transmisores en el agua producen efectos sobre la salud humana que varían en gravedad, desde gastroenteritis leve a diarrea grave, a veces mortal, disentería, hepatitis y fiebre, (*Salud, O. M., 2006*).

Desde hace mucho tiempo se han utilizado como indicador ideal de contaminación fecal. Su presencia se interpreta como una indicación de que los

organismos patógenos pueden estar presentes y su ausencia indica que el agua se halla exenta de organismos productores de enfermedades.

#### **2.1.16. Esherichia coli (E. coli.)**

Los alimentos y agua contaminada son las formas más comunes de ser expuestos a *E. coli*. La presencia de *E. coli* en el agua es una fuerte indicación de una contaminación reciente de aguas residuales o contaminación de residuos de animales. Así, la relación CF/SF (*Coliformes Fecales/Estreptococos*) contenidos en una muestra, puede usarse para demostrar el tipo de contaminación, humana o animal. Son muchos los estudios que se han realizado en todo el mundo para evaluar la relación entre la calidad del agua utilizada para actividades recreacionales así como para los efectos adversos en la salud de las personas que tienen contacto con el agua a través de actividades recreativas (natación, pesca, etc.).

#### **2.1.17. Pseudomonas aureginosa**

Los *Pseudomonas* son bacilos flagelados Gram (-) e incluyen un grupo de bacterias muy heterogéneas de una amplia distribución en la naturaleza, capaces de degradar una gran variedad de compuestos orgánicos. Este grupo de bacterias está formado por bacterias que residen típicamente en aguas contaminadas y reactores aeróbicos de residuos. Es un microorganismo común en el medio ambiente y se puede encontrar en las heces, el suelo, el agua y las aguas residuales. Puede proliferar en ambientes acuáticos, así como en la superficie de materias orgánicas propicias en contacto con el agua.

Su presencia puede causar diversos efectos en la salud humana, como por ejemplo diversos tipos de infecciones, pero rara vez causa enfermedades graves en personas sanas sin algún factor predisponente. Coloniza predominantemente partes dañadas del organismo, como quemaduras y heridas quirúrgicas, el aparato respiratorio de personas con enfermedades subyacentes o las lesiones físicas en los ojos. Una vez Ingresada a partir de esas heridas, pueden invadir el organismo y causar lesiones destructivas o septicemia y meningitis (*Salud O. M., 2006*).

## **2.2. Normativas vigentes**

La normativa vigente de caracterización de las aguas se rige por normas internacionales y nacionales para aguas superficiales de uso recreativo, entre las que se puede indicar la Ley Nacional 24.051 de Desechos Peligrosos, reglamentada por el DR 831/93 en su Anexo II Tabla 7, en la que se mencionan los niveles guía para aguas superficiales de recreación.

En este trabajo, dado que se va a evaluar la calidad del agua de un canal que la población usa como zona de baño, se presupone que se puede producir también la ingestión del agua de forma accidental o intencional, por lo que también se evaluó la calidad de agua para consumo. En este sentido se considera como niveles guías lo referido para agua de consumo en el CAA (*Código Alimentario Argentino. cap. XII, 2012*).

En 1994, la Organización Mundial de la Salud (OMS) emprendió la tarea de desarrollar Guías relacionadas al uso recreativo del ambiente de agua. Según la OMS: “Las posibles consecuencias para la salud de la contaminación microbiana son tales que su control debe ser siempre un objetivo de importancia primordial y

nunca debe comprometerse". (*Organización Mundial de la Salud (OMS). Ginebra, 2000 y 2006. Guías para ambientes seguros en aguas recreativas. Volumen 2 - Piscinas, balnearios y ambientes de agua recreativa similares.*). Existen publicaciones de carácter general como las "Guías de la Organización Mundial de la Salud para ambientes seguros en aguas recreativas". En ellas se establece que la cantidad recomendable de estas bacterias en el agua es de 0 UFC (Unidades Formadoras de Colonias)/100 mL.

Para determinar el contenido en sulfato también se consultó la normativa internacional de los límites fijado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) para agua de consumo. Para los niveles guía de fenoles en agua de consumo también se consultó la normativa internacional de Food and Drug Administration (FDA).

### **3. PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO**

La provincia **de Santiago del Estero** está, localizada en el noroeste de la República Argentina, entre los meridianos 61º y 64º y los paralelos 30º y 26º. Limita al norte con las provincias de Salta y Chaco, al oeste con las provincias de Salta, Tucumán y Catamarca, al sur con la provincia de Córdoba y al este con las provincias de Chaco y Santa Fe. Es una inmensa llanura, que desciende desde los 300 m sobre el nivel del mar, en el extremo noroeste, hasta los 180 m sobre el nivel del mar, en el extremo sureste, (Figura 7a y 7b).



absoluta de 50°C. El invierno es frío (media de 12°C) y mínimas absolutas de -5°C (*Servicio Meteorológico Nacional, 2018*).

En Santiago del Estero, el aporte de agua debido a las precipitaciones es de 78.400 hm<sup>3</sup> por año de agua de lluvia sobre el territorio provincial. Lo que registra, en promedio, unos 575 mm por año (*Acuña, J., 2009*).

### **3.1. Recursos hídricos en Santiago del Estero**

La provincia de Santiago del Estero, cuenta con recursos hídricos de origen superficial y subterráneo. Los primeros, se originan fundamentalmente por deshielo en las provincias limítrofes del norte de Argentina donde nacen y por precipitaciones caídas en las cuencas de Santiago del Estero. Mientras que los segundos tienen su origen en épocas cuaternarias y se nutren continuamente por lixiviación de aguas superficiales.

El sistema hidrográfico de Santiago del Estero está formado por dos principales ríos, Río Dulce y Río Salado, y otros ríos de menor importancia, junto a lagunas y esteros surgidos en las crecientes o que nacen del cauce de los ríos. Los ríos: Dulce y Salado cruzan la provincia de noroeste a sur este, como se ilustra en la figura 8.

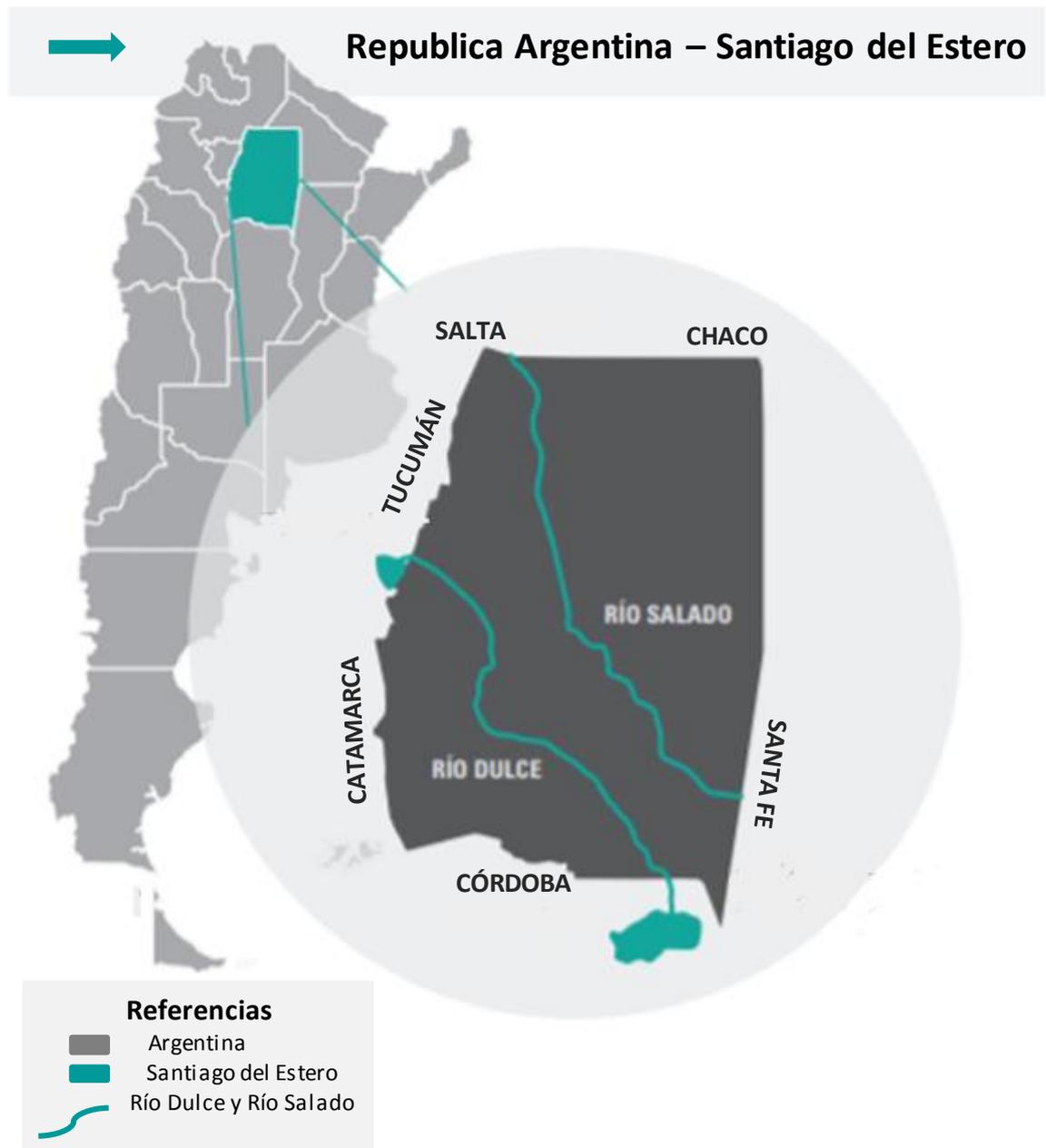


Figura 8. Santiago del Estero, Argentina. Río Dulce y Río Salado.

El Río Dulce es uno de los cauces hídricos más importantes por las implicaciones económicas y humanas de su recorrido. Nace en el límite entre Salta y Tucumán, recorre el territorio tucumano con el nombre de Río Salí y de ahí pasa a Santiago del Estero, con el nombre de Río Dulce. Este río aporta sus aguas al Lago del Embalse de Río Hondo, cuya superficie se reparte casi por mitades entre ambas

provincias. Ahí se encuentra con el Dique Frontal Río Hondo que es una obra de gran envergadura para la atenuación de crecidas, el suministro de riego y agua potable, la generación de hidroelectricidad, el favorecimiento del turismo y el desarrollo ictícola. Continúa su recorrido tomando el nombre de Río Dulce y posteriormente es la línea divisoria de los Departamentos Capital y Banda.

En ese recorrido se encuentra el Dique Derivador de Los Quiroga, base del sistema de riego del área del Río Dulce, que riega 120.000 Has. de los Departamentos, Capital, Banda y Robles. Aguas abajo del Dique derivador de Los Quiroga y en el Departamento Capital, nace el Canal San Martín (CSM), que cruza de norte a sur la Ciudad Capital de Santiago del Estero, para llevar agua al Departamento San Martín, Loreto (*Unidad Ejecutora del Servicio de Riego del Río Dulce: UESRRD, 2017*).

El Departamento Capital se encuentra ubicado en el Centro-Oeste de la provincia de Santiago del Estero, Argentina, con una superficie de 2.116 km<sup>2</sup>. La cabecera departamental es la Ciudad Capital de Santiago del Estero que cuenta con 277.312 habitantes, CENSO 2010 con una densidad de población de 131.1 hab.km<sup>-2</sup>.

En la figura 9 se ilustra el recorrido del Río Dulce desde el Embalse de Río Hondo, pasando por el Dique Derivador Los Quiroga, el nacimiento del CSM y su recorrido por la Ciudad de Santiago del Estero.



Figura 9. Recorrido del Río Dulce, Dique Derivador Los Quiroga, CSM y su recorrido.

### 3.2. Canal San Martín (CSM)

El CSM se construye sobre el margen derecho del Río Dulce, el cual se alimentaba por toma directa, iniciando su recorrido de 64 km en el antiguo barrio de Talapaya, de la mencionada Ciudad Capital, hasta la estación Loreto o Villa San Martín, cubriendo una importante zona de tierras feraces, aptas para el riego. Inicialmente la bocatoma estaba construida de mampostería de ladrillos, con tres compuertas que llevaban agua al CSM y dos compuertas que descargaban agua al río, las cuales se accionaban de forma manual (*Sanmarcos, G. y Urtubey, E., 2015*).

Con el transcurso de los años y en gobiernos sucesivos se fue cambiando y mejorando el modo de alimentar el CSM, debido a la construcción del dique derivador Los Quiroga y el Canal Matriz en los años 40, mientras que en los años 50 se construye el sifón bajo el Río Dulce. Estas obras dejaron la inicial bocatoma fuera de servicio, lo cual produjo el normal proceso de deterioro, ya que no se realizaron trabajos de mantenimiento (*Sanmarcos, G. y Urtubey, E., 2015*).

Durante las diferentes tareas de desmalezamiento y limpieza de la zona, para la construcción de un barrio de aproximadamente 1000 viviendas y la llamada

Costanera Norte, la cual es una importante red vial, pusieron en evidencia la inicial obra histórica de la bocatoma, por lo cual en la actualidad Sanmarcos y col. proponen su recuperación con el objetivo de incorporarla al patrimonio cultural santiaguense, sin conseguirlo hasta la fecha (*Sanmarcos, G. y Urtubey, E., 2015*).

El Canal San Martín (Figura 7c) nace aguas abajo del Dique derivador de Los Quiroga (figura 9) y cruza de norte a sur la Ciudad de Santiago del Estero (Ciudad Capital de la provincia homónima) para llevar agua al Departamento San Martín, Loreto (*UESRRD, 2018*)

En su recorrido pasa por diferentes barrios densamente poblados. Es un canal revestido a cielo abierto que recibe las aguas pluviales y de desechos de las zonas por donde circula, alterando de esta forma la calidad del agua en su recorrido. En los meses de elevadas temperaturas se utiliza como balneario especialmente por los niños de zonas aledañas a su recorrido.

Las inclemencias del clima y el gran aporte de residuos especialmente en la época estival, producen una importante degradación de las aguas de este canal, lo que altera el ecosistema e impacta en las actividades de recreación y riego.

Las aguas del CSM se utilizan para riego en zona agrícola ganadera de la provincia. Además, son utilizadas como balneario siendo los niños prioritariamente los grupos poblacionales más expuestos al eventual riesgo que supone el sumergirse en esas aguas. Un problema adicional es la poca información existente sobre la calidad de esas aguas. Surge, por tanto, la necesidad de conocer las características de las mismas a fin de determinar la presencia de posibles contaminantes que puedan afectar la salud de los grupos poblacionales de riesgo.

## **4. ESTUDIOS REALIZADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS SUPERFICIALES. ANTECEDENTES**

Durante su ciclo hidrológico, el agua es capaz de disolver sales minerales, acarrear greda, agentes contaminantes como desechos industriales, aguas residuales domésticas, etc.

Para saber si el agua es o no peligrosa para la salud, en función del uso que se vaya a hacer de ella, se deben determinar sus características y composición, las cuales se obtienen mediante análisis de laboratorio fisicoquímicos y microbiológicos.

Con el objetivo de analizar la información existente sobre la caracterización de aguas superficiales, especialmente en ríos y canales, y dada la gran cantidad de datos bibliográficos, se detallarán algunos de los estudios más importantes y publicaciones encontradas en el mundo, en Argentina y en particular en Santiago del Estero.

### **4.1. Caracterización de aguas superficiales en el mundo**

Rosli y sus colaboradores evaluaron la calidad del agua del Río Salak River, (Malasia), donde se analizaron algunos parámetros fisicoquímico en 18 muestras y a partir de ellos calcularon el índice de calidad del río. De la comparación con estándares nacionales de calidad del agua de Malasia, se demostró que el río estaba ligeramente contaminado (*Rosli N., et al., 2012*).

Para determinar la calidad de agua utilizando el índice de calidad de agua de la National Sanitation Foundation de Estados Unidos, en los Ríos altos andinos

Ozogoche, Pichahuiña y Pomacocho, que forman parte del Parque Nacional Sangay de Ecuador, se realizaron los análisis fisicoquímicos y microbiológicos en seis puntos de monitoreo en el Río Ozogoche, ocho en el Río Pichahuiña y cuatro en el Pomacocho en un periodo de un año, cubriendo las épocas seca y de lluvia. Los resultados evidenciaron la existencia de sólidos totales, sulfatos y conductividad, con máximas concentraciones en los meses de menor precipitación (Coello J., et al., 2014).

Gemmell y colaboradores estudiaron el Río Msunduzi en Pietermaritzburg (KwaZulu-Natal, Sudáfrica), para evaluar los riesgos en la salud por su uso. Se determinaron algunos parámetros fisicoquímicos y microbiológicos, durante 13 meses. Los resultados obtenidos evidenciaron el potencial riesgo para la salud que implica utilizarlo para riego y fines recreativos o domésticos (Gemmell M., y Schmidt, S., 2013).

La calidad del agua para consumo humano en tres ríos de la cuenca alta del Sis Iacán (Chitá, Ixconá-Sis y Sacobá) lo analizó Chán Santisteban en 2015. Estos ríos forman tres microcuencas que atraviesan zonas agropecuarias, poblaciones urbanas y rurales. Se tomaron muestras en dos puntos de cada río, cabecera y desembocadura en el año 2012. Se determinaron parámetros fisicoquímicos y microbiológicos, llegando a la conclusión que los contaminantes químicos no comprometen la calidad del agua para su consumo, mientras que los microbiológicos son una amenaza (Chán Santisteban M., y Peña, W., 2015).

Markel, S. y colaboradores en 2017 monitorearon la calidad del agua de Oconee River Greenway, en Milledgeville, Georgia, para determinar si el agua es segura para uso recreativo de contacto primario (Markel, S., y Patel, S., 2017). La

toma de muestra se realizó en forma mensual y en diferentes sitios a lo largo de dos ríos en Oconee Greenway. Se evaluaron parámetros fisicoquímicos y la presencia de bacterias de origen fecal (*coliformes fecales* y *E. coli*). Los resultados obtenidos indicaron que la calidad del agua en algunas regiones de la Vía Verde Oconee exceden los límites fijados para bacterias fecales recomendados por la EPA para agua de uso recreativo seguro.

Recientemente, Edokpayi y cols., en su trabajo realizado informan de las limitaciones que se tienen en los países en desarrollo y mucho más marcado en las zonas rurales para acceder a un agua segura limpia y potable. Por este motivo, los autores evalúan los parámetros físicoquímicos y microbiológicos del agua para determinar la calidad del agua del Río Nzhelele, la que es una importante alternativa de fuente de agua para las aldeas a lo largo de su curso en la provincia de Limpopo en Sudáfrica. Los resultados indicaron que el agua de este río no es apta para consumo (Edokpayi, J., et al., 2018).

#### **4.2. Caracterización de aguas superficiales en la República Argentina.**

Por otra parte, se consultó bibliografía sobre la caracterización de aguas de ríos y aguas de uso recreativos, de otras provincias de la República Argentina. Así surge lo propuesto por Malpartida en el año 2003, quien informa de la cuenca del Río Matanza-Riachuelo, donde se realizó un análisis de algunos contaminantes como metales, grasas, compuestos orgánicos, bacterias coliformes fecales etc.. En su conclusión se informa sobre los riesgos en la salud humana a los que está expuesta la población circundante a la cuenca del Río Matanza-Riachuelo (Malpartida, A., 2003).

Poi de Neiff y cols., (*Poi de Neiff, A., et al., 2003*) evaluaron la calidad del agua en el cauce principal del Río Negro, de la provincia de Chaco. En zona urbana, recibe desechos domésticos e industriales, provenientes de taninerías, curtiembres, frigoríficos y otras. Se analizaron algunos parámetros fisicoquímicos y biológicos, en cuatro sitios diferentes, al final del periodo de sequía, durante el período lluvioso. Los resultados demostraron que la calidad del agua estuvo condicionada por las lluvias caídas en la cuenca y la naturaleza de los suelos de los humedales y bosques que drenan hacia el Río Negro. El sitio cuatro de toma de muestra, evidenció el mayor deterioro de calidad de agua por salinidad, sulfato, sodio y materia orgánica.

La evaluación de la calidad del agua para uso recreativo del Embalse San Roque, provincia de Córdoba, Argentina, la realizaron Nadal y colaboradores. Ellos fijaron un periodo de análisis entre 2010 y 2011, de forma mensual, para tres balnearios. Los valores obtenidos se compararon con los niveles guías internacionales y nacionales referidos a agua de baño, donde demostraron que las aguas de estos balnearios son aptas a nivel bacteriológico (*Nadal, F., et al., 2012*).

Otro trabajo se refiere a la calidad de agua para riego, en el Canal Principal del Este del Dique Las Pirquitas, provincia de Catamarca, (*Demin, P., et al., 2016*). En este trabajo se define a este canal como uno de los "subsistemas de riego, que atraviesa en toda su extensión distintas zonas urbanas, utilizándose el agua de riego que conduce para otros fines como son recreación, riego de parques, consumo humano y para el consumo animal ocasional". Se destaca que la calidad fisicoquímica del agua que transporta este canal, es incierta. Por este motivo se determina la calidad del agua con fines de riego en distintos puntos a lo largo de su trayecto, y en distintas épocas del año para conocer su variación espacial y

temporal. Se determinaron parámetros tales como color turbiedad, olor, pH, conductividad eléctrica, alcalinidad, sólidos disueltos totales, dureza total, calcio, magnesio, sodio, sulfatos y cloruros. Los resultados obtenidos permitieron afirmar que la calidad del agua, por sus características fisicoquímicas, es aceptable a lo largo de todo el año.

Se analiza el impacto agro-ganadero en la calidad del agua de origen superficial y subterránea y un factor importante en la eutroficación en reservorios de agua en un trabajo de Rodríguez y colaboradores (*Rodríguez, C., et al., 2016*). Se determinaron parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos, en tres sitios de toma de muestra, se evaluó la calidad del ambiente para uso recreacional. Se usaron métodos estandarizados para medir parámetros fisicoquímicos, bacteriológicos. De los resultados obtenidos se informa que durante todo el muestreo fueron dominantes los cloruros, sulfatos y carbonatos ácidos. Mientras que en el verano se observó un incremento en la salinidad total que coincidió con un incremento en los niveles de sodio. No se detectó arsénico ni nitratos. Los niveles encontrados de *coliformes fecales* y *Streptococcus faecalis* estuvieron de acuerdo con el uso recreacional de las aguas.

López Sardi plantea la calidad del agua para usos recreativos de la laguna artificial ubicada en terrenos de la Agrupación de Ingenieros 601 en Campo de Mayo (Ejército Argentino), que son utilizadas para el adiestramiento y prácticas de zapadores y buzos. En el trabajo se refleja la necesidad de evaluar la calidad del agua desde las perspectivas de la seguridad e higiene laboral y la salud pública. Por otra parte, también se evalúa la falta de leyes o estándares nacionales que regulen en forma completa y segura la calidad de agua destinadas a actividades recreativas,

como así también las escasas regulaciones en el ámbito internacional (López Sardi, M., et al., 2016).

### **4.3. Antecedentes de caracterización de aguas superficiales del Río Dulce y el Canal San Martín**

Se encontraron artículos periodísticos referidos a la contaminación en la cuenca del Río Salí - Dulce, que desemboca en el Lago de Termas de Río Hondo, ubicado a 78 kilómetros al norte de la Capital de Santiago del Estero (figura 9), como consecuencia de los residuos arrojados por un ingenio azucarero de la provincia de Tucumán, (Porelpáisdadm, 2017). Por ese mismo motivo en el Diario Jornada en 2017, se informó de la denuncia formalizada por un fiscal a un ingenio azucarero, por la contaminación del Río Salí (Diario Jornada, 2017).

En un trabajo realizado por la Universidad Nacional de Santiago del Estero y financiado por el Programa de Monitoreo del Embalse de Río Hondo, se llevó a cabo la caracterización de la calidad del agua de los principales tributarios del Embalse de Río Hondo. Este estudio dio como resultados aguas turbias, con olores fétido, con ausencia de aves en la zona de estudio y peces lo que se correlaciona con los niveles bajos de oxígeno disuelto. Observaron presencia de moscas y materia orgánica en descomposición con valores elevados de *Coliformes totales* y *E. Coli*. También informaron valores importantes de conductividad, fosforo, nitritos, entre otros, lo que da idea de la calidad del agua de los principales tributarios del embalse de Río Hondo. Se publicó en un capítulo de libro de carácter científico (Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), 2007).

Un estudio de impacto ambiental, realizado por la *Secretaría del Agua del Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero* en 2010, correspondiente al Programa de Unidad de Coordinación de Programas y Proyectos con Financiamiento Externo (UCPyPFE), es la única información referida al Río Dulce en cercanías de Termas de Río Hondo y Dique Los Quiroga, la más cercana al área de estudio (*Secretaría del Agua del Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero, 2010*). En el capítulo 4 presenta información referida al Dique Los Quiroga, distante a 12,3 km del nacimiento del CSM (figura 9). Se realizó la caracterización del agua entre noviembre de 2006 y mayo de 2008. Los resultados obtenidos se caracterizan por presentar un índice de calidad media o regular.

A partir de los resultados obtenidos en el análisis fisicoquímico y biológico se calcularon los índices de calidad de agua de los principales tributarios (Río Salí, Río Gastona, Río Chico y Río Granero) del Embalse Río Hondo (*Glatstein, D., et al., 2010*). El análisis lo realizaron según el tipo de agua, ya sea de uso generalizado o uso discriminado (abastecimiento doméstico después de tratamiento convencional, preservación de la vida acuática, y recreación). Los resultados demostraron una gran variación según la época del año, pero se evidenció que el índice de calidad disminuye en la primavera, lo que es coincidente con el periodo de mayor producción industrial, particularmente para los Ríos Salí y Gastona que evidenciaron los índices más bajos.

A fin de evaluar la calidad del agua del CSM, en una primera instancia se realizó la búsqueda bibliográfica relacionada al tema de estudio, sin embargo, no se encontraron publicaciones referidas a la problemática planteada.

Por el contrario, si se encontró un variado número de artículos periodísticos, (*Diario El Liberal, Nuevodiario, Diario Panorama, 2014, 2015, 2016, 2017*), donde se narran un elevado número de accidentes ocasionales en individuos (niños y adultos) quienes exponen su vida al sumergirse en el CSM, el cual no cuenta con ningún tipo de control, ni señalamiento para evitar el ingreso.

Teniendo en cuenta la escasa información específica del CSM, se ha buscado otras fuentes bibliográficas referidas a calidad del agua en esta Provincia.

Mientras que en un diario digital (*Nuevo Diario web, 2016*), informa con respecto a la disminución de mortalidad de peces durante el 2015 como resultado de los programas de monitoreo frecuentes que se realizan en el Embalse de Las Termas de Río Hondo y tributarios de Tucumán (figura 9), en 2016, (*Nuevo Diario web, 2016*), se informa a la población de Santiago del Estero sobre una inspección ambiental en el Río Dulce, desde el Dique los Quiroga hasta la localidad de Silípica llevada a cabo por técnicos del Ministerio del Agua y Medio Ambiente y Defensoría del Pueblo de la provincia, por la mortandad de peces aguas debajo de la localidad de los Quiroga (figura 9).

Como se puede apreciar, no son muchos los trabajos científicos que se han realizado para la caracterización de las aguas del Río Dulce de donde se abastece el CSM, solo artículos periodísticos se refieren específicamente a ese canal. Por ello, en esta memoria se han llevado a cabo el desarrollo de diferentes metodologías de análisis y la determinación de diferentes parámetros sobre la calidad del agua específicamente en el CSM en su recorrido por la Ciudad Capital.

Así en este trabajo se ha efectuado la caracterización de las aguas del Canal San Martín en su recorrido por la Ciudad Capital de Santiago del Estero, Argentina.

Para ello, se ha llevado a cabo, inicialmente, una amplia búsqueda bibliográfica sobre el tema propuesto, como así también métodos estadísticos que permita realizar el análisis de los resultados obtenidos. Se ha realizado un trabajo de campo que involucra delimitación de puntos de muestreo de la zona de estudio, toma de muestras según normas vigentes. Se han realizado análisis de diversos parámetros para poder definir la calidad del agua de diferentes lugares del Canal San Martín en su trayecto por la Ciudad Capital de norte a sur (se estiman 7 puntos de toma de muestra), (figura 7c) desde septiembre de 2014 a abril de 2017 (18 meses).



Figura 7c: Situación de los puntos de muestreo elegidos para los análisis del agua del CSM.

Se han determinado *in situ* parámetros de la calidad del agua del canal tales como temperatura ambiente y del agua, pH, junto con observaciones de color,

turbidez y olor. Y se han llevado a cabo los análisis de parámetros fisicoquímicos tales como: pH, temperatura, conductividad, sólidos totales disueltos, oxígeno disuelto, cloruros, alcalinidad, dureza total, hierro, sulfatos, que se efectuaron aplicando métodos estándar. Para fenoles totales, nitrato y nitritos por métodos FIA.

Además se realizaron análisis de parámetros microbiológicos para determinar la presencia de bacterias *coliformes*, *E. coli* y *Pseudomonas aeruginosa*, según protocolos establecidos. Finalmente, se aplicaron métodos estadísticos de análisis de los datos obtenidos.

*Reactivos, Materiales,  
Instrumentación  
y Métodos*

## 1. REACTIVOS, MATERIALES E INSTRUMENTACION

Teniendo en cuenta los objetivos planteados para este trabajo de investigación, en este capítulo se detallan reactivos, materiales, instrumentación y métodos utilizados durante el desarrollo del mismo. Se detallan las etapas experimentales según corresponda al análisis físico, químico, materia orgánica, fenoles y al análisis microbiológico, explicando las técnicas analíticas utilizadas según el parámetro a cuantificar. También se realiza una breve caracterización de la zona de estudio.

### 1.1. Reactivos y medios de cultivo

Se utilizaron los siguientes reactivos de calidad analítica A.C.S. Merck y/o

J.T. Baker y Agua Ultra pura Tipo 1. G T Lab para preparar las disoluciones:

- Ácido clorhídrico
- Acido etilendiaminotetracético, sal disódica dihidrato
- Nitrato de plata
- Hidróxido de Amonio
- Cloruro de Amonio
- Permanganato de potasio
- Murexida
- Negro de Ericromo T
- Fenolftaleína
- Anaranjado de metilo
- Cromato de Potasio
- Clorhidrato de Hidroxilamina

- Orto-fenantrolina
- Ácido nítrico
- Acido oxálico
- Permanganato de potasio
- Ácido sulfúrico
- Ferricianuro de potasio
- Tartrato doble de sodio y potasio
- Cloruro de amonio
- Hidróxido de amonio
- 4-Aminoantipirina.
- Fenol. Cristales.
- Nitrito de potasio
- Nitrato de potasio
- Sulfanilamida
- Di cloruro de N-(1-Naftil)etilendiamina (NED)
- Alcohol Polivinilico (PVA)
- Nitrato de potasio
- Cadmio
- Citrato de sodio
- Sulfato cúprico pentahidratado
- Alcohol etílico.

Los medios de cultivo empleados en este trabajo, se muestran a continuación:

- Medios de cultivo estéril Biosart 100 Media. Tergitol TTC/ Lactose TTC Broth Sartorius Stedim Biotech GmbH 37070 Goettingen Germany.
- Medios de cultivo estéril Biosart 100 Media. m-Endo Broth. Sartorius Stedim Biotech GmbH 37070 Goettingen Germany.
- Medios de cultivo estéril Biosart 100 Media. Cetrimide Broth, acc. To EP and USP. Sartorius Stedim Biotech GmbH 37070 Goettingen Germany.

## 1.2. Materiales

- Material de vidrio: Matraces aforados, pipetas, ball pipetas, vasos de precipitados, buretas transparentes y color topacio, erlenmeyer y varillas.
- Envases de vidrio color topacio de 50,00 mL
- Envases plásticos de 1,00 L.
- Papel de filtro S&S Rundfilter 100 Stück Ø 150 mm. Schleicher & Schuell.
- Cubeta espectrofotométrica de vidrio Tipo OG de 10 mm de paso óptico.
- Tubos de teflón de 0,8 mm de diámetro interno.
- Celda de flujo de cuarzo de 10 mm de paso óptico, HELIMA.
- Conectores.
- Tubos para bomba peristáltica de diferentes diámetros.

- Envases de polietileno transparente de 125,00 mL estéril por oxido de etileno, cierre hermético en bolsa individual para análisis bacteriológico
- Algodón estéril.
- Guantes de látex estéril. Mediglove
- Toallas húmedas antibacterial. Espadol Dettol.
- Kitasato 1000 mL. Schot duran. Sartorius Stedim Biotech Goetting Germany.

### **1.3. Instrumentación**

- Termómetro Franklin - Industria Argentina.
- Micropipetas automáticas de embolo regulable de 100 y 1000  $\mu$ L, Gilson.
- Agitador Magnético y placa calefactora modelo 78 HW-1.
- Balanza Analítica Kern ABJ 220-4M.
- pH-metro modelo Oakton Ion 510 Serie con electrodo combinado.
- Lavador ultrasónico. Testlab.
- Multimetro Water Quality Meter 850081. Sper scientific.
- Bomba Peristáltica Gilson Minipuls 3.
- Válvula de Inyección RHEODYNE 5020.
- Espectrofotómetro Spectrum SP 2000 UV.
- Dissolved Oxigen Probe 850087.
- Conductivity/TDS Probe 850084.
- Electrodo de pH OAKTON WD 35801-00.

- Orbital shaker TS-2000A.
- Manta calefactora DeCaLab. S.R.L.
- Balanza Analítica Kern ABJ 220-4M.
- Monitor 100 Biosart. 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y 47 mm de diámetro. Sartorius Stedim Biotech GmbH 37070 Goetting Germany.
- Autoclave Portátil Arcano. Eléctrica. Instrumental Pasteur. 14 L
- Estufa de precisión San Jor, Serie SL DB. De 0 °C a 80 °C  $\pm$  5 °C.
- Bomba de vacío Apema. BS5 de 0 a 500 mL.  $\text{min}^{-1}$ . Industria Argentina.
- Lavador ultrasónico. Testlab.
- Orbital shaker TS-2000A

## **2. METODOLOGIA. PROCEDIMIENTOS**

En base al objetivo planteado, centrado en la caracterización de las aguas del CSM, (Santiago del Estero, Argentina) se realizaron las determinaciones de temperatura ambiente y del agua, pH, oxígeno disuelto, sólidos totales disueltos, alcalinidad, dureza total, cloruros, sulfatos, hierro total, nitritos, nitratos, materia orgánica, fenoles totales y análisis microbiológico.

### **2.1. Toma de muestra**

Se analizaron muestras de agua de diferentes zonas del CSM en su recorrido por la ciudad Capital.

Se recogieron siete (7) muestras de agua en el CSM, siguiendo las recomendaciones de las Normas UNE-EN ISO 5667-1:2007.

La ubicación geográfica de Argentina, Santiago del Estero, la zona de estudio y los sitios de toma de muestra se ilustran en la figura 10. Para su selección se tuvo en cuenta:  $M_1$  al norte, donde inicia el recorrido por la Ciudad Capital, las zonas más densamente pobladas corresponden a  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$  y  $M_6$ , mientras que  $M_7$  es el final del CSM en su recorrido por la Ciudad Capital.

A continuación, se describe la ubicación, coordenadas y fotografías ilustrativas de cada uno de los siete puntos donde se realizaron las tomas de muestra, tomando como punto inicial (km 0) a  $M_1$  (figuras 11, 12, 13, 14, 15, 16 y 17). Las muestras se encuentran ubicadas a 0,00, 2,00, 5,00, 6,00, 8,00, 10,00 y 13,00 Km, respectivamente, desde  $M_1$ .

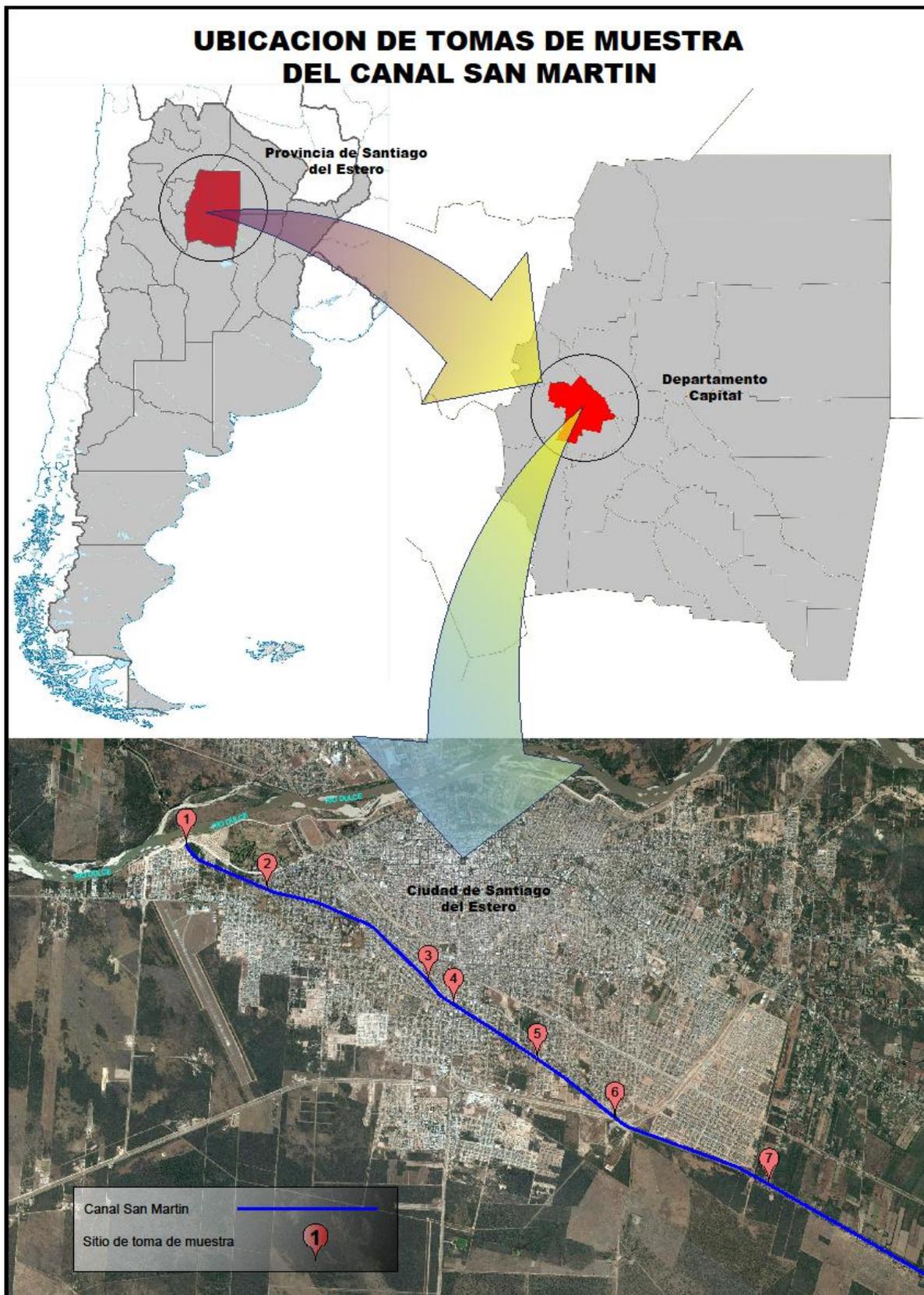
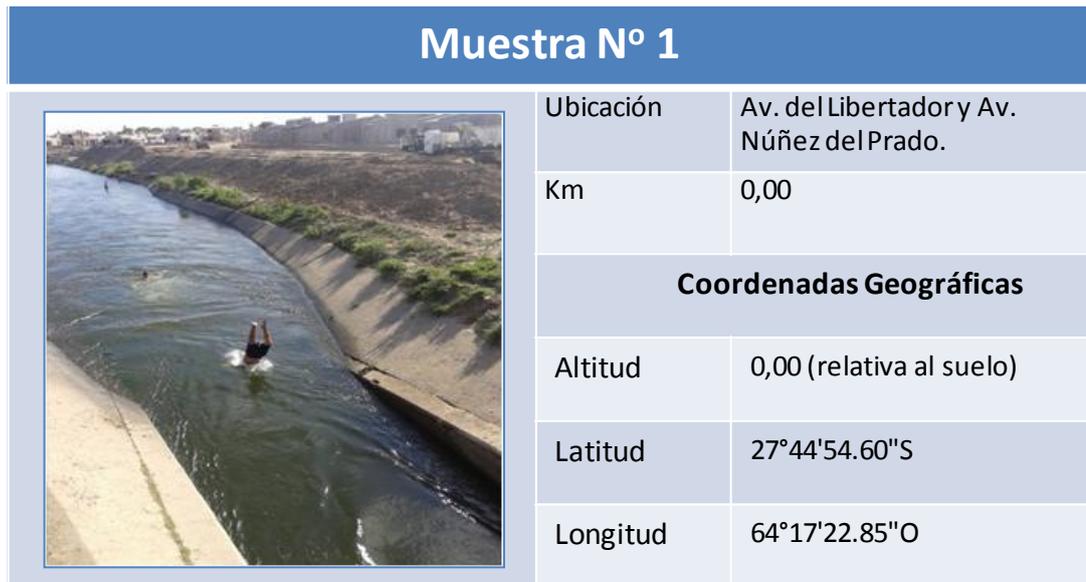


Figura 10. Argentina. Santiago del Estero. Zona de Estudio y toma de muestra, CSM.

Figura 11. Localización geográfica de M<sub>1</sub>.Figura 12. Localización geográfica de M<sub>2</sub>.

Muestra N° 3		
	Ubicación	Av. Del Libertador e Islas Malvinas
	Km	5,00
	<b>Coordenadas Geográficas</b>	
	Altitud	0,00 m (sujeta al suelo)
	Latitud	27°47'44.34"S
	Longitud	64°16'55.52"O

Figura 13. Localización geográfica de M<sub>3</sub>.

Muestra N° 4		
	Ubicación	Av. del Libertador y Av. Libertad
	Km	6,00
	<b>Coordenadas Geográficas</b>	
	Altitud	0,00 m (relativa al suelo)
	Latitud	27°48'7.52"S
	Longitud	64°16'58.84"O

Figura 14. Localización geográfica de M<sub>4</sub>.

Figura 15. Localización geográfica de M<sub>5</sub>.Figura 16. Localización geográfica de M<sub>6</sub>.

Muestra N° 7	
Ubicación	Puestito de San Antonio y CSM
Km	13,00
<b>Coordenadas Geográficas</b>	
Altitud	0,00 (relativa al suelo)
Latitud	27°51'36.14"S
Longitud	64°16'26.68"O



Figura 17. Localización geográfica de M<sub>7</sub>.

Las toma de muestras se llevó a cabo en todos los meses desde septiembre a abril, durante los años 2014 a 2017, dado que en los meses restantes se realizan tareas de desmalezamiento y limpieza del canal, *UESRRD*. Ese periodo a su vez coincide con el inicio de la primavera, el verano e inicio de otoño, época de elevadas temperaturas en esta ciudad. Así mismo, durante esos años, en los meses de febrero y marzo se interrumpió el suministro de agua, debido a que coincidió con abundancia de lluvias.

De esta manera se definen tres periodos de toma de muestras para su análisis posterior:

- Periodo I: de septiembre de 2014 a abril de 2015
- Periodo II: de septiembre de 2015 a abril de 2016
- Periodo III: de septiembre de 2016 a abril de 2017

A fin de reproducir las mismas condiciones experimentales, en cuanto a hora, temperatura, conservación, traslado y posterior análisis, se realizo la

recolección de las muestras siempre en el horario de 9:00 a 11:00 am. Finalizada la toma de muestra correspondiente a cada mes, se trasladaron al laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Agronomía y Agroindustria de la Universidad Nacional de Santiago del Estero, debidamente acondicionadas para evitar pérdidas y/o contaminación, tomando la precaución de realizar dicho traslado durante los quince minutos posteriores a la toma de la última muestra. Se conservaron en un rango de temperatura de 6 °C a 4 °C.

## **2.2. Análisis físico-químico**

### **2.2.1. Medidas “in situ”**

Se realizaron medidas in situ de temperatura ambiente, temperatura del agua así como el pH utilizando el Multimetro Water Quality Meter 850081. Sper scientific y electrodo combinado Oakton.

### **2.2.2. Análisis en el laboratorio**

En el laboratorio se realizaron en primera instancia la determinación de oxígeno disuelto (OD) utilizando la sonda Dissolved Oxygen Probe 850087 y sólidos totales disueltos (STD), utilizando para ello métodos normalizados conductimétrico, *(de Santos D., 1992)*.

Antes de iniciar el análisis cuantitativo de, dureza total, cloruros, alcalinidad total, hierro, sulfatos, nitrito y nitrato, las muestras se filtraron. Para la determinación de los cinco primeros parámetros se utilizaron métodos estándar manuales, que se comentan brevemente.

## **Dureza total**

Para la determinación de la dureza total se empleó el método estándar (de Santos D., 1992) titulométrico con ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica dihidratado (EDTA), en presencia de indicadores complexométrico (murexida y negro de ericromo T). La valoración para determinar la cantidad de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) se realizó a pH 12 en presencia de murexida para detección del punto final. A otra alícuota de muestra se lleva a pH 10 con disolución reguladora y se valora (EDTA) en presencia de negro de ericromo T para detección de punto final para calcio y magnesio ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ). Se informó directamente dureza total expresada como carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

## **Cloruros**

La determinación de los cloruros en agua se llevó a cabo utilizando el método de Mohr, (Durand Alegría J., et al., 2003). Este método consiste en una volumetría por precipitación en medio alcalino con una solución valorada de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en presencia de cromato de potasio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) que actúa como indicador en el punto final de la valoración. Dado que se forma un precipitado coloreado de cromato de plata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ). La concentración de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) presentes en la muestra se expresó en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

## **Alcalinidad**

Para alcalinidad total ( $\text{CO}_3^{=} + \text{HCO}_3^-$ ) se utilizó el método de titulación ácido base con indicadores (fenolftaleína y anaranjado de metilo) (de Santos D., 1992). En

este análisis se aplica el método de valoraciones sucesivas, la muestra de agua se titula con una disolución estándar de ácido clorhídrico (HCl). En presencia de fenolftaleína para la detección del punto final de la valoración se determina la concentración de carbonatos ( $\text{CO}_3^-$ ) en agua. Seguidamente, se determinó la concentración de bicarbonatos, mediante otra valoración con anaranjado de metilo para detección del punto final. La alcalinidad total de la muestra se expresó como carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

## **Hierro**

Para la determinación de hierro total ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) se utilizó la reacción del  $\text{Fe}^{+2}$  con orto-fenantrolina, en la que se forma un complejo de color rojo que puede detectarse espectrofotométricamente a 510 nm, (de Santos D., 1992). El color de la reacción es específico para  $\text{Fe}^{+2}$  debido a que el  $\text{Fe}^{+3}$  no absorbe a esta longitud de onda, por lo que previamente a la formación del complejo, deben reducirse todos los iones de  $\text{Fe}^{+3}$  presentes con clorhidrato de hidroxilamina. Esta reacción es cuantitativa y reproducible en un intervalo de pH entre 2 y 5, aunque lo recomendable es trabajar a un pH de 3 para evitar la precipitación de diversas sales de hierro. Las muestras de agua se acidifican previamente con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Se prepararon las correspondiente disoluciones para realizar la curva de calibración, partiendo de una solución estándar de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de hierro. La concentración de hierro total se expresó en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

## **Sulfatos**

Para la cuantificación de sulfato se utiliza el método por valoración complexométrica con EDTA, (Cañavate, J. H., 2010 y Guiteras. J., et al., 2003).

La cuantificación de los iones sulfato se realizó por volumetría indirecta. A la muestra de agua se añade un exceso perfectamente conocido de disolución estándar de nitrato de bario  $[(\text{BaNO}_3)_2]$ , lo que provoca la precipitación de los sulfatos de bario. El nitrato de bario  $[(\text{BaNO}_3)_2]$  que no ha reaccionado se determina por retroceso mediante una valoración con una disolución estándar de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) a pH 10 agregando una mínima cantidad de Mg-EDTA, para favorecer la detección del punto final, y utilizando negro de ericromo T como indicador complexométrico. Esta determinación, se realizó con el agregado de alcohol etílico, el volumen necesario para duplicar el volumen final de la disolución. La diferencia entre el bario total añadido y el bario determinado en la valoración con EDTA indica la cantidad de bario precipitado con los sulfatos, y por tanto la cantidad de sulfatos en la muestra de agua. La concentración de sulfatos se expresó como sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## **Nitritos y nitratos**

La determinación de nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) se aplicó el método FIA (López Pásquali C., et al., 2007). La determinación de nitrito y nitrato se realizó en forma simultánea por Análisis por Inyección en Flujo (FIA), para lo cual se utilizó el método modificado de Griess-Ilosvay's. La muestra una vez inyectada, se subdivide y separa en dos canales. En uno de ellos se produce la reducción del nitrato a nitrito al reaccionar con cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) antes de pasar por una

columna de Cd-cooperizado, y en el otro el nitrito pasa directamente. Seguidamente, se hacen confluír, de nuevo, los dos canales, para producir la reacción con sulfanilamida (reactivo diazotante) en disolución ácida para producir la sal de diazonio, la cual reacciona (acoplándose) con cloruro de N-(1-Naftil) etilendiamina (NED) para formar un azo-compuesto coloreado fácilmente detectable por espectrofotometría UV-Visible a una longitud de onda de 543 nm. Como el tiempo de respuesta de cada canal es diferente, se obtiene dos picos, uno de nitrito y otro para nitrito + nitrato. Por diferencia se determina la concentración de nitratos. La cantidad de nitrito y nitrato se informa en  $\text{mg.L}^{-1}$

### **Materia orgánica (OM)**

Para este ensayo, las muestras de agua deben estar previamente filtradas. Con objeto de cuantificar la presencia de materia orgánica se aplicó el método de oxidación con permanganato (*Panreac Química S.A, 1998*). A 100 mL de muestra se acidificaron con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), y se calentaron hasta ebullición. A continuación, se adicionan 10 mL de disolución de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) y se mantiene en ebullición. Pasado 10 minutos se adicionan 10 mL de ácido oxálico y se continúa el calentamiento hasta transparencia completa de la disolución resultante. El ácido oxálico en exceso se valora por retroceso con permanganato de potasio hasta color rosado persistente. Los resultados se expresan en mg de oxígeno consumido por litro de agua,  $\text{mg.L}^{-1}$ .

## **Fenoles totales (FT)**

La determinación de fenoles totales se llevó a cabo mediante un método nuevo de inyección en flujo (FIA), desarrollado en esta investigación. Un volumen de muestra de agua, se introduce al sistema FIA utilizando la válvula de inyección de 6 vías. La muestra una vez inyectada reacciona en el primer reactor (BR1) con la disolución portadora (DP) formada por ferrocianuro de potasio, tartrato doble de sodio y potasio, cloruro de amonio y amoniaco. Posteriormente se introduce 4-aminoantipirina que cual actúa como reactivo color (RC). Se genera la reacción en un segundo reactor (BR2), dando un color rojo que es detectado por espectrofotometría UV-V a una longitud de onda de 510 nm. A fin de evitar la oxidación bioquímica de los compuestos fenólicos, las muestras se analizaron dentro de las cuatro horas siguientes a la recolección de la misma.

### **2.3. Análisis microbiológico**

Para determinar la calidad microbiológica del agua, se comprobó la posible presencia de *Coliformes totales* *E. coli* y *Pseudomona aureginosa*, utilizando para ello el método de filtración por membrana, técnica *Sartorius, 2014* y método *de Santos D., 1992*.

Las muestras se sembraron dentro de las siguientes 4 horas de su recolección, sin ningún tipo de tratamiento ni conservantes.

Las muestras de agua se filtraron, utilizando para ello el Monitor 100 Biosart, un dispositivo formado por una bomba de vacío Apema (Industria

Argentina) y un kitasato de 1000 mL, Schot duran, Sartorius Stedim Biotech Goetting Germany.

A estos monitores que son específicos para ensayos microbiológicos en muestras de agua y aguas residuales, se les elimina el embudo para convertir el monitor en una placa de Petri Biosart, el cual tiene incorporado un filtro de membrana y celulosa listo para agregar el medio de cultivo, correspondiente e incubar.

Para *Coliforme totales* y *E. coli* se utilizo medios de cultivo estéril, m-Endo y Tergitol TTC. Se realizaron siembra de diferentes volúmenes y se incubaron durante 18 a 24 horas a  $36 \pm 2$  °C.

Mientras que para *Pseudomona aureginosa* se utilizo medios de cultivo estéril Cetrimide. Se realizaron siembras de diferentes volúmenes y se incubaron durante 18 a 72 horas a una temperatura de  $33 \pm 2$  °C.

Todos los medios de cultivos son de Biosart 100 Media, Sartorius Stedim Biotech GmbH 37070 Goettingen Germany. El cual son métodos, sensibles y rápido y especifico para el diagnostico de estos microorganismos.

#### **2.4. Calidad en el análisis cuantitativo.**

Con la finalidad de obtener datos fiables, para los diferentes análisis físico-químico, materia orgánica, fenoles totales y microbiológicos, se consultaron diferentes fuentes bibliográficas de calidad en los laboratorios analíticos, (Beltrán, R., y Castro, A., 2003), así como la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005.

## **2.5. Análisis de datos**

Para las figuras de localización de la zona de estudio se utilizó el programa de AutoCad 2007, Google Earth Pro y maquina fotográfica Sony. Mientras que para el análisis y representación de los resultados se utilizó el programa Origen 8 y Microsoft Office Excell 2007.

*Resultados y  
Discusión*

En esta sección se analizan y discuten los resultados del trabajo realizado para definir la calidad del agua del CSM. A continuación se muestran los resultados de los análisis físico-químicos y bacteriológicos obtenidos durante los tres periodos definidos y estudiados en el capítulo anterior. Así, se presenta el estudio de cada uno de los siguientes parámetros: temperatura, pH, oxígeno disuelto, sólidos totales disueltos, alcalinidad, cloruros, sulfatos, dureza, hierro total, nitritos, nitratos materia orgánica, fenoles totales y análisis microbiológico para las siete muestras durante los meses que comprenden a los tres periodos analizados. Previo al desarrollo del trabajo, se ha llevado a cabo un estudio bibliográfico inicial, que se comenta en el siguiente apartado.

## **1. ESTUDIO INICIAL BIBLIOGRÁFICO**

A fin de evaluar la calidad del agua del CSM, en una primera instancia se realizó la búsqueda bibliográfica relacionada con el tema de estudio, no encontrándose publicaciones científicas referidas a la problemática planteada.

Sin embargo, se encontró un variado número de artículos periodísticos, Diario El Liberal, Nuevo diario, Diario Panorama, 2014, 2015, 2016, 2017, donde se narran un elevado número de accidentes ocasionales en individuos (niños y adultos) quienes exponen su salud al sumergirse en el CSM, el cual no cuenta con ningún tipo de control, ni señalamiento para evitar el ingreso.

Teniendo en cuenta la escasa información específica del CSM, se han buscado otras fuentes bibliográficas referidas a calidad del agua en esta provincia.

Mientras que el *Diario web, 2015*, informa con respecto a la disminución de mortalidad de peces como resultado de los programas de monitoreo frecuentes que se realizan en el embalse de Las Termas de Río Hondo y tributarios de Tucumán (figura 9), el *Diario Panorama, 2016*, informa a la población de Santiago del Estero sobre una inspección ambiental en el Río Dulce, desde el Dique los Quiroga hasta la localidad de Silípica llevada a cabo por técnicos del Ministerio del Agua y Medio Ambiente y Defensoría del Pueblo de la provincia, por la mortandad de peces aguas debajo de la localidad de los Quiroga (figura 9).

También se encontraron artículos periodísticos referidos a la contaminación en la cuenca del Río Salí - Dulce, que desemboca en el Lago de Termas de Río Hondo, ubicado a 78 kilómetros al norte de la Capital de Santiago del Estero (figura 9), como consecuencia de los residuos arrojados por un ingenio azucarero de la Provincia de Tucumán, *Porelpaisadm, 2017*. Por ese mismo motivo el *Diario Jornada, 2017*, informa de la denuncia formalizada por un fiscal a un ingenio azucarero, por la contaminación del Río Salí.

Se han encontrado algunas referencias correspondientes al Programa de Monitoreo del Embalse de Río Hondo, propuesto por la *Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), Universidad Nacional de Córdoba (UNC), Dirección Provincial de Aguas y Saneamiento, Subsecretaría de Recursos Hídricos, et al., 2007 (Cap-4)*. En este trabajo se realiza el estudio de la calidad del agua de los principales tributarios del Embalse de Río Hondo (figura 9).

El estudio de impacto ambiental, realizado por la *Secretaría del Agua del Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero, 2010*, a través del Programa correspondiente a la Unidad de Coordinación de Programas y Proyectos con

Financiación Externa (UCPyPFE), es la única información referida al Río Dulce en cercanías de Termas de Río Hondo y Dique Los Quiroga, la más cercana al área de estudio. En el capítulo 4 de esta publicación se presenta información referida al Dique Los Quiroga, distante a 12,3 km del nacimiento del CSM (figura 9). Se realizó la caracterización del agua entre noviembre de 2006 y mayo de 2008. Los resultados obtenidos mostraron un índice de calidad media o regular.

En otras publicaciones, *Glatstein, D., et al., 2010*, llevan a cabo los análisis físico-químicos y biológicos calculando los índices de calidad de agua de los principales tributarios (Ríos Salí, Gastona, Chico y Granero) del Embalse Río Hondo. El análisis lo realizaron según el tipo de agua, ya sea de uso generalizado o uso discriminado (abastecimiento doméstico después de tratamiento convencional, preservación de la vida acuática, y recreación). Los resultados demostraron una gran variación según la época del año, pero se evidenció que el índice de calidad disminuye en la primavera, lo que es coincidente con el periodo de mayor producción industrial, particularmente para los Ríos Salí y Gastona que evidenciaron los índices más bajos.

En consecuencia, el trabajo desarrollado en esta tesis doctoral será el primer estudio enfocado a la evaluación de la calidad de agua del CSM, caracterizando sus aguas en sus paso por la Ciudad Capital de Santiago del Estero. En esta investigación se incluirá, por primera vez en este tipo de estudios, la determinación de los fenoles totales, presentes en el agua del canal, empleando un nuevo método de análisis desarrollado por la doctoranda.

## 2. DESARROLLO DEL TRABAJO

La etapa experimental de la toma de muestra se realizó en los tres períodos previamente definidos.

- **Periodo I**, comprende desde septiembre de 2014 hasta abril de 2015.
- **Periodo II**, comprende desde septiembre de 2015 hasta abril de 2016.
- **Periodo III**, comprende desde septiembre de 2016 hasta abril de 2017.

Cada uno de ellos corresponde con las estaciones de primavera, (21 de septiembre al 20 de diciembre), verano (21 de diciembre al 20 de marzo) e inicio del otoño a partir del 21 de marzo.

Para cubrir la mayor parte del CSM, en su paso por la ciudad, se establecieron diferentes puntos de muestreo a lo largo del canal. De esta manera, se recorrió todo el canal en su recorrido por la Ciudad Capital para elegir siete (7) zonas de muestreo que cubrieran, de la manera más representativa, todas las áreas del CSM en la ciudad capital. Se buscó que estos puntos tuvieran diferentes características en cuanto a su situación en el canal (su entrada por la ciudad, en su paso por el centro y a la salida de la ciudad), en cuanto a la densidad de población, geografía, etc.

La figura 7c (mostrada anteriormente) indica la situación de los mismos. M<sub>1</sub> y M<sub>7</sub> corresponden al inicio y final del CSM a la Ciudad Capital, respectivamente. Y las zonas M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub> y M<sub>6</sub> corresponden a partes del CSM situadas en diferentes zonas de la ciudad con distintas poblaciones.

## 2.1. TOMA DE MUESTRAS

El proceso de la toma de muestra requiere unas precauciones especiales para que la muestra mantenga las mismas características que tenía en su lugar de procedencia. Las muestras fueron tomadas en diferentes zonas representativas del canal. Para la toma de muestra se aplicaron normas vigentes (Norma UNE-EN ISO 5667-1:2007) y se utilizaron los materiales de los envases apropiados según la analítica a realizar y según las especificaciones de las normas y estándares existentes. Así, se utilizaron para los análisis de fenoles totales botellas de vidrio color topacio previamente lavadas y secadas en estufa a 60°C y botellas de plástico para el resto de parámetros analizados.

Las muestras se trasladaron al laboratorio en nevera una temperatura de 4 °C, con objeto de evitar posibles alteraciones químicas de las mismas durante el tiempo que transcurre entre la toma de muestra y su análisis. Una vez en el laboratorio se filtran a través de una membrana de acetato de celulosa de 0,45 µm para eliminar la arena que llevan las aguas. Seguidamente se conservan en frigorífico a 4 °C.

Las muestras se analizaron en el laboratorio de Química Analítica de la Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo anterior.

## 2.2. ANALISIS REALIZADOS “In situ”

En esta investigación, algunas de las determinaciones se realizan “in situ”, simultáneamente a la toma de muestra, directamente en el CSM. De este modo la muestra es más representativa y los resultados más reales.

Los parámetros físico-químicos que se han determinado “in situ” son la temperatura y el pH.

Para cada uno de los puntos de muestreo ( $M_1$ - $M_7$ ) se recolectaron y analizaron seis (6) muestras de agua entre septiembre de 2014 y abril de 2017 (en los periodos mencionados).

### 2.2.1. Temperatura ambiente y del agua

Durante los meses analizados se registran las temperaturas más elevadas del año, con abundancia de precipitaciones especialmente en los meses de febrero y marzo.

Las temperaturas ambientes y del agua registrada en cada mes de los periodos estudiados se presentan en la tabla 1, donde se expresa el intervalo de temperatura observada durante la toma de muestra. La temperatura fue tomada siempre a la misma hora del día.

Se observa que en el periodo I la temperatura ambiente más elevada se registró en el mes de noviembre del 2014, mientras que en el Periodo II y el periodo III en el mes de enero del 2016 y en diciembre del 2016 respectivamente.

**Tabla 1. Valores mínimo y máximo de temperatura ambiente y de agua en los tres periodos (en M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub> y M<sub>7</sub>).**

Meses	Periodo I		Periodo II		Periodo III	
	Temperatura Ambiente °C	Temperatura Agua °C	Temperatura Ambiente °C	Temperatura Agua °C	Temperatura Ambiente °C	Temperatura Agua °C
Septiembre	28,00 ± 1,00 a	23,00 ± 1,00 a	32,00 ± 1,00 a	20,00 ± 1,00 a	30,00 ± 1,00 a	18,00 ± 1,00 a
	29,00 ± 1,00	24,00 ± 1,00	33,00 ± 1,00	21,00 ± 1,00	32,00 ± 1,00	20,00 ± 1,00
Octubre	35,00 ± 1,00 a	28,00 ± 1,00 a	31,00 ± 1,00 a	22,00 ± 1,00 a	32,00 ± 1,00 a	23,00 ± 1,00 a
	37,00 ± 1,00	30,00 ± 1,00	33,00 ± 1,00	23,00 ± 1,00	34,00 ± 1,00	24,00 ± 1,00
Noviembre	39,50 ± 1,00 a	29,00 ± 1,00 a	34,00 ± 1,00 a	25,00 ± 1,00 a	33,00 ± 1,00 a	26,00 ± 1,00 a
	41,00 ± 1,00	31,00 ± 1,00	36,00 ± 1,00	26,00 ± 1,00	35,00 ± 1,00	28,00 ± 1,00
Diciembre	36,00 ± 1,00 a	28,00 ± 1,00 a	38,00 ± 1,00 a	30,00 ± 1,00 a	38,00 ± 1,00 a	32,00 ± 1,00 a
	39,00 ± 1,00	29,50 ± 1,00	40,00 ± 1,00	33,00 ± 1,00	42,00 ± 1,00	33,00 ± 1,00
Enero	36,00 ± 1,00 a	30,00 ± 1,00 a	40,00 ± 1,00 a	34,00 ± 1,00 a	37,00 ± 1,00 a	32,00 ± 1,00 a
	40,00 ± 1,00	31,00 ± 1,00	41,00 ± 1,00	35,00 ± 1,00	40,00 ± 1,00	31,00 ± 1,00
Abril	22,00 ± 1,00 a	15,00 ± 1,00 a	24,00 ± 1,00 a	12,00 ± 1,00 a	27,00 ± 1,00 a	16,00 ± 1,00 a
	24,00 ± 1,00	16,00 ± 1,00	25,00 ± 1,00	14,00 ± 1,00	28,00 ± 1,00	17,00 ± 1,00

Las temperaturas del agua presentan un comportamiento similar, lo cual resulta acorde con el registro de las temperaturas de la época.

### 2.2.2. pH

El pH es un importante parámetro operativo de la calidad del agua. Las aguas demasiado ácidas disuelven los metales empleados en las conducciones (plomo, cobre, zinc), los cuales, al ser ingeridos, afectan negativamente la salud. El pH aceptable para agua potable varía entre 6,5 y 8,5 como estipula el CAA.

En la figura 18 se representan los valores de pH correspondientes a los tres periodos estudiados: (a) periodo I, (b) periodo II y (c) periodo III, y las medias calculadas para cada muestra.

Los valores de pH para los tres periodos analizados son superiores a 7, lo que indica que las aguas son alcalinas. En el periodo I el intervalo de pH resultó ser de 7,25 a 8,21, mientras que para los periodos II y III de 7,73 a 9,02 y 7,24 a 8,74, respectivamente. Se aprecia un leve incremento de los valores a medida que aumenta el número de muestra en el periodo I y II, lo que es menos notorio en el periodo III. Estos resultados serían concordantes con el hecho de que a medida que se aumenta el número de muestras, se pasa de zonas más despobladas a más pobladas, y el canal al avanzar en su recorrido recoge una mayor cantidad de desechos.

Durante los periodos estudiados, y especialmente en el área circundante a la toma de muestra situada en M<sub>1</sub>, se comenzó la construcción de una nueva urbanización por el Gobierno Provincial. Esta situación modificó las condiciones ambientales de la zona, por la presencia de maquinarias, movimientos de tierra y materiales de construcción.

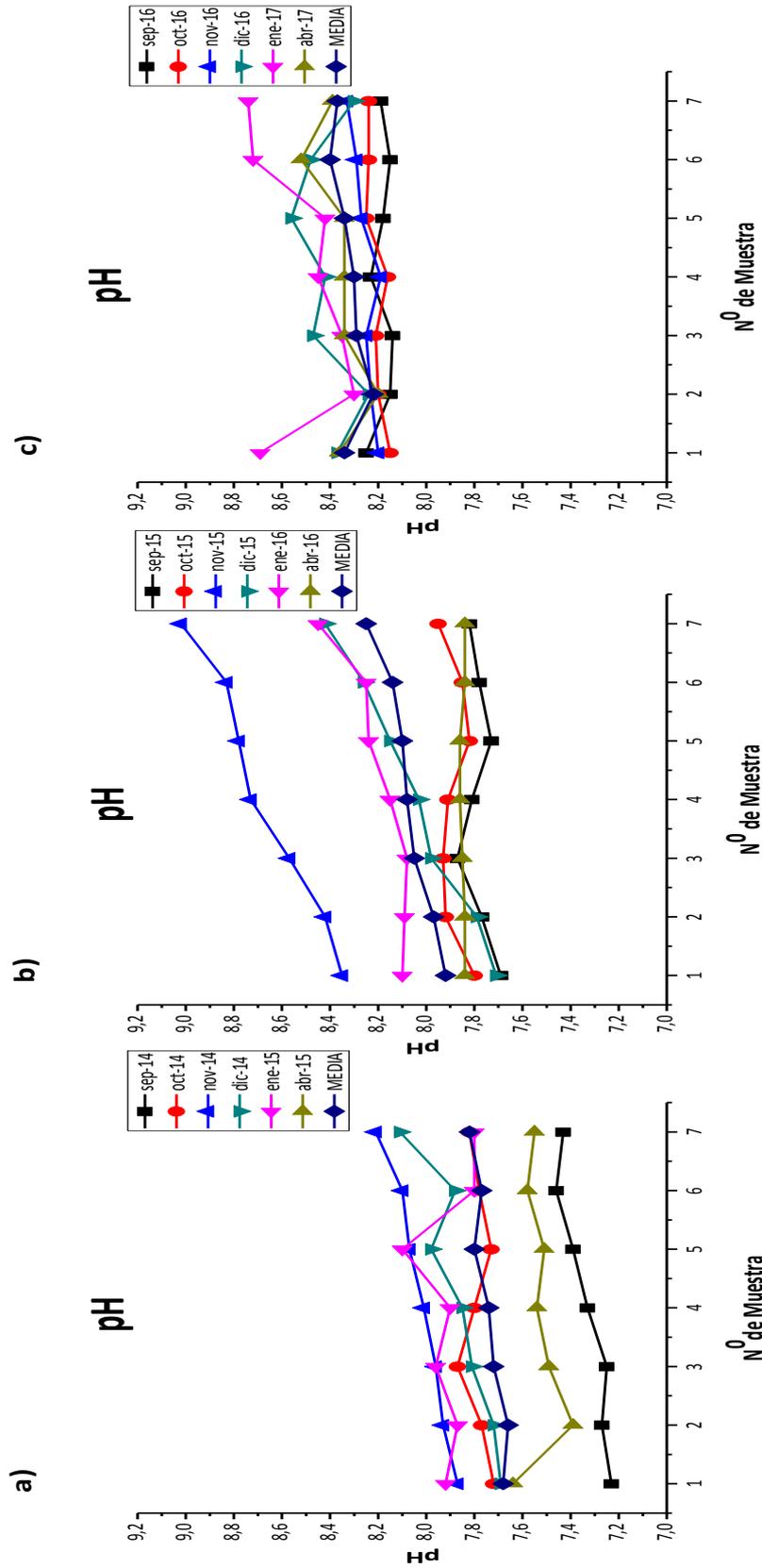


Figura 18. Valores de pH vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

Esto se vio reflejado con valores elevados de pH, especialmente en el mes de noviembre de 2015, donde el trabajo de la construcción de nuevas viviendas resulto muy intenso (especialmente en M<sub>1</sub>). Por otra parte, durante este mes, la precipitación total acumulada mensual resulto de 84,07 mm, produciendo una mayor disolución de partículas. Así se puede apreciar que las muestras M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub> y M<sub>7</sub> exceden los niveles de pH máximos permitidos para agua de consumo por el CAA (6,5 a 8,5).

Durante el periodo III, el comportamiento resulto variable, con valores de pH que exceden el límite permitido en las muestras M<sub>1</sub>, M<sub>6</sub> y M<sub>7</sub>.

Los valores medios calculados para cada muestra presentan un incremento a medida que se avanza en el recorrido del canal.

## **2.3. ANALISIS REALIZADOS EN EL LABORATORIO**

### **2.3.1 Oxígeno disuelto (OD)**

El oxígeno disuelto en el agua necesario para la supervivencia de los organismos acuáticos proviene de la disolución del oxígeno atmosférico y de la actividad fotosintética de los organismos acuáticos.

La concentración de OD está muy relacionado con la temperatura del medio, ya que a menor temperatura el agua tiene mayor capacidad para contener OD. Está también inversamente relacionado con las bacterias que puedan existir en el agua.

La determinación del oxígeno disuelto, en esta memoria, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2. análisis físico-químico del capítulo anterior.

En la figura 19 se representa la variación de OD (en mg de  $O_2.L^{-1}$ ) en el agua del CSM, durante los tres periodos observados y las media calculada para cada muestra. La figura (a) corresponde al periodo I, la (b) al periodo II y la (c) al periodo III.

Los valores de OD en los tres periodos estudiados resultaron superiores a  $3,4 mg.L^{-1}$ .

La concentración de OD para el periodo I varía de  $5,2 mg.L^{-1}$  a  $9,9 mg.L^{-1}$  mientras que para el segundo y tercero va desde  $3,4 mg.L^{-1}$  a  $11,3 mg.L^{-1}$  y desde  $5,2 mg.L^{-1}$  a  $11,2 mg.L^{-1}$ , respectivamente. Se puede observar que en el periodo I los valores para cada mes son bastantes similares, mientras que en el periodo II y III hay una mayor variabilidad.

Durante los meses de noviembre de 2014, 2015 y 2016 se obtuvieron los valores más elevados de OD, lo cual se podría deber a que en este mes las precipitaciones son importantes y por otro lado hay una renovación continua de las aguas del CSM.

Por otro lado también se observa una similitud en el comportamiento de los meses de abril, septiembre y octubre, los cuales presentan valores más bajos de OD que el resto de los meses del año.

En general, en todos los puntos de análisis del CSM y en todos los periodos, el nivel de OD está entre 5-8 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, lo que indica que es adecuado para la vida de la mayoría de las especies de peces y otros organismos acuáticos que puedan existir en el CSM.

Sólo en los periodos II y III en el mes de noviembre los niveles de OD están próximos a 12 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, lo que indica una saturación de O<sub>2</sub>, tal vez debido a una mayor turbulencia de las aguas por ser un mes de muchas lluvias.

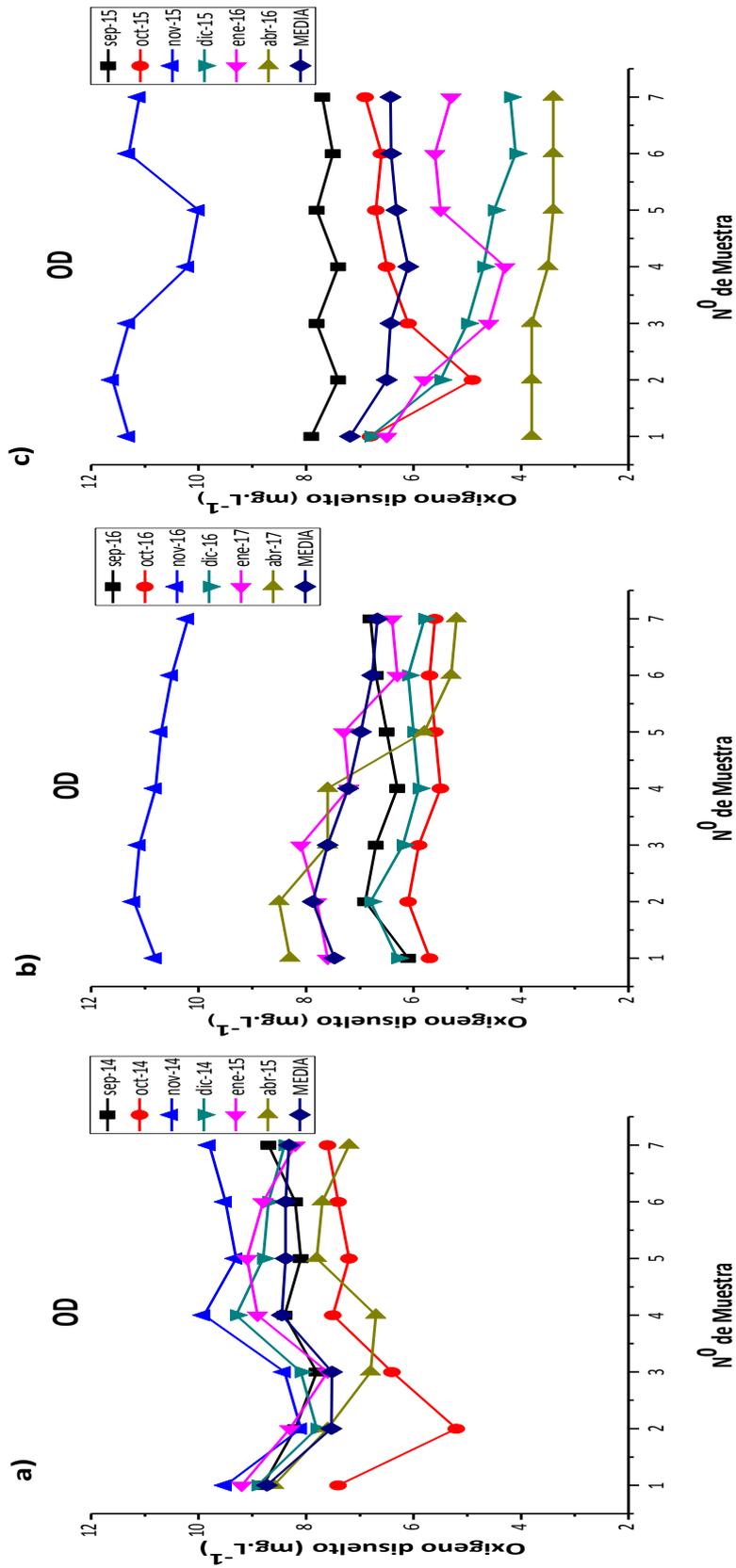


Figura 19. Valores de OD vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

### 2.3.2 Sólidos totales disueltos (STD)

Los sólidos totales disueltos, expresado como  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , corresponden a la medida de todas las sustancias inorgánicas y orgánicas contenidas en un líquido en forma molecular, ionizadas. Su valor se ve afectado por el tipo de sales presentes, tiempo de disolución, temperatura, gases disueltos, pH y factores que afectan la solubilidad.

La determinación de los sólidos totales disueltos se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo anterior en el apartado 2.2. análisis físico-químico.

En la figura 20 (a), (b) y (c) se representan los valores de STD correspondientes a los periodos I, II y III, respectivamente y las medias, habiendo realizado seis replicas calculadas para cada uno de los puntos de muestreo.

Del análisis de las mismas no se aprecian variaciones importantes en los valores de STD en relación al punto de muestreo del CSM. Los rangos de STD varían de  $205,5 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $313,8 \text{ mg.L}^{-1}$  para el periodo I, mientras que para el segundo y tercero de  $218,5$  a  $363 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $208$  a  $384,70 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores no exceden los niveles máximos permitidos por el CAA para agua de consumo ( $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Sin embargo, en el Periodo II y III se observan los valores más elevados de STD, lo que sería concordante con el gran movimiento de tierra y materiales de construcción originados por la obra de la urbanización durante este tiempo.

En los tres periodos se comprueba que los valores medios calculados para los meses más cálidos de verano (oct-nov-dic) las concentraciones de STD son más elevadas. Esto puede deberse a que el nivel del agua del canal, en estas estaciones, es mucho más bajo por lo que hay más sólidos en suspensión.

También se deduce un incremento de STD en M<sub>6</sub> y M<sub>7</sub>, que corresponde al final del recorrido de las aguas del canal y por consiguiente el arrastre de mayor cantidad de sólidos disueltos.

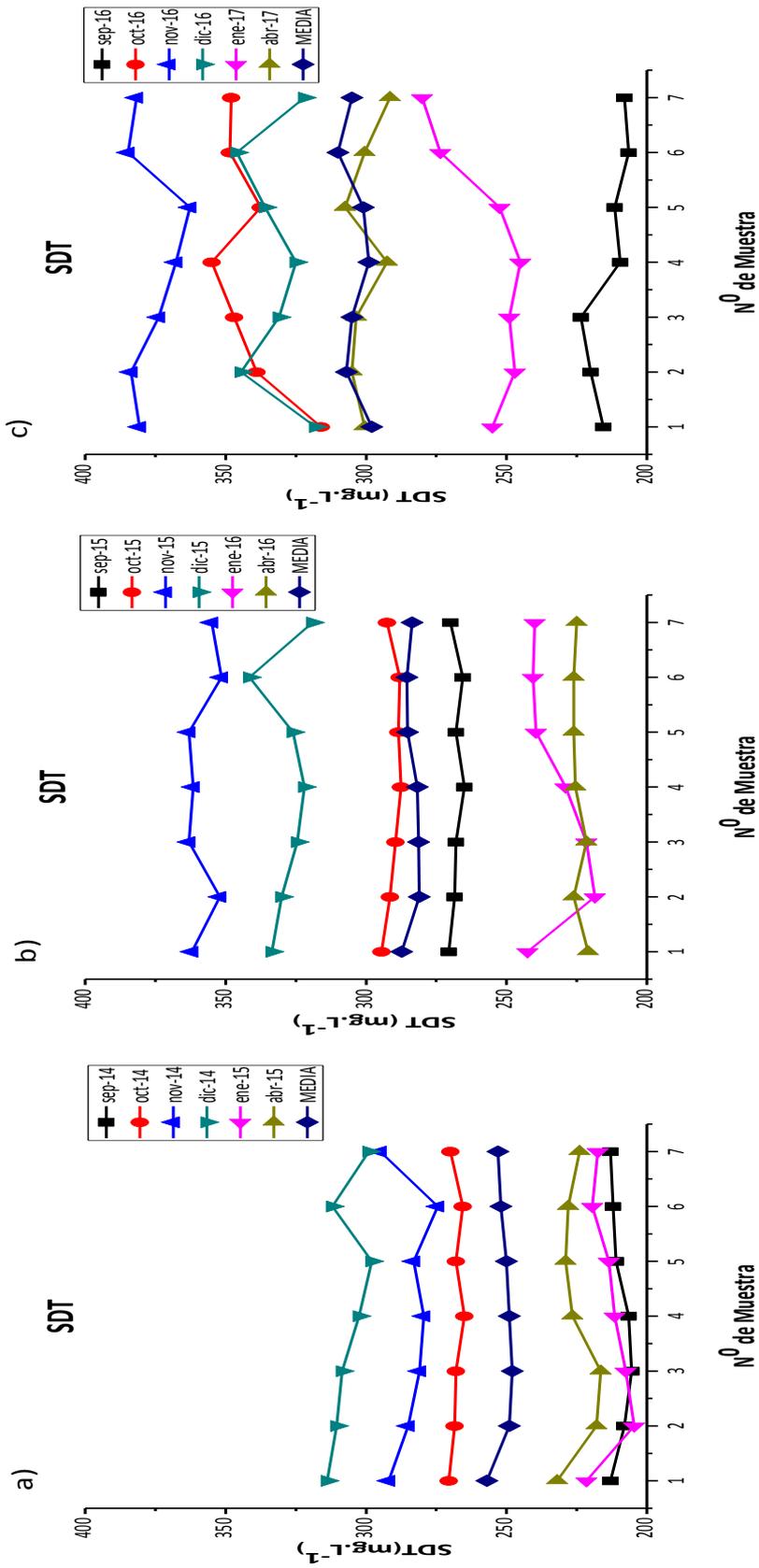


Figura 20. Valores de SDT vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

### 2.3.3. Alcalinidad

La alcalinidad no sólo representa el principal sistema amortiguador del agua dulce, sino que también desempeña un rol principal en la productividad de cuerpos de aguas naturales, sirviendo como una fuente de reserva para la fotosíntesis. Se la expresa como  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

La alcalinidad de aguas superficiales está determinada generalmente por el contenido de carbonatos, carbonatos ácidos e hidróxidos y se la toma como un indicador de dichas especies iónicas. Así mismo, algunas sales de ácidos débiles como boratos, silicatos, nitratos y fosfatos pueden también contribuir a la alcalinidad de estar también presentes. Estos iones negativos en solución están comúnmente asociados o apareados con iones positivos de calcio, magnesio, potasio, sodio y otros cationes.

La determinación de la alcalinidad de las aguas del CSM se ha realizado siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2 del capítulo anterior de esta memoria.

En la figura 21 se representan los valores de alcalinidad en función del número de muestras para periodo I (a), periodo II (b) y periodo III (c) y las medias calculadas para cada muestra.

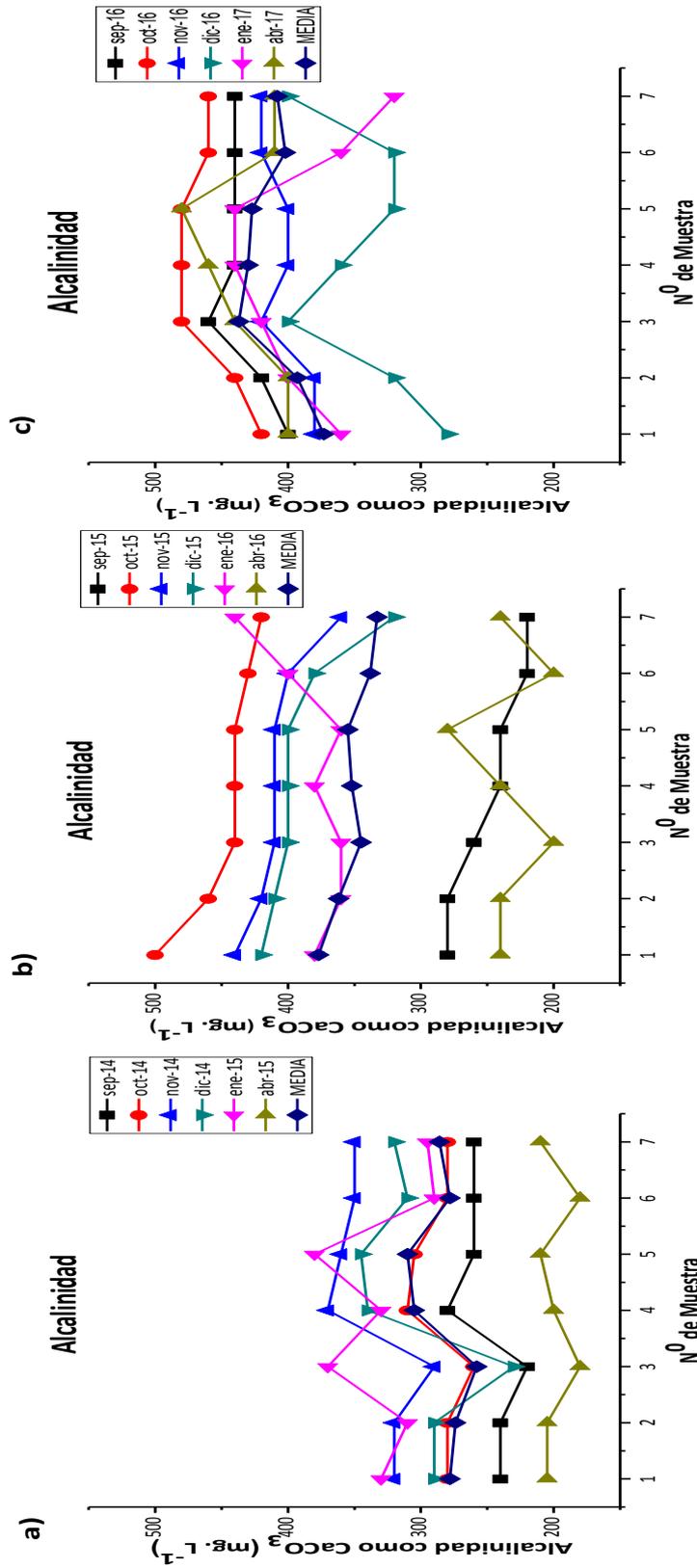


Figura 2.1. Valores de alcalinidad vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

La variación de alcalinidad expresada como  $\text{CaCO}_3$  para el periodo I es de  $180 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $380 \text{ mg.L}^{-1}$ , donde ninguna muestra excede el nivel máximo permitidos por el CAA para agua de consumo ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Para el periodo II es de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  y para el periodo III de  $280 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $480 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Durante el segundo periodo se presenta una mayor dispersión de los resultados, con valores más elevados en los meses de octubre y noviembre de 2015, que superan los ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ), así como en casi todos los meses que corresponden al periodo III. Estos resultados serían concordantes con el incremento del pH que se produjo durante este periodo por la intensa actividad de la construcción de una nueva urbanización y el aumento de precipitaciones.

Esta elevada alcalinidad no plantea un riesgo grave para la salud, sin embargo puede causar otros daños leves, como por ejemplo piel seca y picores. Por otra parte, lavarse con un agua altamente alcalina puede dejar la piel seca y causar picores. Y, sobre todo, hay que tener presente que el exceso de alcalinidad en un ecosistema puede reducir su capacidad para sustentar la vida que hay en él.

Además, el agua se vuelve turbia cuando hay demasiados minerales suspendidos en ella; pierde su transparencia debido a la presencia de esas partículas en suspensión.

Del análisis de las medias calculadas para cada muestra surge que en el periodo I, se aprecia un leve incremento de la alcalinidad en los puntos de muestreo  $M_4$  y  $M_5$ , mientras que en el periodo III, se aprecia en los puntos  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$ . Estas zonas corresponden a zonas de continuo uso del canal para recreación, lo que podría producir daños leves en la salud de los bañistas.

### 2.3.4. Dureza

La dureza del agua, se puede expresar representando la concentración de cationes metálicos multivalentes presentes en ella. Se clasifica en agua carbonatada (sensible al calor, que precipita a altas temperaturas) y no carbonatada (no sensible al calor, como sulfatos, nitratos y cloruros). La dureza más común es la del calcio y el magnesio, razón por la cual estos elementos son los que toman en consideración para determinar esta característica del agua. Aunque se entiende como dureza total la suma de las durezas individuales, debido a la presencia de los iones calcio y magnesio fundamentalmente, estroncio y bario, en forma de carbonato o carbonatos ácidos, con menor frecuencia. Los valores de la dureza total se expresan en el contenido total de  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Se considera que un agua es blanda cuando la concentración de dureza total es de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , mientras que un agua es dura cuando la concentración de dureza total es superior a los  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  y significa que contiene una elevada concentración de sales que pueden precipitar, lo que dificulta muchos cocinados y tareas del día a día.

El CAA ha adoptado para agua de consumo de buena calidad, como concentración límite admisible de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , mientras que la OMS, admite como límite máximo  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ .

La determinación de la dureza total en esta memoria se ha llevado a cabo según el procedimiento descrito en el apartado 2.2 análisis físico-químico del capítulo anterior.

En la figura 22 se representan los valores de dureza total obtenidos correspondientes a los tres periodos estudiados: I periodo, II periodo y III periodo (a, b y c) y las medias de seis (6) valores calculadas para cada muestra.

Los valores de dureza total en los tres periodos analizados no exceden los niveles máximos permitidos para agua de consumo establecidos por el CAA de 400 mg.L-1.

Nuevamente en el periodo II se aprecia una mayor variación de los resultados y con valores más elevados, en forma similar al comportamiento del pH y alcalinidad, coincidiendo con el periodo en el que se realizaron las obras para la construcción de nuevas viviendas.

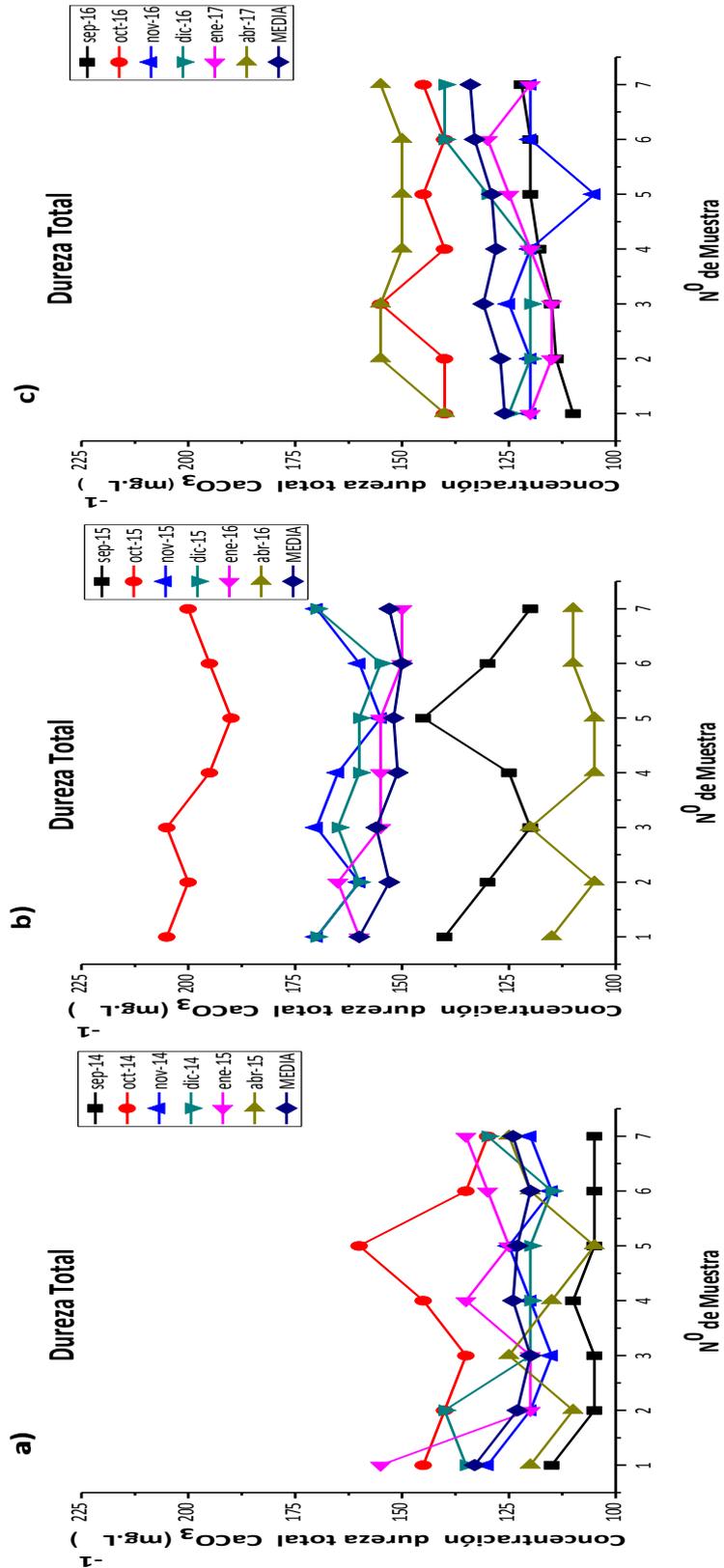


Figura 22. Valores de dureza total como CaCO<sub>3</sub> vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

### 2.3.5. Cloruros

Los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), se pueden encontrar en el agua como sales de sodio, potasio, calcio o magnesio y, la cantidad de cloruros presentes en una muestra de agua se debe a los diferentes orígenes del mismo. Su existencia en aguas de consumo no es un inconveniente principal para la salud, pero sí modifica el sabor del agua, proporcionándole un sabor salado y desagradable, cuando está presente en forma de  $\text{NaCl}$  a concentraciones de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cuando los cloruros en aguas se deben a las sales de  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{MgCl}_2$ , su presencia puede ser inadvertida aun a concentraciones muy elevadas, dado que se reduce el sabor salado.

La determinación de cloruros se ha realizado mediante el procedimiento descrito en el apartado 2.2 análisis físico-químico del capítulo anterior.

En la figura 23 se representa la variación de cloruro, correspondientes a los tres periodos estudiados: (a) periodo I, (b) periodo II y (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

Los intervalos de concentración de cloruros en los tres periodos analizados y para los siete puntos de toma de muestras son de  $41,96 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $59,64 \text{ mg.L}^{-1}$ , de  $41,04 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $60,35 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $41,64 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $62,48 \text{ mg.L}^{-1}$ , para los periodos I, II y III respectivamente. En ninguno de ellos se exceden los niveles máximos permitidos para agua de consumo establecidos por el CAA de  $350 \text{ mg.L}^{-1}$ .

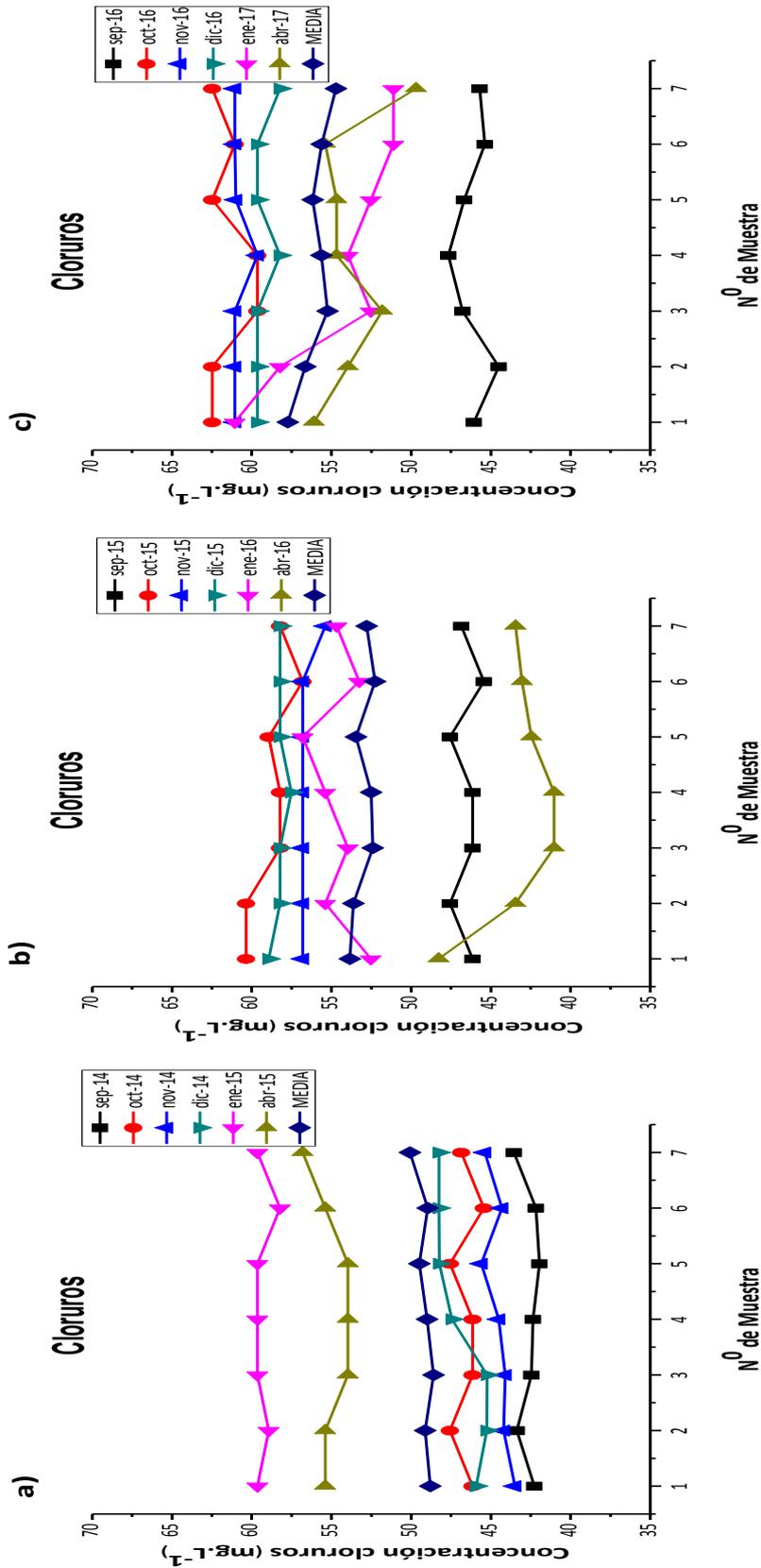


Figura 23. Valores de cloruros vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

### 2.3.6. Sulfatos

Los sulfatos corresponden a sales que van de moderadamente solubles a muy solubles. Las aguas dulces contienen de 2 a 150 mg.L<sup>-1</sup>, y el agua de mar cerca de 3.000 mg.l<sup>-1</sup>.

La determinación de sulfatos es bastante complicada pues depende de muchos factores. En este trabajo de investigación los sulfatos se han determinado por el método de valoración volumétrica complexométrica con EDTA, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2 del capítulo anterior.

En la figura 24 se representan los valores de concentración de sulfatos correspondientes a los tres periodos estudiados: periodo I, periodo II y periodo III: a, b y c, respectivamente y las medias calculadas para cada muestra.

Para el periodo I el rango de concentración de sulfatos resultó ser de 120 mg.L<sup>-1</sup> a 177,5 mg.L<sup>-1</sup>, mientras que el periodo II y III de 120 mg.L<sup>-1</sup> a 228 mg.L<sup>-1</sup> y 151,2 mg.L<sup>-1</sup> a 196,8 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Si bien en el periodo II se presentan los valores más elevados de sulfatos, los cuales no exceden los niveles máximos permitidos para agua de consumo establecidos por el CAA de 400 mg.L<sup>-1</sup>. Cuando la cantidad de sulfatos excede los niveles normales, las personas pueden sufrir efectos en su salud, en particular problemas gastrointestinales.

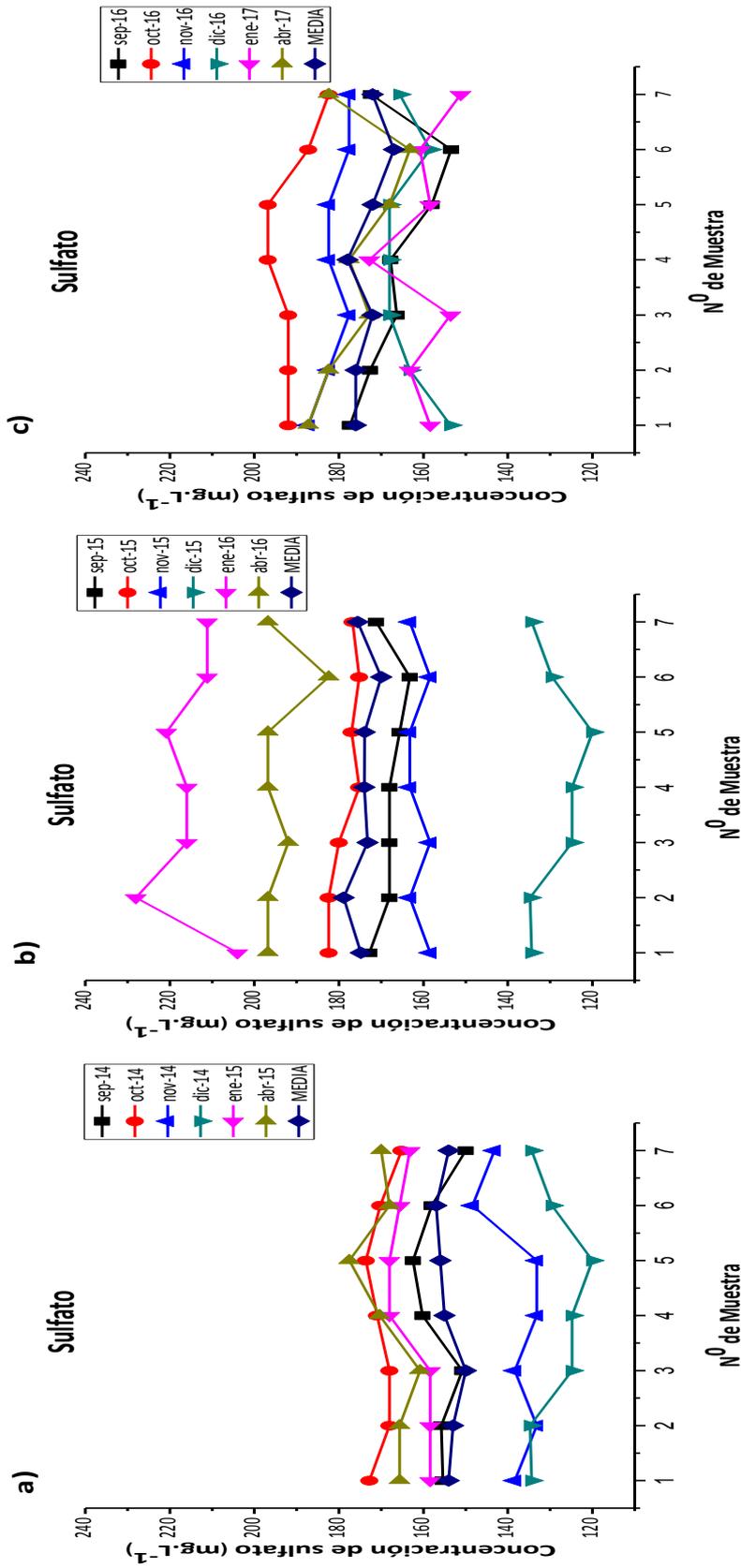


Figura 24. Valores de sulfato vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

Por otra parte, cuando los sulfatos que están presentes de forma natural en el agua forman precipitados que se acumulan en las tuberías de agua, los niveles de sulfatos en el agua potable pueden exceder el límite secundario de la EPA de 250 mg.L<sup>-1</sup>. Cuando esto sucede, la cantidad de sulfatos en el agua potable puede tener un impacto en la salud pública, causando diarreas. En la mayoría de los casos, este problema se detiene en un corto período de tiempo ya que los consumidores se acostumbran a él. Sin embargo, puede ser un problema grave para los lactantes, los ancianos y las personas con condiciones de salud subyacentes, ya que la diarrea prolongada puede causar deshidratación.

Teniendo en cuenta los rangos de concentración de sulfato obtenidos en los tres periodos, se aprecia que los mismos no exceden tampoco ese límite secundario, por lo que no supondrían un problema para la salud de las personas que frecuentan el CSM.

### **2.3.7. Hierro total**

El hierro total corresponde con el hierro disuelto que alcanza las aguas superficiales y reacciona con oxígeno para formar herrumbre y precipita en el fondo del flujo de agua. Altas concentraciones de hierro en el agua pueden causar problemas con sedimentos en tuberías, sabor metálico y problemas estéticos por manchas rojas en accesorios y ropa. Por ésta razón, la Agencia de Protección Ambiental de EU (USEPA) ha establecido el estándar por hierro en 0.3 mg.L<sup>-1</sup>.

El método utilizado para la determinación de hierro total se describe en el 2.2. análisis físico-químico.

En la figura 25 se representan los valores de concentración de hierro, expresados en  $\text{mg.L}^{-1}$ , correspondientes a los tres periodos estudiados: I periodo (a), II periodo (b) y III periodo (c) y las medias calculadas para cada muestra.

Para el periodo I el rango obtenido es de  $0,017 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,477 \text{ mg.L}^{-1}$ , mientras que para el segundo y tercero es de  $0,009 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,388 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $0,011 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,464 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente.

Las muestras que tienen concentraciones de hierro que exceden el límite establecido por el CAA ( $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$ ), son todas las muestras de los meses de enero y abril de 2015 (periodo I),  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ , y  $M_7$  de abril de 2016 (periodo II) y las siete muestras de enero de 2017 (periodo III). Este comportamiento se podría relacionar directamente con el hecho de que en el canal es habitual el desecho de elementos que actúan como fuente de hierro (como por ejemplo: latas, pedazos de hierros, alambres, clavos, etc.), debido a que estos elementos están en contacto continuo con el agua durante mucho tiempo y se origina su oxidación y posterior descomposición.

En el periodo I no se observa una gran variación en los valores de las medias, mientras que en el periodo II se aprecia un leve incremento en  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$  y  $M_7$ , y en el periodo III los valores más elevados de la media corresponden a  $M_4$  y  $M_5$ .

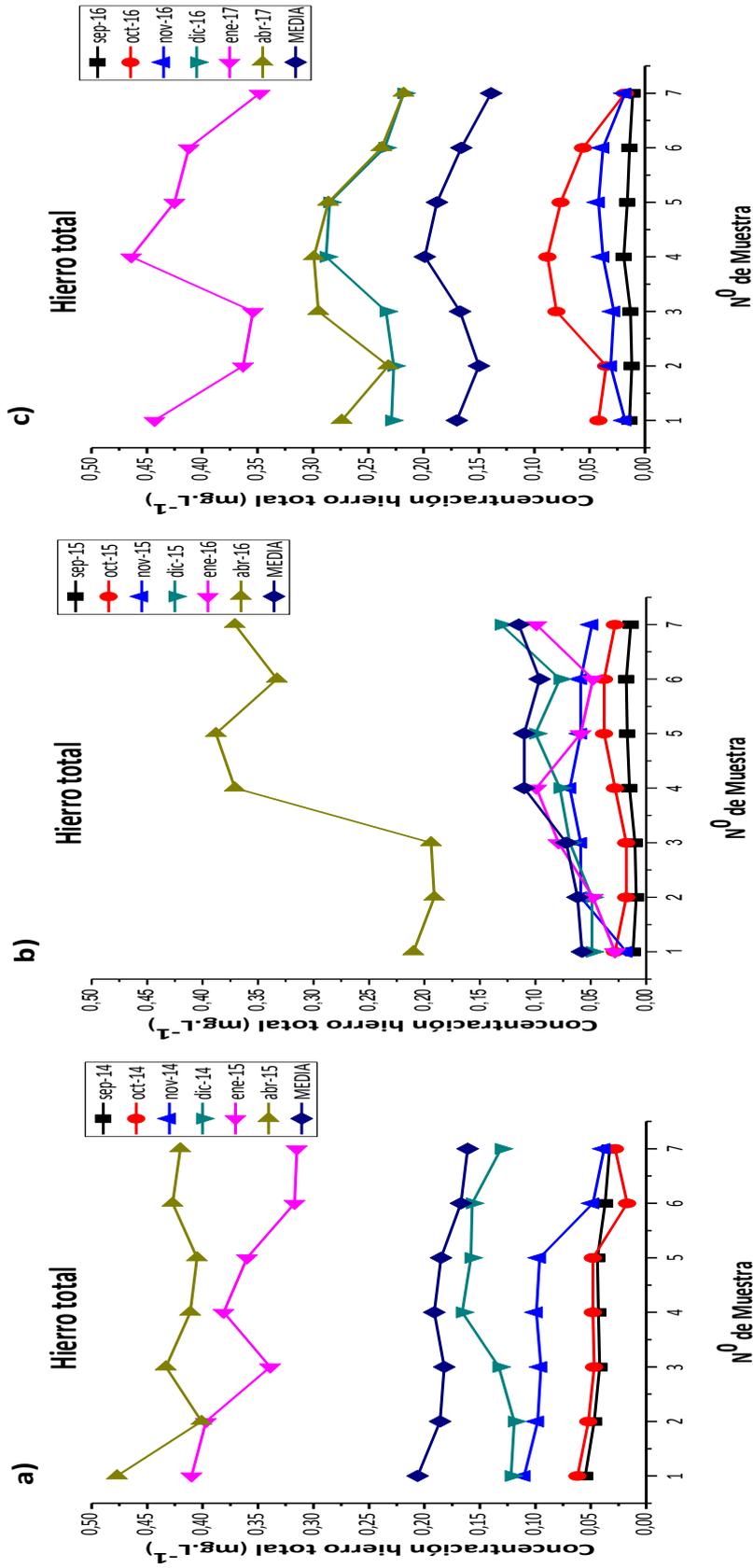


Figura 25. Valores de hierro total vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

### 2.3.8. Nitritos y Nitratos

La presencia natural de nitritos y nitratos en el medio ambiente es una consecuencia del ciclo del nitrógeno. Los dos compuestos aparecen en pequeñas concentraciones en el medio acuático.

La mayor fuente de nitrato y nitrito para la población general es la ingestión de agua y alimentos que contienen nitrito y/o nitrato.

El método de análisis para la determinación de nitratos y nitritos en las aguas del CSM que se ha empleado en esta memoria se basa en un trabajo de investigación previo desarrollado por nuestro grupo de investigación (*Microchemical Journal* 94 (2010) 79–82) y que se describe a continuación.

#### **Determinación simultánea de nitrito y nitrato**

La Figura 26 muestra el sistema de inyección en flujo para la determinación simultánea de nitrito y nitrato. La muestra es inyectada en la disolución portadora de AEDT dividiéndose en dos canales de idéntico caudal. En uno de ellos se produce la reacción con el reactivo cromogénico (Chr-R) y pasa al bucle de reacción (reaction coil, RC) donde se desarrolla el color. La absorbancia del azocompuesto es medida en la célula de flujo del espectrofotómetro. En el otro canal, se produce la mezcla con la disolución  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -AEDT en un bucle (mixing coil, MC), pasando a la microcolumna para reducir el nitrato a nitrito. Posteriormente pasa por un bucle de reacción y es determinado espectrofotométricamente. El nitrito total (el contenido en la muestra original más el producido en la reducción del nitrato) es así determinado. Como el tiempo de residencia en cada canal es diferente, se obtienen

dos picos diferentes, uno para el nitrito y otro para el nitrito más el nitrato reducido. La concentración de nitratos es calculada por diferencia entre las concentraciones obtenidas en ambos canales.

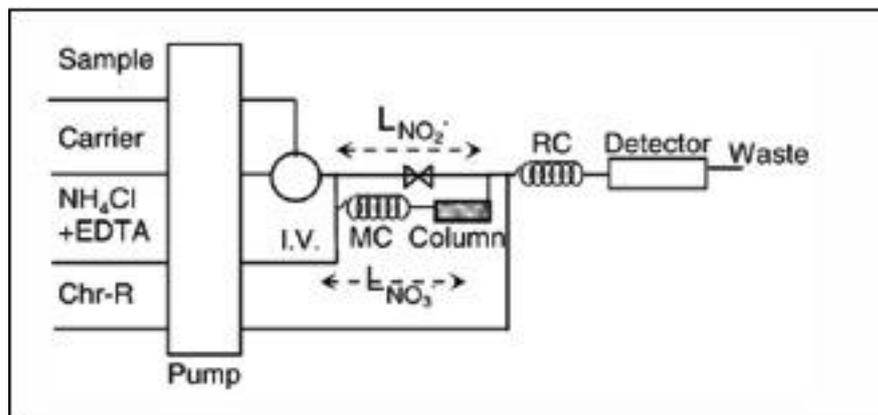


Figura 26. Sistema de inyección en flujo para la determinación simultánea de nitritos y nitratos. Chr-R, reactivo cromogénico; MC, bucle de mezcla; RC, bucle de reacción; IV, válvula de inyección.

Los resultados obtenidos para la concentración de nitritos se muestra en las figura 27 y corresponde a los tres periodos I (a), II (b) y III(c) y las medias calculadas para cada muestra.

Se observa un rango de concentración de nitrógeno en forma de nitritos ( $\text{N-NO}_2^-$ ) para el periodo I de  $0,020 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,190 \text{ mg.L}^{-1}$ , mientras que para el periodo II y III el rango es de  $0,030 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,200 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $0,008 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,570 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente.

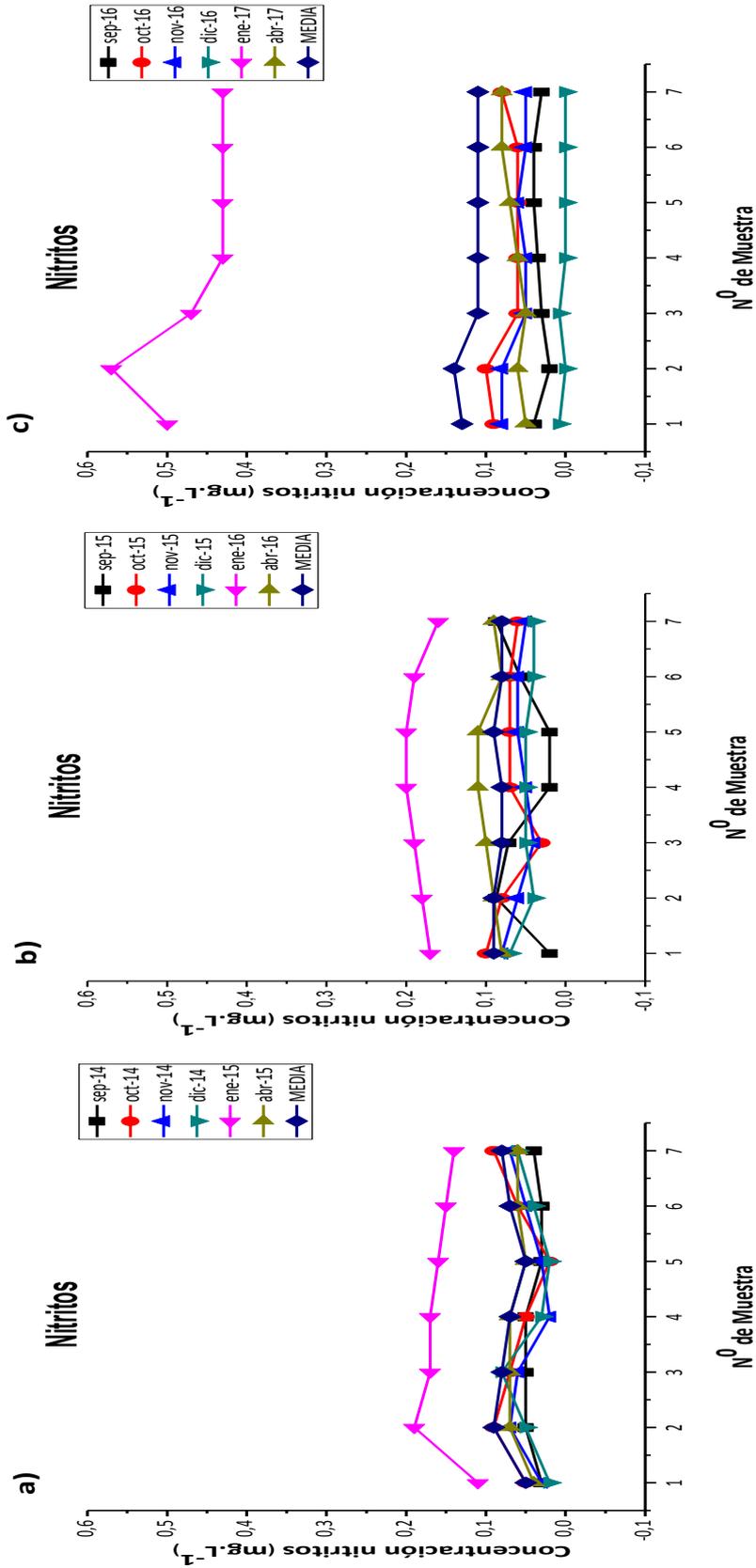


Figura 27. Valores de nitritos vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

Durante los tres periodos las concentraciones de  $\text{N-NO}_2^-$ , en general, no exceden el máximo establecido por el CAA de  $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ , excepto durante los meses de enero de 2015, 2016 y 2017 y muestras puntuales de abril de 2016.

La presencia de nitrito durante esos meses se podría deber a la descomposición de materia orgánica originado a partir de vertidos urbanos o de las actividades recreativas, favorecidas por las elevadas temperaturas de esa época. Además, se detectaron algunas conexiones clandestinas conectadas al CSM de aguas residuales de uso doméstico en estas fechas.

Las medias calculadas para cada muestra presentan muy poca variación en los tres periodos estudiados.

Las representaciones de la figura 28 corresponden a la concentración de nitrógeno en forma de nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) en los tres periodos analizados: (a) periodo I, (b) periodo II y (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

Las concentraciones de N-nitratos obtenidas durante los tres periodos se encuentran en un rango de  $1,000 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $3,200 \text{ mg.L}^{-1}$ , es decir no exceden los  $45,000 \text{ mg.L}^{-1}$  que fija como valor mínimo permitido el CAA. En todos los casos sus valores disminuyen levemente a medida que se desplaza la toma de muestra hacia el último punto de muestreo de CSM. En general, los valores medios presentan un comportamiento similar.

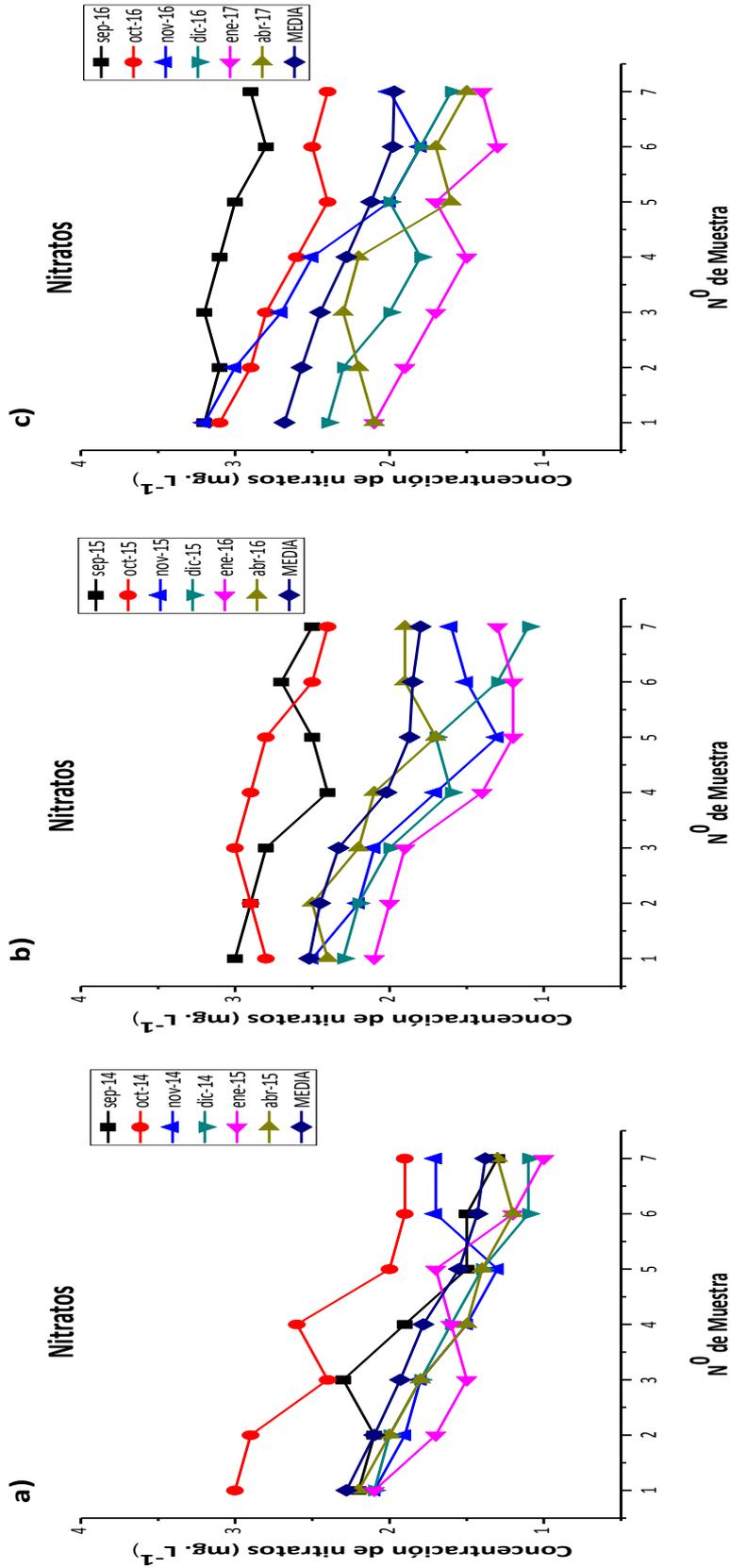


Figura 28. Valores de nitratos vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y las medias calculadas para cada muestra.

La justificación de los resultados obtenidos puede explicarse en base a que cuanto mayor sea la temperatura y pH, mayor es la pérdida por volatilización de la forma amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ). En consecuencia, los niveles obtenidos se podrían relacionar con los valores existentes de nitrato en el agua del Rio Dulce. Estos resultados son coherentes con el hecho de que el agua del canal proviene de ese rio, que no pasa por zonas agrícolas, si no que recién después de cruzar la ciudad de Santiago del Estero, se transforma en canal de riego para aportar agua a áreas cultivadas del Departamento San Martín. Estos resultados son concordantes con los datos publicados por la Secretaria del Agua, Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero, en un estudio realizado en aguas del Dique Los Quirogas, aproximadamente a 12,3 km del inicio del canal (*Secretaria del Agua del Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero, 2010*).

### **2.3.9. Materia Orgánica (MO)**

Todos los cuerpos de aguas naturales contienen MO, la que se puede encontrar en suspensión (partículas gruesas) o disuelta. La mayor contaminación del agua con MO tiene en general tres orígenes: doméstico-urbano, agrícola e industrial, y es descompuesta por bacterias, protozoarios y diversos organismos mayores. Ese proceso de descomposición ocurre tanto en el agua como en el suelo y se lleva a cabo mediante reacciones químicas que requieren oxígeno para transformar sustancias ricas en energía en sustancias pobres en energía. Las aguas naturales sin contaminar presentan concentraciones de MO muy baja. Por consiguiente la MO es un parámetro de la calidad de agua.

La determinación del contenido de MO en esta memoria se ha llevado a cabo mediante el proceso descrito en el apartado 2.2. análisis físico-químico del capítulo anterior.

En la figura 29 se representan los valores de MO correspondientes a: periodo I (a), periodo II (b) y periodo III (c) y las medias calculadas para cada muestra.

En los tres periodos analizados en los siete puntos de toma de muestras, se determinaron valores superiores a  $3,360 \text{ mg.L}^{-1}$  como  $\text{O}_2$ . Se observa un intervalo de  $3,360 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $5,920 \text{ mg.L}^{-1}$  para el periodo I, de  $4,960 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $7,360 \text{ mg.L}^{-1}$  en el periodo II y de  $4,400 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $8,480 \text{ mg.L}^{-1}$  para el periodo III.

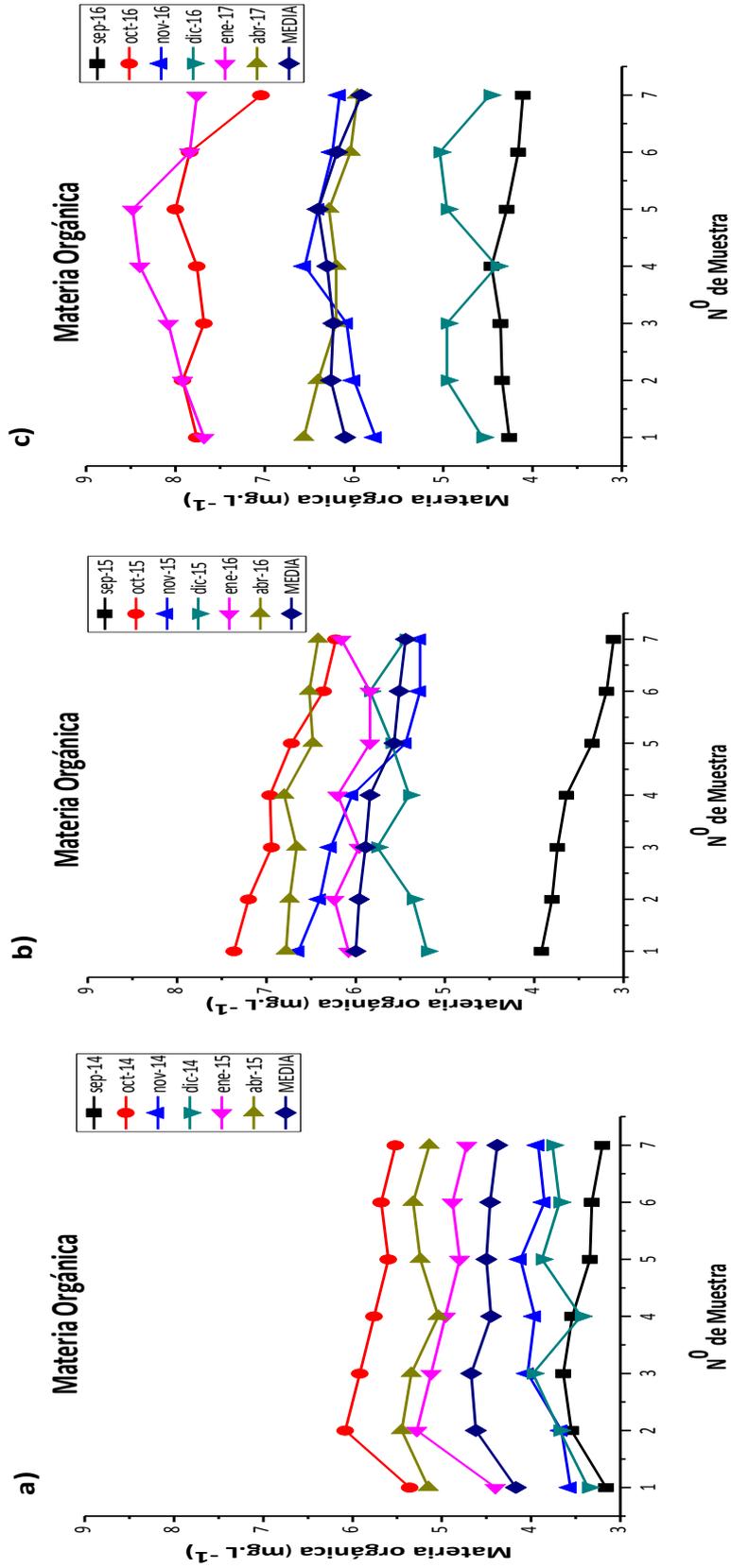


Figura 29. Valores de MO vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y medias calculadas para cada muestras.

Es importante señalar que todos los meses, de los periodos estudiados exceden el nivel máximo de MO en aguas de consumo por el C.A.A. ( $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). De manera particular se observan valores bajos de MO en el mes de septiembre durante los tres periodos, que corresponde a la primera toma de muestra de cada periodo, ya que durante los meses de mayo a junio se comienza a desagotar el agua del canal para llevar a cabo las tareas de limpieza y arreglos del CSM, UESRRD.

A pesar de ello se aprecia una contaminación casi generalizada por MO, lo que se podría relacionar con el continuo vertido de los residuos domestico-urbanos a lo largo del canal.

Los valores medios muestran un leve incremento en  $M_2$  y  $M_3$  del periodo I, y en  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$  en el periodo III, zonas de intenso uso del canal con fines recreativos, de la población circundante.

### **2.3.10. Determinación de fenoles totales**

Una de las partes más importantes y originales de la investigación realizada en esta memoria lo constituye al desarrollo de una nueva metodología de análisis para la determinación de fenoles totales en agua. Por esta razón, vamos a tratar este estudio por separado en el siguiente apartado.

### 3. METODOLOGÍA DESARROLLADA PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOLES TOTALES

A continuación se presenta un nuevo diseño FIA, los procedimientos de optimización y las condiciones óptimas encontradas para la determinación de fenoles totales en muestras de agua, las cuales demuestran que el método propuesto es un método viable y rápido. El procedimiento propone la utilización de una disolución portadora que contiene el agente oxidante ferricianuro de potasio junto a la disolución reguladora de pH 10, simplificando de esta manera el diseño del sistema FIA y reduciendo el tiempo total de análisis.

#### 3.1. Reacción química y diseño del sistema

El método estándar más utilizado para la determinación de fenol con detección espectrofotométrica, es el método con 4-aminoantipirina, cuya reacción es la siguiente (figura 30):

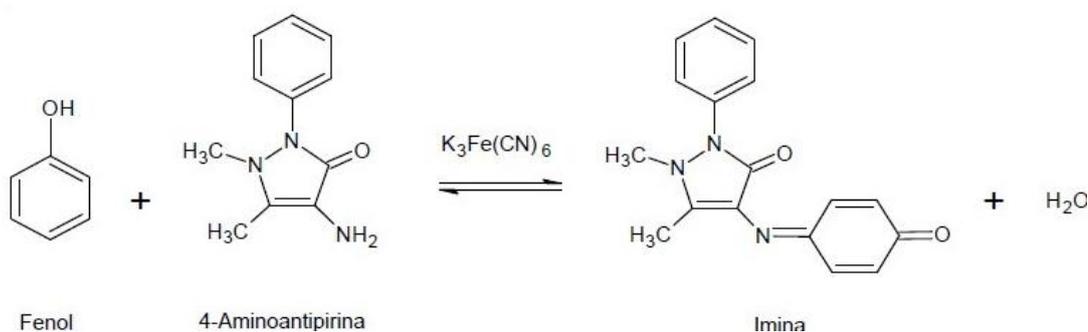


Figura 30. Reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferricianuro de potasio.

Se utiliza ferricianuro de potasio para oxidar el fenol presente, regulado a partir de una disolución reguladora a pH 10, ya que a este pH se encuentra presente tanto la forma neutra como la forma acida del fenol. Los fenoles tienen pKa comprendido entre 8 y 10. En medio alcalino la especie que predomina es la ionizada a ion fenóxido ( $\text{ArO}^-$ ). Luego se produce una condensación con la 4-aminoantipirina para formar una imina de color rojo, el cual se lo determina por espectrofotometría visible a una longitud de onda de  $\lambda = 510 \text{ nm}$ .

Sobre la base de la reacción anteriormente detallada, se propone el siguiente diseño para el sistema FIA (figura 31).

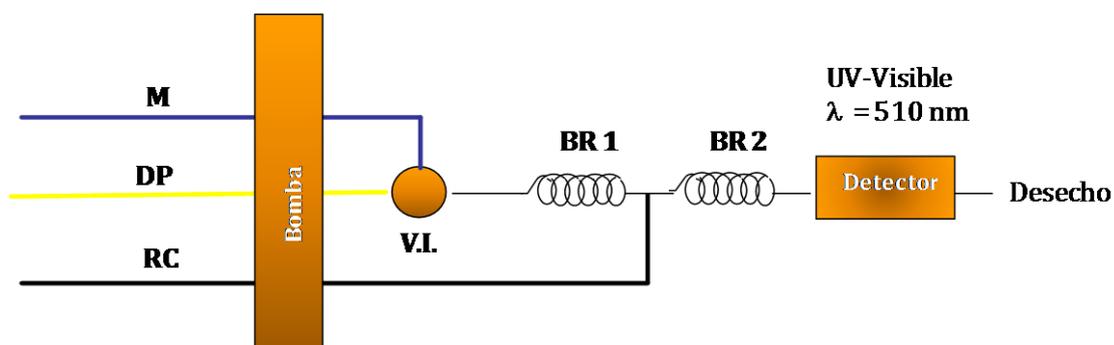


Figura 31. Diseño propuesto para la determinación de Fenoles Totales.

M = muestra, DP = disolución portadora, RC = disolución de reactivo color = 4-aminoantipirina en agua, BR1 = primer reactor y BR2= segundo reactor.

La disolución portadora con 1,00 g de ferricianuro de potasio, 20,00 g de tartrato doble de sodio y potasio más la cantidad necesaria de amoníaco y cloruro de amonio (2,05 g y 3,40g respectivamente) para regular el pH a 10, completando el volumen de 100 mL con agua destilada.

En el sistema propuesto, la muestra una vez inyectada, reacciona con la disolución portadora que contiene el agente oxidante, la disolución reguladora de pH 10 y el tartrato doble de sodio y potasio en el primer reactor BR1. Posteriormente se introduce el reactivo color (4-aminoantipirina) y se produce la reacción de formación de una imina coloreada en el segundo reactor BR2, luego fluye al detector espectrofotométrico UV-Visible y se lee la absorbancia a una  $\lambda = 510$  nm. Sobre la base de este sistema, se procedió a realizar la optimización de los diferentes parámetros.

### 3.2. Optimización de variables

Para encontrar las condiciones óptimas de trabajo, se estudio el comportamiento del sistema al modificar los diferentes parámetros químicos e instrumentales del sistema FIA.

Primero se prefijaron los parámetros iniciales del sistema FIA para realizar la optimización. Para ello se realizó una optimización previa empleando un sistema de flujo continuo sin inyección, para lo cual se utilizaron las disoluciones preparadas en la forma antes detallada. Se modificaron los caudales de muestra, disolución portadora y reactivo color hasta que el color rojo del complejo coloreado fuera fácilmente detectable.

De esta primera optimización surge como apropiado utilizar una velocidad de flujo de  $1,60 \text{ mL min}^{-1}$  para la muestra,  $1,20 \text{ mL min}^{-1}$  para la disolución portadora y  $0,32 \text{ mL min}^{-1}$  para el reactivo color.

Fijada estas condiciones se realizaron las diferentes optimizaciones de parámetros químicos e instrumentales del sistema FIA que se presentan a continuación.

### **3.3. Optimización de parámetros químicos**

Como punto de partida para la optimización de los parámetros químicos se considero conveniente partir de una disolución portadora preparada con: 1,0000 g de ferricianuro de potasio, de cloruro de amonio (3,4000 g), amoniaco (2,0500 g) y tartrato doble de sodio y potasio (20,00 g), ajustando el pH en 10; mientras que para el reactivo color se utilizo una concentración inicial de 2,0000 g de 4-aminoantipirina y agua ultra pura para llegar a un volumen de 100 mL.

A continuación se presentan los resultados cuando se inyectan 500  $\mu\text{L}$  de muestra de 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fenol, obtenidos al variar las cantidades de ferricianuro, tartrato doble de sodio y potasio, relación de cloruro de amonio y amoniaco y las cantidades de 4-aminoantipirina.

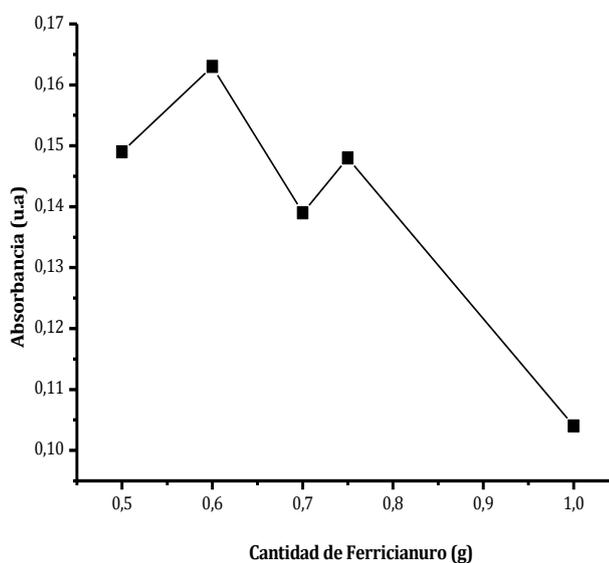
#### **3.3.1. Variación de la concentración de ferricianuro de potasio**

Para llevar a cabo esta parte del trabajo, se ha variado la cantidad de ferricianuro de potasio para preparar 100 mL de disolución reguladora. Para ello se prepararon diferentes disoluciones con 0,5000; 0,6000; 0,7000; 0,7500 y 1,000 g de

ferricianuro de potasio y cantidades fijas de cloruro de amonio (3,4000 g), amoniaco (2,0500 g) y tartrato doble de sodio y potasio (20,00 g).

Para todas las mediciones se utilizó como reactivo color una disolución preparada con 2,0000 g de 4-aminoantipirina y agua ultra pura para llegar a un volumen de 100 mL.

Los resultados obtenidos cuando se inyecta 500  $\mu\text{L}$  de muestra de  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fenol se muestran en la figura 32:



**Figura 32. Variación de la cantidad de ferricianuro de potasio en disolución portadora.**

Si bien se produce un incremento de la absorbancia al aumentar la cantidad de ferricianuro de potasio de 0,5000 a 0,6000 g, a partir de ese valor se observa una disminución pronunciada de la señal con el incremento de la cantidad de este reactivo en la disolución portadora.

De acuerdo a ello se considera conveniente utilizar una disolución preparada con 0,6000 gr de ferricianuro de potasio en 100 mL de disolución

portadora, ya que no solo permite obtener la máxima señal, sino también requiere baja cantidad de este reactivo.

### 3.3.2. Variación de la cantidad de tartrato doble de sodio y potasio

Para analizar el comportamiento del sistema al variar la cantidad de tartrato doble de sodio y potasio, se prepararon 100 mL de diferentes disoluciones portadoras utilizando cantidades de 5,00; 10,00; 15,00; 17,50; y 20,00 g de tartrato doble de sodio y potasio; 3,4000 g de cloruro de amonio; 2,0500 g de amoníaco y 0,6000 g de ferricianuro de potasio.

Los resultados obtenidos cuando se inyectan 500  $\mu\text{L}$  de muestra de  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fenol utilizando como reactivo color la disolución de 2,0000 g de 4-aminoantipirina y completando los 100 mL de agua ultra se muestra en la figura 33.

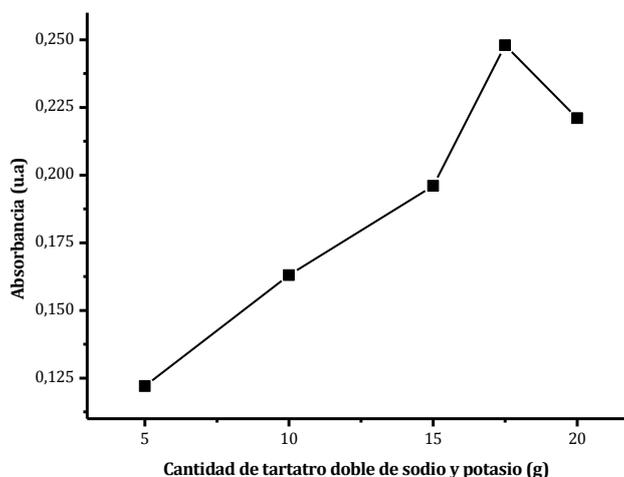


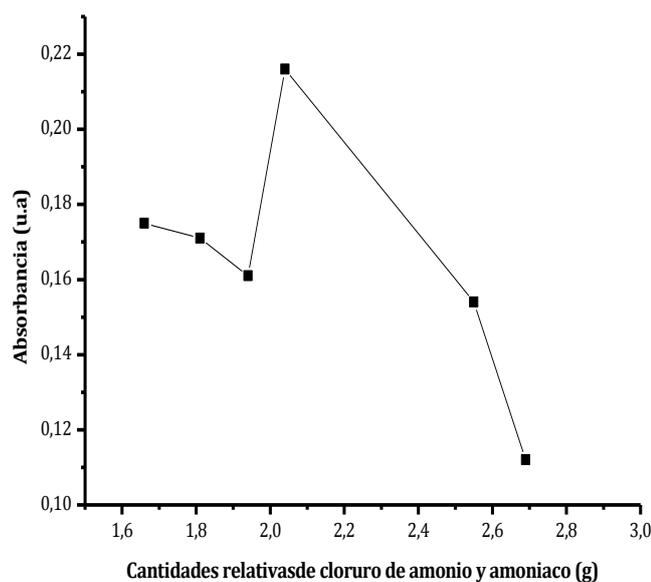
Figura 33. Variación de la cantidad de tartrato doble de sodio y potasio.

Se puede observar un incremento en la absorbancia a media que aumenta la cantidad de tartrato doble de sodio y potasio, sin embargo a partir de 17,50 g de tartrato doble de sodio y potasio la señal disminuye. De acuerdo a ello se considera conveniente utilizar una cantidad de tartrato doble de sodio y potasio de 17,50 g ya que con ella se obtiene la mayor lectura de absorbancia.

### **3.3.3. Variación de la relación de cloruro de amonio y amoniaco**

Una vez determinada la cantidad apropiada de ferricianuro de potasio en 0,6000 g y de tartrato doble de sodio y potasio en 17,50 g, para obtener una mayor sensibilidad, se prepararon diferentes disoluciones reguladoras manteniendo las cantidades relativas de cloruro de amonio y amoniaco para regular el pH en 10.

En la figura 34 se muestran los valores de absorbancia registrados a una longitud de onda  $\lambda = 510$  nm, al inyectar 500  $\mu\text{L}$  de disolución de muestras de 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fenol, utilizando como reactivo color la disolución preparada con 2,000 g de 4-aminoantipirina completando un volumen de 100 mL con agua ultra pura.



**Figura 34. Variación de las cantidades relativas de cloruro de amonio y amoníaco en gramos ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ ): 1,66 (3,400 / 2,0500); 1,81 (2,5000/1,3800,); 1,94 (2,2500/1,1600); 2,00 (2,000/1,0000); 2,55 (1,7000/0,6700) y 2,70(0,9000/0,3400).**

Se puede observar claramente que a medida que las cantidad relativas de cloruro amonio y amoníaco se incrementan la sensibilidad de la señal disminuye hasta la relación de 2,00 en la cual se observa la máxima respuesta. A partir de allí, la señal nuevamente disminuye hasta la relación de 2,70. También se considera importante mencionar que por debajo de la relación de 2,00 el sistema no se estabilizaba fácilmente con mucho ruido en la línea de base, además de obstrucción de los tubos. Por tal motivo se considera apropiada la relación 2,00 o sea utilizar 2,0000 g de cloruro de amonio y 1,0000 g de amoníaco.

Por lo expuesto anteriormente, las condiciones óptimas para preparar 100 mL de disolución portadora son: 0,6000 g de ferricianuro de potasio, 17,50 g de tartrato doble de sodio y potasio, 2,0000 g de cloruro de amoníaco y 1,0000 g de amoníaco y completando el volumen con agua tri destilada.

### 3.3.4. Variación de la cantidad de 4-aminoantipirina

Para determinar las condiciones óptimas de la disolución de reactivo color se prepararon diferentes disoluciones con 0,5000; 1,0000; 1,5000; 1,7500; y 2,0000 g de 4-aminoantipirina completando los 100 mL con agua ultra pura, manteniendo fijas las condiciones óptimas obtenidas para la disolución portadora. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 35.

Se observa un incremento en la absorbancia a medida que aumenta la cantidad de 4-aminoantipirina hasta los 1,7500 g, a partir de allí la absorbancia comienza a disminuir. De acuerdo a ello se considera conveniente utilizar 1,750 g de 4-aminoantipirina al preparar 100 mL de disolución de reactivo color, ya que con ese valor se obtiene la lectura de absorbancia más elevada.

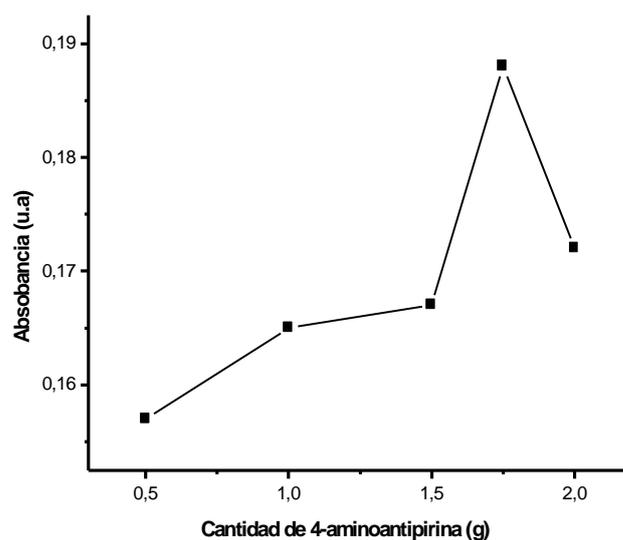


Figura 35. Variación de Cantidad de 4-aminoantipirina en la disolución de reactivo color.

### 3.4. Optimización de parámetros instrumentales FIA y del sistema

Los parámetros FIA, quienes determinan el grado de dispersión del sistema, se estudian tomando como base la preparación de 100 mL de disolución portadora con: 0,6000 g de ferricianuro de potasio, 17,50 g de tartrato doble de sodio y potasio, 2,0000 g de cloruro de amoníaco y 1,0000 g de amoníaco y completando el volumen con agua tri destilada. Para la disolución de reactivo color se utilizó las condiciones óptimas anteriormente determinadas es decir 1,7500 g de 4-aminoantipirina para 100 mL de reactivo color preparado en todos los casos con agua ultra pura.

Uno de los métodos factibles de utilizar para la optimización de los parámetros físicos en un sistema FIA es el método Simplex de tamaño variable sugerido por Nelder y Mead (*Nelder, J. y Mead, R., 1965*)

Este método consiste en mover una figura geométrica, cuyos vértices corresponden a un conjunto de valores de los parámetros elegidos para la optimización, en función respuesta, con el objetivo de forzar a la figura a llegar a una región de respuesta óptima.

El número de vértices que posee la figura geométrica definida en un simplex, es igual al número de variables más uno, y se requiere, para iniciar el método, la realización de  $n+1$  experimentos. A partir de este conjunto de experimentos se determina la mejor (B), peor (W) o próxima a la mejor (N) respuesta. Por reflexión de la peor respuesta (W) a través de un punto (P),

centroide del simplex remanente, se genera una reflexión (R), cuya respuesta se espera que sea mejor que la peor respuesta (W).

Del análisis de este resultado surge el camino a seguir, ya que al comparar el valor obtenido en el punto de reflexión (R) con los obtenidos para B, N y W, surge la posibilidad de expandir aún más el sistema hasta un valor E, o contraer el vértice a un valor  $C_R$  cercano al valor respuesta (R), o contraer el vértice a un valor  $C_W$  cercano a la peor respuesta (W).

En la figura 36 se pueden visualizar los posibles movimientos de la figura geométrica inicial de vértices B, N y W, en un algoritmo simplex de tamaño variable.

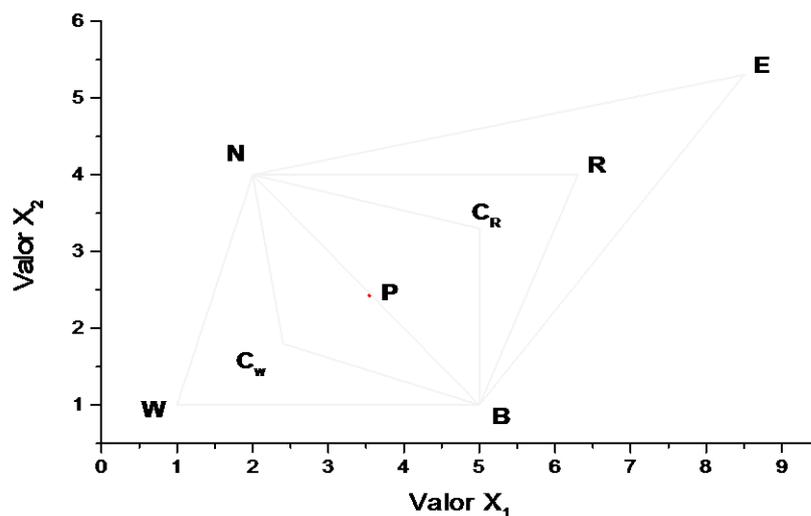


Figura 36. Posibles movimientos en un simplex de tamaño variable.

A partir de un simplex inicial se aplican los cálculos matemáticos definidos por el método, y de esta forma, se determinan las coordenadas del nuevo vértice, y por lo tanto se definen las nuevas condiciones experimentales a aplicar.

Posteriormente, de la aplicación sucesiva de los diferentes simplex, se alcanza el valor de máxima respuesta.

### 3.4.1. Aplicación del método Simplex

Fijados previamente los parámetros químicos a optimizar, se tomaron como variables para la aplicación del método simplex los siguientes parámetros: el volumen de inyección, longitud del primer reactor BR1 y longitud del segundo reactor BR2. En su aplicación se tomó como mejor respuesta aquella que produzca el máximo de absorbancia medida a una longitud de onda de  $\lambda = 510$  nm.

Para definir el simplex de partida se tomaron los valores de:

Volumen de inyección	250 $\mu$ L y 125 $\mu$ L
Longitud del reactor BR1	0,50 m y 0,25 m
Longitud del reactor BR2	0,50 m y 0,25 m

En la tabla 2 se presentan las variables que conforman los cuatro vértices iniciales y las absorbancias obtenidas en cada caso.

**Tabla 2. Variables y respuesta del simplex inicial.**

Volumen ( $\mu$ L)	BR1 (cm)	BR2 (cm)	Absorbancia (u.a)
250	50	50	0,125
250	50	25	0,137
250	25	50	0,116
125	50	25	0,089

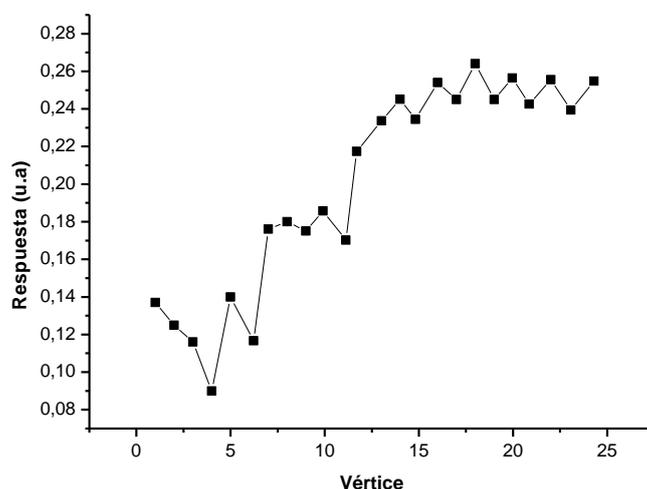
La hoja de cálculo con el desarrollo del algoritmo simplex queda reflejada en el anexo A.1 que se adjunta a la presente tesis

En la tabla 3 se presentan las coordenadas de cada vértice y la absorbancia obtenida como media de las tres mediciones realizadas.

**Tabla 3. Coordenadas y absorbancia obtenida para cada vértice en el simplex de fenol.**

Nº Vértice	VI ( $\mu\text{L}$ )	BR1 (m)	BR2 (m)	Respuesta (u.a)
1	250	50	25	0,137
2	250	50	50	0,125
3	250	25	50	0,116
4	125	50	50	0,090
5	200	65	40	0,140
6	170	75	40	0,117
7	200	60	30	0,176
8	210	65	30	0,180
9	210	65	20	0,175
10	200	60	35	0,186
11	210	65	30	0,170
12	220	70	30	0,217
13	240	75	30	0,234
14	220	70	30	0,245
15	230	75	30	0,234
16	240	80	30	0,254
17	250	80	30	0,245
18	260	80	30	0,264
19	250	80	30	0,245
20	240	80	30	0,256
21	230	80	30	0,243
22	245	80	30	0,256
23	235	80	30	0,239
24	242,5	80	30	0,255

Para visualizar mejor los resultados, se representan los valores respuesta obtenidos, expresados en unidades de absorbancia, en función del número de vértices (figura 37).



**Figura 37.** Respuesta en función al número de vértice para fenol.

Se observa claramente que rápidamente se alcanza el valor máximo de respuesta, en el sistema planteado. Del análisis de los resultados presentados en la tabla 3 y la figura 37, surge que el primer vértice de máxima respuesta corresponde al vértice 14, que corresponde a un volumen de inyección de 220  $\mu\text{L}$ , BR1 = 0,70 m y BR2 = 0,30 m, seguido por los vértices 16, 18, 20, 22 y 24, donde el volumen de inyección varía entre 220 y 260  $\mu\text{L}$ , el BC1 pasa de 0,70 a 0,80 m y BR2 se mantiene en 0,30 m. Al incrementar la longitud de BR1 de 0,70 a 0,80 m se observó una mejor señal y mayor estabilidad en la línea de base, por esa razón se descartaron las condiciones correspondientes al vértice 14.

Del análisis de los resultados obtenidos en los otros vértices con máxima respuesta, se observa que al utilizar un volumen de 260  $\mu\text{L}$  (vértice 18) con igual

longitud de BR1 y BR2, se obtuvo una mayor sensibilidad. Con las condiciones de los vértices 16, 20 y 24 los valores de absorbancia son similares y levemente inferiores a los del vértice 18, a pesar de la disminución de alrededor de 20  $\mu\text{L}$  en el volumen de inyección.

Se puede observar también que la señal obtenida con las condiciones del vértice 24 son similares a las obtenidas por los vértices 16 y 20, a pesar de la mínima diferencia en el volumen de inyección donde el volumen de inyección fue de 240  $\mu\text{L}$  para los dos primeros y 242, 5  $\mu\text{L}$  para el último. Los resultados difieren levemente del obtenido con el vértice 18. Sin embargo las coordenadas del vértice 24 nos indican un leve incremento en el volumen de inyección con una señal similar a la obtenida por los vértices 16 y 20. Por tal motivo se descarta este incremento de volumen

Como en los sistemas FIA es importante reducir la cantidad de reactivos, el volumen de inyección y la velocidad de respuesta, se considera apropiado trabajar con las coordenadas definidas para los vértices 16 y 20, es decir un volumen de inyección de 240  $\mu\text{L}$ , longitud de primer reactor BR1 de 0,80 m y del segundo reactor de 0,30 m.

De esta forma, para la determinación de fenol por el método FIA propuesto en este trabajo, se debe preparar, para 100 mL de disolución portadora: 0,6000 g de ferricianuro de potasio, 17,50 g de tartrato doble de sodio y potasio, 2,0000 g de cloruro de amoníaco y 1,000 g de amoníaco y completando el volumen con agua tri destilada. La disolución de reactivo color se preparó con 1,75 g de 4-aminoantipirina y se llevó a un volumen de 100 mL con agua tri destilada. Se utilizó un volumen de

inyección de 240  $\mu\text{L}$ , con longitud del primer reactor BR1 de 0,80 m y del segundo reactor de 0,30 m.

### 3.5. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DEL MÉTODO

#### 3.5.1. Curva de calibrado y límite de detección

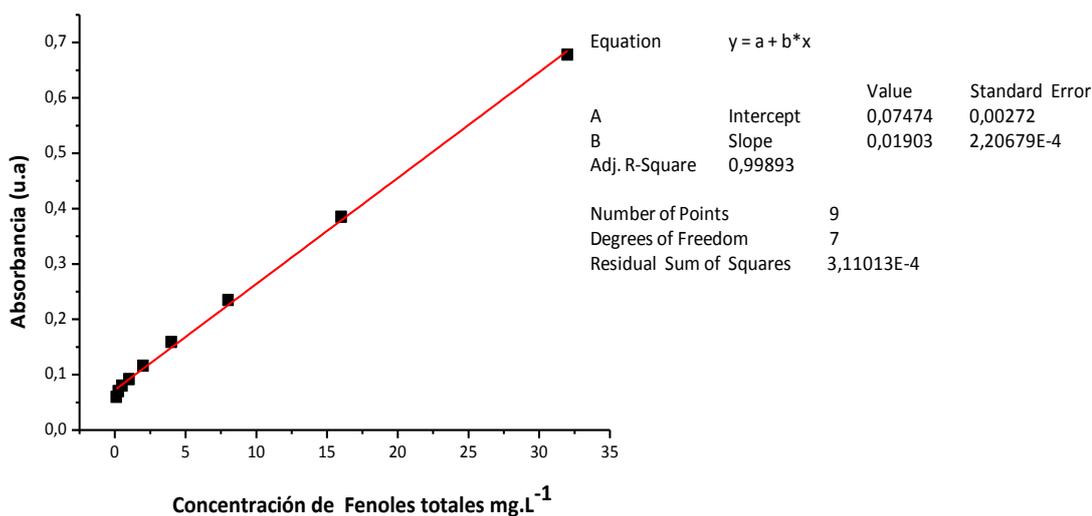
Una vez fijados los parámetros del sistema FIA en los valores óptimos anteriormente encontrados, se realizó la curva de calibrado. Para ello se prepararon disoluciones muestra de diferente concentración: 0,25 0,50; 1,00; 2,00; 4,00; 8,00; 16,00 y 32,00  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fenol y, a partir de las mismas, se realizó la curva de calibrado, cuyas absorbancias, medidas a una longitud de onda  $\lambda = 510 \text{ nm}$ , se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4. Absorbancias obtenidas para las disoluciones de calibrado de fenol.**

Concentración Fenol ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Absorbancia (u. a.)
0,10	0,0600 $\pm$ 0,0006
0,25	0,0700 $\pm$ 0,0006
0,50	0,078 $\pm$ 0,0006
1,00	0,092 $\pm$ 0,0000
2,00	0,116 $\pm$ 0,0006
4,00	0,159 $\pm$ 0,0006
8,00	0,235 $\pm$ 0,0006
16,00	0,385 $\pm$ 0,0006
32,00	0,678 $\pm$ 0,0006

La representación correspondiente a los picos obtenidos, recta de calibrado y regresión lineal, se encuentran detallados en la figura 38 y tabla 5.

**Tabla 5. Regresión Lineal para Fenoles totales**



**Figura 38. Curva de calibrado para fenoles totales.**

El registro obtenido al realizar la curva de calibrado se presenta en el Anexo A.2

A partir de esta regresión se obtuvo el siguiente modelo matemático

$$y = (0,07474 \pm 0,00272) + (0,01903 \pm 0,00020) x$$

Al aplicar el método para la determinación de fenoles, con los parámetros establecidos de acuerdo a las condiciones óptimas definidas, el intervalo de linealidad resulta en el rango de 0,08 mg.L<sup>-1</sup> a 35 mg.L<sup>-1</sup>.

Para calcular el límite de detección se tuvo en cuenta lo indicado por Miller y Miller (Miller, J. y Miller, J., 2002) quienes a partir de los valores obtenidos del análisis por regresión lineal, aplican la siguiente ecuación:

$$y - y_B = 3 s_B \quad (A)$$

Donde  $y_B$  se lo estima a partir de la ordenada al origen A y a  $s_B$  se lo obtiene a partir del valor de  $s_{x/y} = SD$  = desviación estándar de la recta de ajuste.

Se aplica la ecuación A, y se determina el valor de  $y$ .

Una vez obtenido  $y$ , se despeja de la ecuación de la recta  $y = a + bx$  el valor de  $x$ , la cual nos proporciona el límite de detección (LD).

El resultado obtenido en este caso es:

$$LD = 0.0490 \pm 0,0003 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fenol}$$

### 3.5.2. Precisión y reproducibilidad

Con las condiciones óptimas previamente establecidas, y el modelo matemático encontrado, se realizó el cálculo de precisión y reproducibilidad del método propuesto para la determinación de fenoles totales.

Así se tuvo en cuenta que para realizar el cálculo de precisión se debió inyectar 10 veces la misma disolución de muestra de concentración  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de fenol. A partir de esta información se calculó:

Media aritmética = 0,092 (u. a.) y 1,00.( $\text{mg.L}^{-1}$  Fenol)

Desviación estándar = 0,00075 (u. a.) y 0,036 ( $\text{mg.L}^{-1}$  Fenol)

% SD = Precisión porcentual 0,81

Para el cálculo de la reproducibilidad se prepararon 10 disoluciones diferentes de concentración  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  Fenol. A partir de estos datos se calculó:

$$\text{Media aritmética} = 0,093 \text{ (u. a.) y } 1,06 \text{ (mg.L}^{-1} \text{ Fenol)}$$

$$\text{SD} = s = 0,00117 \text{ (u. a.) y } 0,073 \text{ (mg.L}^{-1} \text{ Fenol)}$$

$$\% \text{ de reproducibilidad} = 1,26$$

### 3.6. VALIDACIÓN DEL MÉTODO

El método FIA para la determinación de fenoles, una vez optimizado, se validó determinando los fenoles totales en las aguas del CSM. Los resultados se compararon con los obtenidos con un método estándar colorimétrico de la reacción con 4-aminoantipirina y ferricianuro de potasio potasio. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Validación del método.

Muestra	Fenol método Estándar ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	RSD (%)	Fenol método FIA propuesto ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	RSD (%)
1	$0,82 \pm 0,02$	2,19	$0,88 \pm 0,01$	1,14
2	$1,07 \pm 0,02$	2,16	$1,09 \pm 0,01$	0,92
3	$1,68 \pm 0,02$	1,43	$1,64 \pm 0,01$	0,61
4	$1,04 \pm 0,02$	1,92	$1,02 \pm 0,01$	0,98
5	$0,93 \pm 0,02$	2,15	$0,93 \pm 0,01$	1,07

### 3.7. DETERMINACIÓN DE FT EN EL CSM EN EL PERIODO ESTUDIADO

La Ley N° 42.051 de desechos peligrosos *DR 831/93* para agua superficial de uso recreativo, en su tabla 7, Anexo II, fija el nivel máximo de fenoles totales la cantidad de  $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ , mientras que la *FDA* indica que la concentración de fenol para consumo humano no debe superar los  $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ .

En la figura 39 se representan los valores de fenoles totales correspondientes a los tres periodos estudiados: periodo I, periodo II y periodo III: a, b y c, respectivamente y las medias calculadas para cada muestra.

En el periodo I se observa un rango de  $0,107 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,500 \text{ mg.L}^{-1}$ , mientras que en el segundo y tercero es de  $0,137 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,677 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $0,015 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,383 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Los valores más elevados corresponden a los meses de abril de 2015, 2016, 2017 y enero de 2017, donde la temperatura ambiente es inferior a los otros meses estudiados, y como consecuencia podría existir una menor evaporación de FT, lo que estaría reflejado en el incremento de su concentración en las aguas del CSM.

Por otro lado, durante el mes de enero del periodo III, se observan valores más elevados de FT, con respecto al periodo I y II. Situación que indicaría el deterioro en la calidad del agua del CSM durante ese mes, que se ve reflejado también por el elevado contenido de MO y nitritos.

La concentración de FT en los tres periodos estudiados supera ampliamente el nivel máximo permitido de  $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ . Teniendo en cuenta que el

CSM no presenta fuentes de origen antropogénicos de FT, su presencia se debería principalmente a la descomposición de la materia orgánica.

Las medias calculadas para cada muestra presentan un comportamiento similar en los tres periodos, con un leve incremento de sus valores en M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub> y M<sub>6</sub>, que corresponden a las zonas más pobladas.

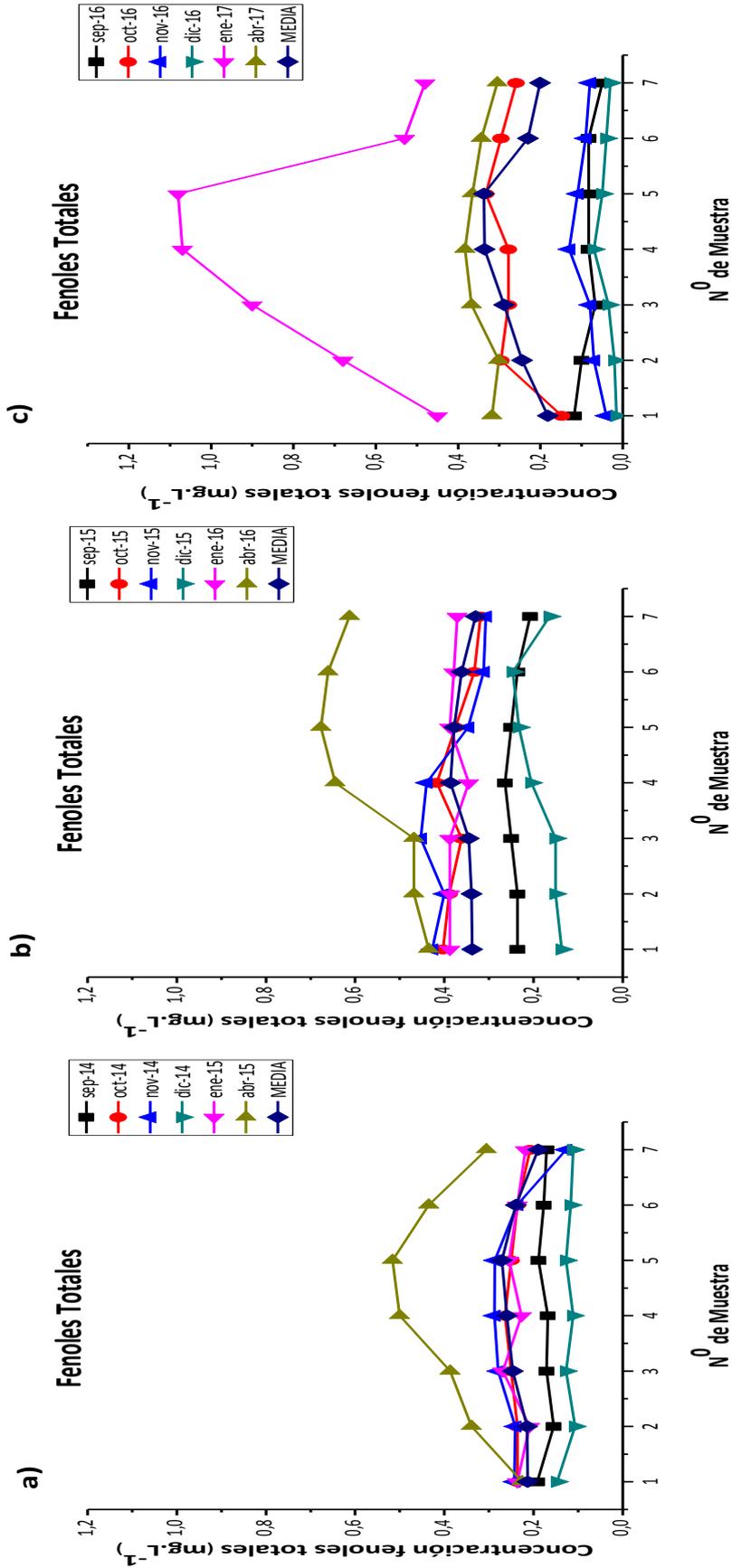


Figura 39. Valores de FT vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y la media calculada para cada muestra.

Con objeto de completar el estudio de FT, se llevó a cabo un estudio más exhaustivo de la determinación de estos compuestos en 5 puntos de muestreo en el agua del Canal de San Martín realizadas durante dos años. Se tomaron muestras en verano, otoño y primavera (diciembre 2013; febrero 2014; abril 2014 y septiembre 2014), y se realizaron los análisis de 10 muestras de cada punto de muestreo en cada mes.

Los resultados de todos los análisis físico-químico se presenta en el Anexo A.3.

Los resultados obtenidos fueron publicados en la revista *Environmental Pollution* en 2018, con el título “Evaluation of total phenol pollution in water of San Martin Canal from Santiago del Estero, Argentina”. (***Environmental Pollution* 236 (2018) 265-272**). Se trata de una revista situada en el Q1 con un índice de impacto de 5,552.



# Evaluation of total phenol pollution in water of San Martin Canal from Santiago del Estero, Argentina<sup>☆</sup>

C.A. Acosta<sup>a</sup>, C.E. López Pasquali<sup>a</sup>, G. Paniagua<sup>b</sup>, R.M. Garcinuño<sup>b,\*</sup>,  
P. Fernández Hernando<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Química Analítica, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Santiago del Estero, Argentina

<sup>b</sup> Departamento de Ciencias Analíticas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 27 July 2017

Received in revised form

11 January 2018

Accepted 17 January 2018

### Keywords:

San Martin Canal pollution

Phenols

Flow injection analysis

Human health risks

Spectrophotometry

## ABSTRACT

Santiago del Estero is a province located in northwestern Argentina. The Dulce River is used for irrigation through a vast network of channels and ditches, including the San Martin Canal (SMC), which crosses the capital city of Santiago del Estero. This canal's water is used for drinking, as well as recreational use for the general population. However, this river has been seriously polluted for several decades.

The present study focuses on the identification and the quantification of the water pollution levels of total phenols in the SMC according to the seasonal periods. Water samples from various areas of the canal in different months of the year, extending from December to September, were collected for analysis. Additionally, the concentration of total dissolved solids (TDS), chlorides, sulphates, nitrites and organic matter, as well as water hardness and alkalinity, were analysed in order to conduct a more complete study of the contamination of this area. The results showed a worrying total phenol concentration that exceeded the limit set by Argentine legislation for drinking water, as well as water for recreational use (5 µg/L). The total phenol (TP) concentration was directly determined by a molecular absorption spectroscopy method based on a new flow injection analysis system (FIA). Under the selected experimental conditions, the detection and quantification limits were 0.0490 and 0.1633 µg/mL, respectively. The developed method provides a number of improvements related to the speed of analysis, the restricted consumption of the reagents and sample volumes and the unnecessary sample treatment that contribute to environmentally friendly analytical chemistry. The results showed that TP make a significant contribution in the SMC pollution, especially during the months of April ( $400 \pm 110$  µg/L) and September ( $240 \pm 20$  µg/L). A high sulphate concentration that was higher than the limit allowed by the legislation was also found.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The Dulce River, the most important river in the Argentine province of Santiago del Estero, begins in the Tucumán Province. Derivation channels and ditches, including the San Martin Canal (SMC), have been constructed to enable integral and permanent use of the waters of the Rio Dulce, to overcome the limitations of seasonal irrigation and the salinization of the soils and to add thousands of hectares to the agriculturally productive area of the

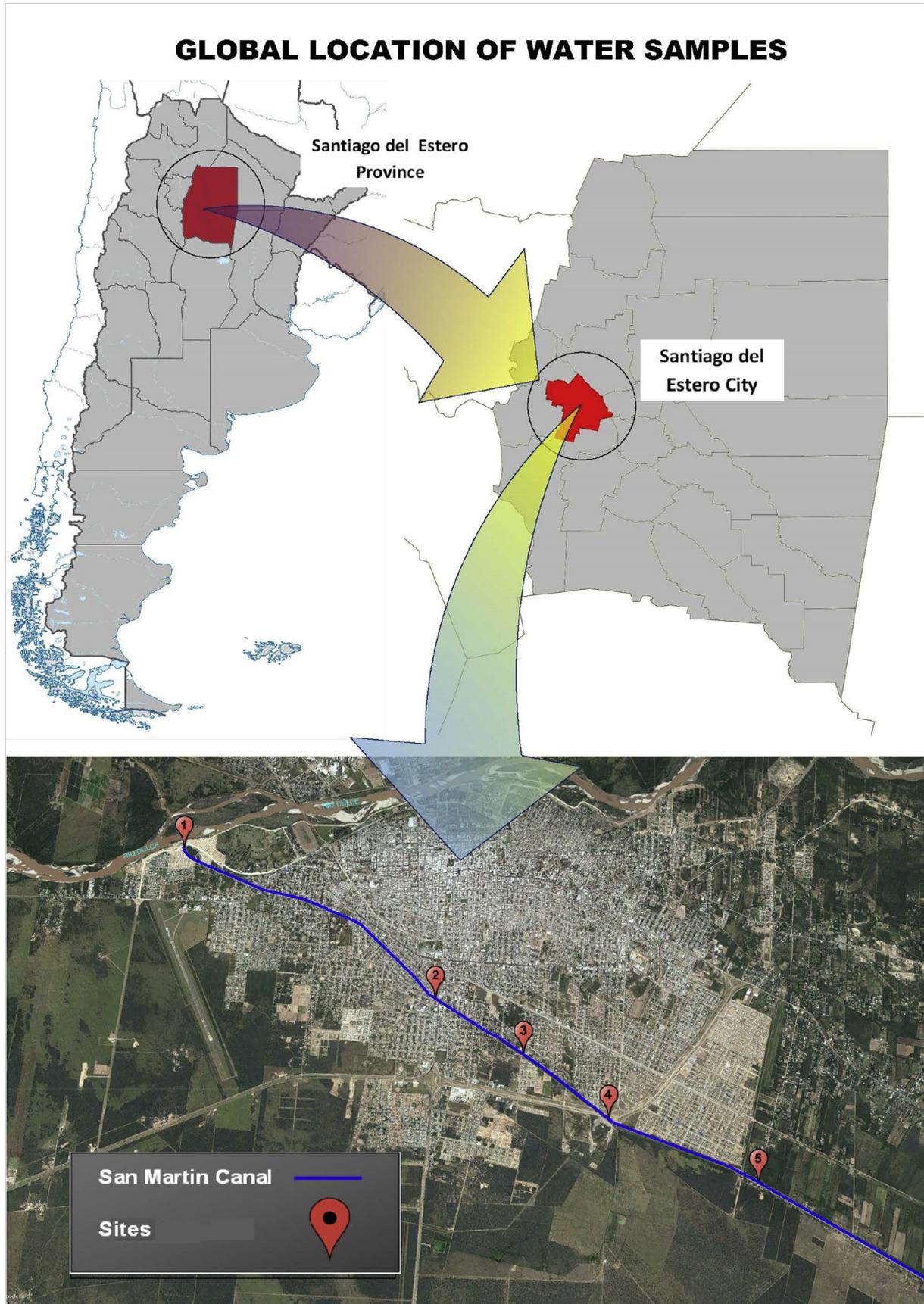
province. The SMC crosses the city of Santiago del Estero (capital of the province of Santiago del Estero) from north to south, passing through the urban agglomerate that forms the city of Santiago del Estero. Consequently, the canal receives a high wastewater load from these densely populated zones that affects the water quality and could be associated with a wide range of diseases affecting the inhabitants of the surrounding areas.

The San Martin Canal passes through urbanized areas and is widely used for consumption. In certain cases, in hot weather, the water of the SMC is also used for recreational activities. To the best of our knowledge, there have been no studies that provide data and information related to the quality and usability of the water of the canal. There are no warnings for the residents regarding the use of this water, particularly for children who use the canal water for swimming.

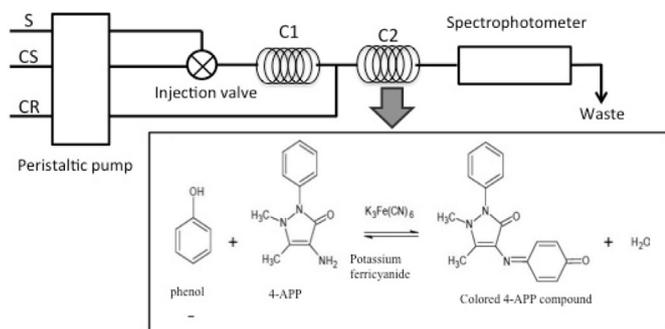
<sup>☆</sup> This paper has been recommended for acceptance by Dr. Harmon Sarah Michele.

\* Corresponding author. C/ Senda del Rey n° 9, 28040 Madrid, Spain.

E-mail address: [rmgarcinuno@ccia.uned.es](mailto:rmgarcinuno@ccia.uned.es) (R.M. Garcinuño).

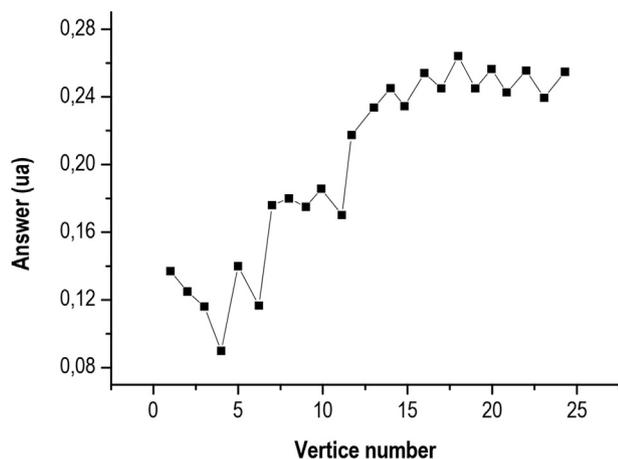


**Fig. 1.** Geographic location of San Martin Canal in the city of Santiago del Estero belonging to the Santiago del Estero Province (Argentine). Geographic distribution of water sites in the San Martin Canal.



**Fig. 2.** Flow injection system scheme for total phenols analysis. S: sample, CS: carrier solution, CR: colourimetric reagent (4-aminoantipyrine in water), C1 and C2: first and second reactors.

Growing attention has been directed at organic compounds, such as total phenols, which were detected in the San Martín Canal due to their different toxicity levels and cause a rather offensive taste and odours. Generally, these types of compounds are present in the atmosphere and usually come from natural sources as a result of the decomposition of organic matter (4 per cent of the total phenols) or anthropogenic activity (96 per cent of the total phenols) (Cooper, 1996; Campos, 2009). Total phenols are released by a large number of industries, such as oil refining, petrochemicals, plastic and paper manufacturing, and steel industries, and due to the use of insecticides containing toxic nitrophenols in agriculture



**Fig. 3.** Response improvement as a function of the vertex number for phenol during Simplex search.

**Table 1**  
Optimum conditions for the proposed FIA system.

Variable		Optimum value
Carrier solution (CS) (g/L)	Potassium ferrocyanide	6
	Potassium sodium tartrate	175
	Ammonium chloride	20
	Ammonia	10
Colourimetric reagent (CR) (g/L)	4-aminoantipyrine	17.5
Flow rate (mL/min)	Sample (S)	1.60
	Carrier solution (CS)	1.20
	Colourimetric reagent (CR)	0.32
	Injection volume ( $\mu$ L)	
Reaction coil length (m)	Reaction coil with CS (C1)	0.8
	Reaction coil with RS (C2)	0.3

(Christophersen and Catdwell, 1996). Phenols occur frequently in a wide range of natural waters and industrial wastes and their analysis and control is of prime importance owing to their persistence, toxicity and bioconcentration capacity not only in water but also in soil, food, and terrestrial and marine animals (Steinberg, 1988; Liu et al., 2012). Most of the phenols released into the environment go into water (73.3 per cent of the total phenols of anthropogenic origin), 26.3 per cent remain in the air and approximately 0.4 per cent stay in the soil and aquatic sediments (Christophersen and Catdwell, 1996).

Various health organizations, such as the International Agency for Research on Cancer (IARC), Environmental Protection Agency (EPA) and Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 2008) have indicated that phenol carcinogenicity in humans cannot be classified to date (Depetris et al., 2015). However, it has been clearly demonstrated that these compounds show quick absorption by inhalation, skin contact and by ingestion and their vapours may be corrosive on contact with eyes, skin and respiratory tract, as well as affecting the digestive system. The EPA established the maximum phenol concentration level of 0.006  $\mu$ g/L over a period of up to 10 days, which does not cause adverse effects or 0.002  $\mu$ g/L for lifetime exposure (ATSDR, 2008). The Argentine environmental legislation concerning the total phenols (TP) concentration is more restrictive. The Ministry of Environment Sustainable Development of the Nation, by the Regulatory Decree 831/93 of Law 24051 (DR 831/93, 1993), established 1.0  $\mu$ g/L as the TP guiding level in fresh surface waters for the protection of aquatic life and 5.0  $\mu$ g/L in water for recreational use. Owing to the above-mentioned legislation that regulates the maximum TP level permissible in water, methods that enable strict control of the TP concentration are necessary. For these reasons, legislation has been enacted nationally and internationally to control the maximum TP levels permissible in water.

There have been several published reports regarding the methods for the determination of TP content in water. However, most of the reported methods have high detection limits, and require high sample volumes and sample processing (Eisapour

**Table 2**

Results obtained for the total phenol determination of five samples by the standard method and the proposed FIA method.

Site	Phenol standard method ( $\mu$ g/mL)	RSD (%)	Phenol proposed FIA method ( $\mu$ g/mL)	RSD (%)
1	0.82 $\pm$ 0.02	2.19	0.88 $\pm$ 0.01	1.14
2	1.07 $\pm$ 0.02	2.16	1.09 $\pm$ 0.01	0.92
3	1.68 $\pm$ 0.02	1.43	1.64 $\pm$ 0.01	0.61
4	1.04 $\pm$ 0.02	1.92	1.02 $\pm$ 0.01	0.98
5	0.93 $\pm$ 0.02	2.15	0.93 $\pm$ 0.01	1.07

**Table 3**  
Means and standard deviation values for physical and chemical parameters analysed in the SMC water samples for five sites in the different seasonal periods studied.

Parameters	Site 1 <sup>a</sup>				Site 2 <sup>a</sup>			
	Dec	Feb	Apr	Sept	Dec	Feb	Apr	Sept
Room Temp (°C)	35.0 ± 0.5	42.0 ± 0.5	27.0 ± 0.5	28.0 ± 0.5	36.8 ± 0.5	35.5 ± 0.5	28.0 ± 0.5	29.0 ± 0.5
Water Temp (°C)	30.0 ± 0.5	32.0 ± 0.5	21.0 ± 0.5	23.0 ± 0.5	43 ± 0.5	26.5 ± 0.5	22.0 ± 0.5	23.0 ± 0.5
pH	8.38 ± 0.01	7.92 ± 0.01	7.64 ± 0.01	7.71 ± 0.01	8.50 ± 0.01	7.90 ± 0.01	7.54 ± 0.01	7.80 ± 0.01
TDS (µg/mL)	333.5 ± 10.4	221.5 ± 12.7	232.0 ± 11.0	270.5 ± 11.9	322.0 ± 12.4	221.5 ± 12.7	226.5 ± 14.3	265.0 ± 14.1
chlorides (µg/mL)	59.00 ± 3.80	59.64 ± 4.20	55.38 ± 3.20	46.15 ± 2.90	57.5 ± 3.70	59.64 ± 3.30	53.96 ± 4.8	43.15 ± 2.90
Hardness (µg/mL)	180 ± 15	125 ± 11	115 ± 10	140 ± 13	160 ± 13	100 ± 10	115 ± 11	110 ± 10
Alkalinity (µg/mL)	360 ± 15	360 ± 13	220 ± 12	280 ± 13	400 ± 16	360 ± 13	220 ± 11	320 ± 12
Sulphates (µg/mL)	134.4 ± 9.5	158.4 ± 10.8	165.6 ± 12.1	172.8 ± 12.5	124.8 ± 9.2	168 ± 13.4	206.4 ± 14.8	168.0 ± 14.0
Nitrites (µg/mL)	0.070 ± 0.005	0.110 ± 0.007	0.040 ± 0.003	0.020 ± 0.003	0.050 ± 0.004	0.170 ± 0.009	0.060 ± 0.005	0.020 ± 0.004
OM (µg/mL)	5.26 ± 0.08	4.40 ± 0.06	5.36 ± 0.05	3.92 ± 0.04	5.18 ± 0.07	5.28 ± 0.07	6.08 ± 0.08	3.80 ± 0.05
TP (µg/mL)	0.160 ± 0.002	ND <sup>b</sup>	0.230 ± 0.003	0.240 ± 0.004	0.210 ± 0.003	0.130 ± 0.001	0.500 ± 0.007	0.260 ± 0.003

<sup>a</sup> Average of 10 samples of each month ± standard deviation.

<sup>b</sup> ND: Not Detected.

et al., 2012; Lavilla et al., 2012; Sousa and Trancoso, 2009). Dollato et al. have developed an online method using a low sample volume, but this method exhibits a high limit of detection (LOD) (Dolatto et al., 2012). To date, there has been no continuous monitoring of the possible contamination of the water of the canal by TP compounds, nor is it known how this pollution can vary according to the seasons.

The aim of this work is to identify and determine the patterns of water pollution due to TP in different areas of the San Martin Canal and for different seasonal periods, which can affect the human health of a significant population group in the city of Santiago del Estero such that the relevant authorities can take protective measures against the pollution according to the established law. In this study, the determination of nitrites was carried out by a simple spectrophotometric method, previously developed by our research group (López Pasquali et al., 2007). Physical and chemical parameters were determined by established reference methods. In addition, to address the most important problem related to phenols contamination, we proposed a new, simple and environmentally friendly spectrophotometric method based on a flow injection analysis system for the determination of total phenols (TP) in the water samples of the San Martin Canal. The developed method does not need prior sample treatment, is faster than the method reported in the literature, and consumes less sample volume than other standard methods. This method is a low-cost approach and could be used in environmental laboratories that cannot use expensive instrumentation.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample collection

To evaluate the potential pollution of the San Martin Canal (SMC), this study analysed a total of 200 real water samples from this canal along the complete route of the river through the City Santiago del Estero (Fig. 1). Water was sampled at 5 points of interest located in various sites along the San Martin Canal, with 10 samples being taken at each point to be analysed. The samples collected at point 1 are obtained from the origin of the San Martin Canal from the Rio Dulce. Samples of points 2, 3 and 4 correspond to the more urbanized areas in the centre of the city, while the samples of point 5 were taken at the end of the San Martin Canal in the area with a lower population density in the capital. In addition, the sampling was performed during different seasons such as summer, autumn and spring. The samples were analysed within 24–48 h of collection.

The collection of the samples at the five points was carried out

following the Standard UNE-EN 25667-2 (Norma UNE-EN 25667-2, 1995). In this study, topaz glass bottles, previously washed and dried at 60 °C in an oven, were used as total phenols containers. Plastic bottles were also employed as containers to store the samples and to analyse other parameters.

### 2.2. Chemicals

All chemicals used in this work were analytical grade and were supplied by Biopack (Buenos Aires, Argentina. Powered by Clarity S.A). The solutions were prepared using ultra-pure deionized water obtained using a GT Lab water purification system (Rosario, Argentina), which resulted in the water resistivity of at least 18 MΩ/cm.

For TP analysis, the stock standard solution of phenol at 1000 µg/mL was prepared by dissolving the adequate amount of phenol in water and storing at 4 °C until use. To prepare the calibration curve, working standard solutions at adequate concentration in the range between 0.10 and 32 µg/mL were prepared daily by appropriate dilution of the mentioned solution with deionized water.

Carrier solution (CS) was prepared by mixing 1.0 g potassium ferricyanide, 20 g of potassium sodium tartrate tetrahydrate, 3.4 g ammonium chloride and 2.05 g ammonium hydroxide in a volume of 100 mL of water, and adjusting the pH to 10. A colourimetric reagent solution (CR) of 4-aminoantipyrine (4-AAP) at 2% (w/v) was prepared adding 0.5 g to 25 mL water.

### 2.3. Analytical procedures

#### 2.3.1. Flow injection system

A schematic diagram of the flow injection system (FIA) used for on-line total phenols determination is shown in Fig. 2. The phenolic compounds can react with 4-aminoantipyrine (4-AAP) at basic pH in the presence of potassium ferricyanide, giving rise to the formation in several seconds of a coloured antipyrin compound (Fig. 2), which can be determined by spectrophotometry at 510 nm. The procedure was as follows: a Gibson Minipuls 3 peristaltic pump was used to drive all solutions through the system to the detector. The sample solution (S) was injected from a Rheodyne 5020 injection valve (six-way) into the carrier solution (CS) and mixed in the first reaction coil (C1). The colourimetric reagent (CR) was pumped from a different pump channel and mixed with the sample in the second reaction coil (C2). Next, the developed colour was measured in the flow cell in the spectrophotometer Spectrum SP 2000 UV. Teflon pieces and tubing (0.8 mm i.d) were used as connectors.

Site 3 <sup>a</sup>				Site 4 <sup>a</sup>				Site 5 <sup>a</sup>			
Dec	Feb	Apr	Sept	Dec	Feb	Apr	Sept	Dec	Feb	Apr	Sept
45.0 ± 0.5	36.0 ± 0.5	28.0 ± 0.5	29.0 ± 0.5	35.0 ± 0.5	36.0 ± 0.5	28.0 ± 0.5	29.0 ± 0.5	35.0 ± 0.5	36.0 ± 0.5	28.0 ± 0.5	29.0 ± 0.5
35.5 ± 0.5	26.0 ± 0.5	22.0 ± 0.5	24.0 ± 0.5	45.0 ± 0.5	27.0 ± 0.5	22.0 ± 0.5	24.0 ± 0.5	45.5 ± 0.5	27.0 ± 0.5	22.0 ± 0.5	24.0 ± 0.5
8.50 ± 0.01	8.10 ± 0.01	7.51 ± 0.01	7.73 ± 0.01	8.24 ± 0.01	7.80 ± 0.01	7.58 ± 0.01	7.78 ± 0.01	8.38 ± 0.01	7.80 ± 0.01	7.55 ± 0.01	7.82 ± 0.01
296.0 ± 15.0	213.5 ± 11.8	229.0 ± 13.9	268.0 ± 16.6	341.5 ± 22.8	219.5 ± 13.2	228.0 ± 12.9	265.5 ± 17.1	319.0 ± 15.0	217.0 ± 13.6	224.0 ± 14.4	270.0 ± 20.3
58.2 ± 3.70	59.64 ± 3.60	53.96 ± 3.10	47.57 ± 2.10	58.2 ± 4.00	58.22 ± 4.30	55.38 ± 3.70	45.44 ± 2.20	58.2 ± 4.10	58.2 ± 4.30	56.8 ± 3.70	46.86 ± 2.80
160 ± 14	100 ± 11	100 ± 10	130 ± 12	160 ± 14	100 ± 11	120 ± 11	130 ± 12	160 ± 14	100 ± 10	120 ± 12	120 ± 12
400 ± 14	360 ± 13	240 ± 11	320 ± 13	360 ± 14	360 ± 15	240 ± 12	280 ± 14	320 ± 13	300 ± 15	240 ± 14	280 ± 13
120.0 ± 9.1	168.0 ± 13.7	216.0 ± 14.0	153.6 ± 12.2	129.6 ± 10.1	165.6 ± 12.8	168.0 ± 13.5	163.2 ± 11.9	134.4 ± 10.4	163.2 ± 11.5	160.8 ± 9.8	139.0 ± 9.5
0.050 ± 0.004	0.160 ± 0.006	0.050 ± 0.005	0.020 ± 0.003	0.040 ± 0.003	0.160 ± 0.006	0.060 ± 0.005	0.060 ± 0.004	0.040 ± 0.003	0.040 ± 0.002	0.060 ± 0.006	0.090 ± 0.008
5.76 ± 0.08	4.96 ± 0.06	5.76 ± 0.07	3.64 ± 0.04	4.78 ± 0.06	4.88 ± 0.07	5.68 ± 0.08	3.92 ± 0.05	3.61 ± 0.07	3.61 ± 0.06	5.52 ± 0.08	4.00 ± 0.06
0.280 ± 0.005	0.060 ± 0.001	0.560 ± 0.007	0.250 ± 0.004	0.210 ± 0.003	ND <sup>b</sup>	0.440 ± 0.005	0.240 ± 0.004	0.170 ± 0.001	ND <sup>b</sup>	0.310 ± 0.003	0.210 ± 0.003

### 2.3.2. Total phenol determination

All collected samples were filtered prior to the analysis. A volume of 240 µL of different samples (S) was injected into the carrier solution (CS) at the flow rate of 1.20 mL/min, and the colourimetric reagent (CR) was pumped at the rate of 0.32 mL/min. After the reaction in both coils, the coloured complex passed to the flow cell for the measurements of the spectrophotometric signal at 510 nm. The sample concentration was extrapolated from the calibration graph (0.1–32 µg/mL of phenol) using the same procedure. To avoid the biochemical oxidation of phenolic compounds, the samples were analysed within 4 h of collection.

### 2.3.3. Other parameter determination

Different possible pollutants that could affect the water quality characteristics of the San Martin Canal such as total dissolved solids (TDS), chlorides, sulphates, alkalinity and hardness were analysed by standard methods (APHA, AWWA, WEF, 2012).

The pH measurements were performed using a magnetic stirrer model 78 HW-1 and an OAKTON Ion 510 series pH metre. A Franklin thermometer (Industrial Argentine) was used for room and water temperature measurements.

The determination of nitrites was carried out by a spectrophotometric flow injection analysis method (López Pasquali et al., 2007). The organic matter content of the water samples was analysed by the permanganate oxidation process (Panreac Quimica, 2000), which is eco-friendly and has gained importance in green chemistry.

### 2.4. Validation method

The proposed method was validated for the detection and quantification limits, linearity and precision under the optimum conditions for spiking water samples. The calibration curve was plotted in the range of 0.1–32 µg/mL using the data in triplicate. The detection and quantification limits were calculated by the UPAC method. Precision was estimated from the relative standards of five successive injections of the samples containing phenols at three different concentrations. The developed FIA method was also validated by the comparison with the standard manual method (APHA, AWWA, WEF, 2012). For this purpose, the *t*-test was applied.

### 2.5. Data analysis

The optimizations of the physical and chemical parameters of the FIA system were carried out by the univariate statistical method (Reis et al., 1994) and the variable-size Simplex method (Nelder and Mead, 1965). For these optimizations, all measurements were performed in triplicate.

All analytical determinations of the study (e.g., TP, OM, TDS, chlorides, sulphates, and nitrates) were performed by taking 10 canal water samples at each sampling point and in different seasons of the year.

All analyses were performed on the day of the sampling and within 4 h of samples collection.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Optimization method for total phenol determination

To identify the best conditions to for the determination of the TP contamination by the proposed FIA method, the physical and chemical parameters affecting the operation procedure were optimized. The influence of the differences in the concentrations of the components of the carrier solution was studied. The composition of the carrier solution was optimized by varying the amounts of ferricyanide (5–10 g), potassium sodium tartrate tetrahydrate (50–200 g/L) and ammonium chloride and ammonium hydroxide (5–15 g/L). The maximum analytical signal is reached for 6 g/L of potassium ferricyanide, 175 g/L of potassium sodium tartrate tetrahydrate, 20 g/L of ammonium chloride and 10 g/L ammonium hydroxide. The effect of the colourimetric reagent (4-AAP) concentration was evaluated by varying the concentration of 4-AAP from 5 to 20 g/L. The obtained results indicate that the highest analytical response was observed for 4-AAP at the concentration of 17.5 g/L.

Physical variables, such as the flow rate of each reactant in the flow system, were optimized by the univariate method in the range from 0.5 to 3 mL/min. As a compromise between the measurement time and sensitivity, the flow rates of 1.60, 1.20 and 0.32 mL/min were chosen for the water sample (S), carrier solution (CS) and colourimetric reagent (CR), respectively. Other physical parameters such as the sample injection volume and lengths of the reaction coils 1 (volume 402 µL) and 2 (volume 151 µL) were optimized using the variable-size simplex method at  $\lambda = 510$  nm when a phenol solution of 1.0 µg/mL was injected. Fig. 3 represents the response values plotted against each vertex obtained by applying the Simplex method. Initially, the response values were low and fluctuated considerably until a much lower variation was achieved with higher values allowing the optimum conditions to be defined. The optimal response was obtained for vertices 16 and 20, the coordinates of which correspond to the injection volume of 240 µL, and the lengths of reaction coils 1 and 2 of 0.80 and 0.30 m, respectively. Table 1 presents the optimum values found for the proposed FIA system. Under the optimized conditions, the sampling speed of 70 samples per hour was obtained.

### 3.2. Validation method

The analytical performance of the system was evaluated in terms of the detection and quantification limits, linear range and precision. To establish the linearity range of the proposed method, the calibration curve between 0.1 and 32  $\mu\text{g}/\text{mL}$  was evaluated, obtaining the linearity range of 0.08–35  $\mu\text{g}/\text{mL}$  with the limit of detection (LOD) of 0.049  $\mu\text{g}/\text{mL}$  and the limit of quantification (LOQ) of 0.163  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Precision was calculated at three different concentrations (0.5, 15 and 30  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) in terms of the relative standard deviation values, and the obtained values were in the range of 0.81%–1.26%. To calculate the limit of detection, the Miller equation: Limit of detection =  $y_B + 3S_B$  (Miller and Miller, 2000) was used based on the values obtained from the linear regression analysis, calculated as recommended by the IUPAC (LOD =  $3S_B/m$ , where  $m$  is the slope of the calibration graph).

The influence of different interfering substances (NaCl,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ , Fe (total),  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ) was studied by adding variable amounts of these compounds to the solutions with phenol concentration of 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . No analytical signal variation was observed using NaCl 4000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\text{NO}_3^-$  720  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\text{NO}_2^-$  1.60  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  1600  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , Fe 4.80  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  1.60  $\mu\text{g}/\text{mL}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  8  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , as maximum concentrations. These results indicate that there is no interference of these substances when determining the TP content by the proposed method at the TP concentration of 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

To validate the results obtained by the proposed FIA method, five SMC samples were simultaneously analysed by the standard manual method (APHA, AWWA, WEF, 2012). The  $t$ -test was applied, obtaining experimental values lower than the critical value. As shown in Table 2, no significant differences between the standard method and the proposed FIA method were found working at the significance level of approximately 50% ( $p = .49$ ), indicating the validity of the method for the determination of the TP content in the water samples from the SMC.

### 3.3. Total phenol and pollutant content in waters of SMC

The optimized and validated FIA method was used to determine the total phenols in the water of SMC. In addition, different physical and chemical parameters such as pH, temperature, alkalinity, hardness, organic matter content (OM), total dissolved solids (TDS), chloride, nitrates and sulphates in channel waters were also determined. Table 3 presents the values for all physical and chemical parameters obtained using ten samples at the five sampling points, taken over 4 months in different seasons.

Ambient and water temperatures were consistent with the seasons of the year. According to the alkalinity values found in the samples, the pH remained in the range of 8.50 to 7.51, (Fig. 4). TDS content shows the highest value in December, decreases in February and April, and increases slightly in September. The results of the evaluation of TDS, chloride, sulphate and nitrite contents are shown in Fig. 5. The values obtained for chloride are similar in all samples, with a slight increase during February but are far from the limit allowed by the current legislation in water (350  $\mu\text{g}/\text{mL}$  according to the legislation (C.A.A., 2013)). A similar situation is observed for hardness and alkalinity, where the highest values are found in February.

Sulphates are present in concentrations not exceeding 207  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , below the limit of 400  $\mu\text{g}/\text{mL}$  fixed for water by legislation (C.A.A., 2013). Only in February a contamination with nitrites is observed, which coincides with the high temperatures and the intensive use of the canal for recreation.

All analysed samples showed quite high OM values. The values vary in the 4.0–6.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  range, indicating that the water quality is poor. The presence of the OM could increase the values of TP present in the water as shown in Fig. 6. The amounts of TP and OM are related because total phenols are generated by the degradation of the organic matter and phenolic acids result from the breakdown of humic acids.

The concentrations obtained for TP are plotted in Fig. 6 for each site and month of sampling. The behaviour of the TP content is similar to the behaviour of the OM content for all samples at different months, with the highest values being in April, and the minimum values being in February. This behaviour could be related to the ambient and water temperatures, because in February the temperature is higher, implying a greater evaporation of the phenols present in the water, whereas in April the evaporation would be lower. Likewise, it can be seen that samples 2, 3 and 4 present the highest TP contents, probably owing to their proximity to the areas with higher population density.

All values obtained far exceed the limits of 1 and 5  $\mu\text{g}/\text{L}$  set for TP by Regulatory Decree 831/93 of Law 24051 (DR 831/93, 1993) for fresh surface water and water for recreational use, respectively. This clearly indicates a serious contamination of the waters of the San Martin Canal by phenols.

## 4. Conclusions

A complete study investigated the organic pollution and the seasonal variability of physical and chemical parameters affecting

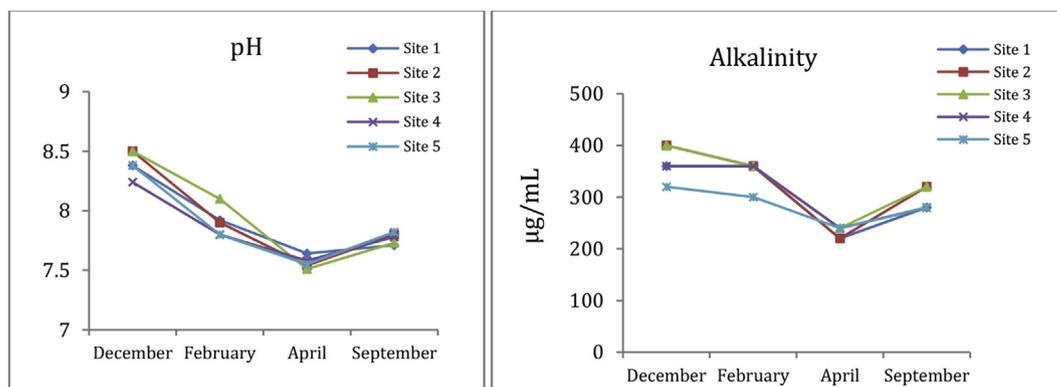


Fig. 4. pH and alkalinity values found in SMC during the entire period studied.

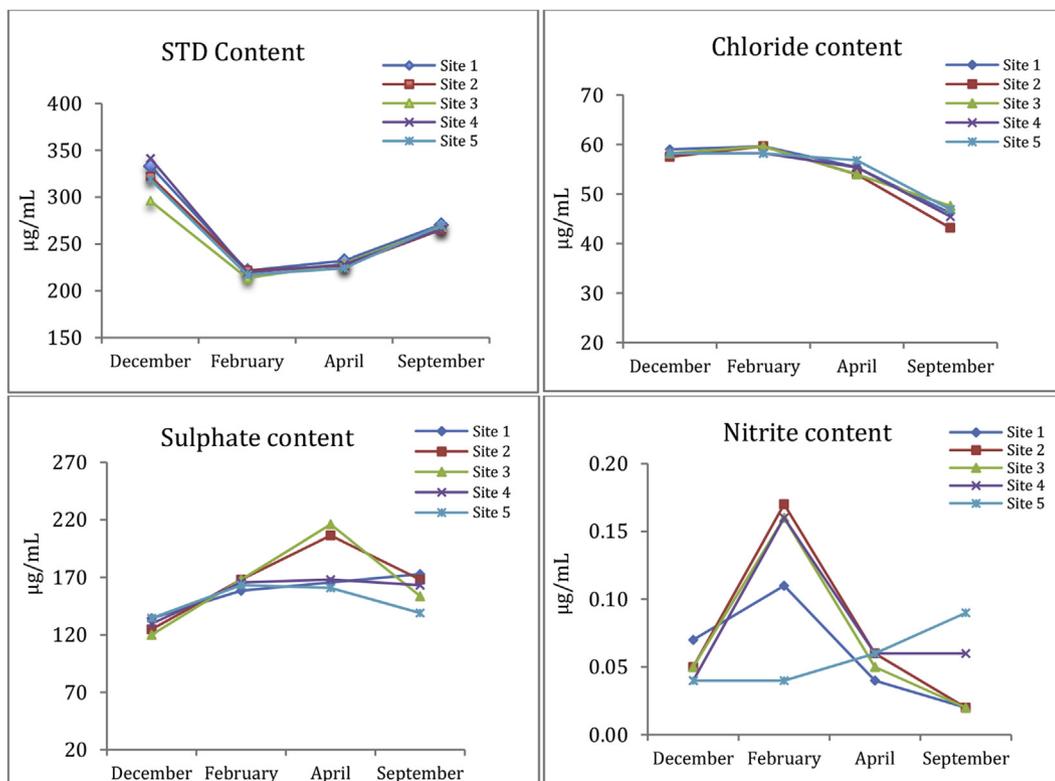


Fig. 5. Total dissolved solids (TDS), chloride, sulphate and nitrite contents measured in water samples of SMC according to the seasonal periods studied.

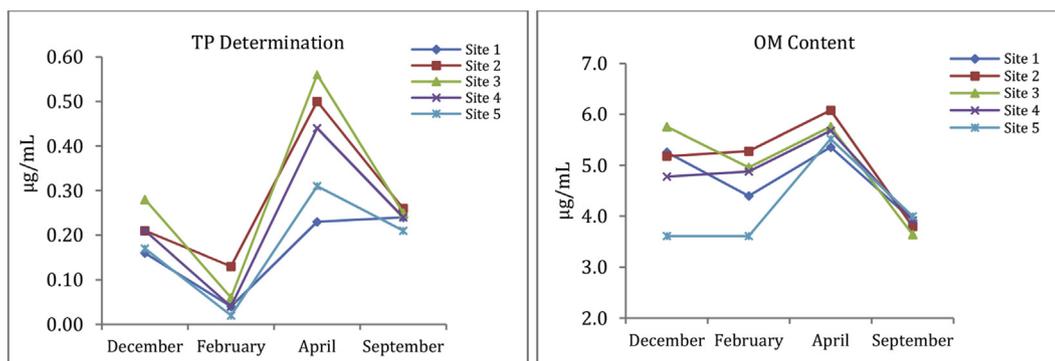


Fig. 6. Total phenol (TP) and organic material (OM) contents measured in water samples of SMC according to the seasonal periods studied.

the different areas of the San Martin Canal. A novel, simple and reliable colourimetric FIA method for the determination of total phenols content in water samples from the San Martin Canal was proposed. This methodology allows the TP monitoring using small-volume samples ( $240 \mu\text{L}$ ) without the interferences by other species that can be present in the water, shows a high sampling frequency (70 samples/hour) and does not require a prior sample extraction stage. The proposed method could be considered a low-cost approach and provides a high-throughput alternative when sophisticated instrumentation is not available.

Based on the obtained results, it can be concluded that certain physical and chemical parameters related to the water quality of the SMC do not comply with the limits allowed by the current legislation for water consumption and recreation.

The presence of organic matter and phenols in canal waters observed in the four periods analysed implies that this water is not appropriate for consumption or recreation. The results showed

average total phenol concentration in water is higher in April and September and in the higher population density areas. We highlight that the Canal contamination due to these compounds exceeded the limit set by the legislation ( $5 \mu\text{g/L TP}$ ) in all cases. The presented results invite particular attention to the organic matter and total phenol content contamination of San Martin Canal water on its way through the city of Santiago del Estero that can negatively impact the surrounding environment and the health of the population, especially the elderly and children who use this water for recreation and swimming. This study also enabled us to establish a conceptual pollution scheme that may facilitate better contamination management by government authorities through the identification of the area and the seasonal period when the risk of canal is maximal, allowing a sampling design or providing attention to water treatment.

The conclusions obtained in this work have led to an important discussion. The discussion has spread all over the country to the

point that the government is aware of the need to take corrective measures for the worrying pollution situation of the Dulce River. In fact, government authorities have urged Tucumán industry to treat their effluents before disposing of them into the rivers.

### Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

### Acknowledgements

This research was supported by Comunidad Autónoma de Madrid (Spain) and European funding from FEDER programme Project S2013/ABI-3028, AVANSECAL.

### References

- APHA, AWWA and WEF, 2012. American Public Health Association, Water Works Association & Water Environment Federation, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22 ND Ed. Washington, DC.
- ATSDR, 2008. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2008. Toxicological Profile for Phenol. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services, Atlanta, GA.
- C.A.A., 2013. Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua Y Agua Gasificada. Available at: [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_XII.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf). (Accessed 1 July 2017).
- Campos, M.S.C., 2009. Compuestos fenólicos y el medio ambiente. Facultad de Agronomía. Centro de Tecnología Enzimática (CETENZ). Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Cuba, pp. 1–27.
- Christophersen, M.J., Catdwell, T.J., 1996. Determination of total phenols in waters and wastewaters using flow injection with electrochemical detection; an alternative to the standard calorimetric procedure. *Anal. Chim. Acta* 323, 39–46.
- Cooper, A.R., 1996. Cooper's Toxic Exposures Desk Reference with CD-ROM. CRC Press.
- Depetris, P., Volkheimer, W., Scafati, L., Melendi, D., 2015. Environmental and climatic proxies for the Cañadón Asfalto and Neuquén basins (Patagonia, Argentina): review of Middle to Upper Jurassic continental and near coastal sequences. *J. Bras. Paleontol* 18, 71–82.
- Dolatto, R.G., Messerschmidt, I., Pereira, B.F., Silveira, C.A., Abate, G., 2012. Determination of phenol and o-cresol in soil extracts by flow injection analysis with spectrophotometric detection. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 970–976.
- DR 831/93, 1993. Decreto Reglamentario 831/93. Ley 24051 sobre régimen de desechos peligrosos. Anexo II Tabla 7. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. Argentina.
- Eisapour, M., Shemirani, F., Majidi, B., Baghdadi, M., 2012. Ultrasound assisted cold-induced aggregation: an improved method for trace determination of volatile phenol. *Microchim. Acta* 177, 349–355.
- Lavilla, I., Gil, S., Costas, M., Bendicho, C., 2012. Dispersive liquid–liquid micro-extraction combined with microvolume spectrophotometry to turn green the 5530 APHA standard method for determining phenols in water and wastewater. *Talanta* 98, 197–202.
- Liu, J., Wang, R., Huang, B., Lin, C., Zhou, J., Pan, X., 2012. Biological effects and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in high-back crucian carp exposed to wastewater treatment plant effluents. *Environ. Pollut.* 162, 325–331.
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2000. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, fourth ed. Prentice Hall, Harlow, England.
- Nelder, J.A., Mead, R., 1965. A simplex method for function minimization. *Comput. J.* 7, 308–313.
- Norma UNE-EN 25667–2, 1995. *Water Quality. Sampling. Part 2: Guidance on Sampling Techniques*. ISO 5667-2:1991.
- Panreac Química, S.A., 2000. *Analíticos en Alimentaria, Métodos Oficiales de Análisis, Aguas de consumo público y Aguas de bebida envasadas*.
- Pasquali, C., Fernández, P., Durand, J.S., 2007. Spectrophotometric simultaneous determination of nitrite, nitrate and ammonium in soils by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta* 600, 177–182.
- Reis, B.F., Giné, M.F., Zagatto, E.A., Lima, J.L.F., Lapa, R.A., 1994. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digest. *Anal. Chim. Acta* 293, 129–138.
- Sousa, A.R., Trancoso, M.A., 2009. Validation of an environmental friendly segmented flow method for the determination of phenol index in waters as alternative to the conventional one. *Talanta* 79, 796–803.
- Steinberg, P.D., 1988. Effects of quantitative and qualitative variation in phenolic compounds on feeding in three species of marine invertebrate herbivores. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 120, 221–237.

## 4. ANALISIS MICROBIOLÓGICO

### 4.1. PARAMETROS MICROBIOLÓGICOS EN EL AGUA

En el mundo hay millones de bacterias y estamos continuamente rodeados de ellas. Las hay patógenas, inocuas y también beneficiosas para nosotros y gracias a su estudio, se han llevado a cabo investigaciones en las cuales se ha descubierto la importancia que poseen en el campo del agua.

Las bacterias tienen en el agua una vía perfecta de transmisión y, por lo tanto, se han utilizado como indicadores ideales de contaminación.

La OMS establece una tolerancia cero de bacterias en el agua.

Las enfermedades relacionadas con la contaminación del agua de consumo tienen una gran repercusión en la salud de las personas, por lo que las medidas destinadas a mejorar la calidad del agua de consumo proporcionan beneficios significativos para la salud.

En este apartado se ha realizado el análisis microbiológico de algunos parámetros indicadores de la calidad de las aguas. A continuación se presenta la evolución de *Coliformes totales*, *Escherichia coli* (*E. coli*) y *Pseudomonas aeruginosa* durante el periodo I, II y III respectivamente, del CSM. Una vez tomada la muestra, el agua se guardó en envases de polietileno esterilizado con oxido de etileno, con cierre hermético en bolsa individual para análisis bacteriológico. Se mantuvieron refrigeradas (5°C) hasta el momento de su uso. Con esto se consigue evitar el crecimiento de los microorganismos y evitar resultados incorrectos. Como la

analítica se llevó a cabo en el laboratorio de la Universidad Nacional de Santiago del Estero, las botellas fueron guardadas en pequeñas neveras portátiles durante su transporte desde cada uno de los puntos de toma de muestra del CSM hasta la Universidad.

#### **4.1.1 Coliformes totales**

Las bacterias del grupo coliformes se encuentran en el intestino, en las heces humanas y en las de animales de sangre caliente. Los coliformes totales incluyen una amplia variedad de bacilos aerobios y anaerobios facultativos, Gramnegativa y no esporulantes capaces de proliferar en presencia de concentraciones relativamente altas de sales biliares fermentando la lactosa y produciendo ácido o aldehído en 24 hs. a 35 - 37 °C. Pertenecen a este grupo los siguientes géneros: *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter* y *Klebsiella*, que son bacterias Gramnegativas termotolerantes capaces de fermentar la lactosa a temperaturas más altas.

Como se ha mencionado en la introducción, las bacterias coliformes se han utilizado desde hace mucho tiempo como indicadores ideales de contaminación fecal. Su presencia se interpreta como una indicación de que los organismos patógenos pueden estar presentes y su ausencia indica que el agua se halla exenta de organismos productores de enfermedades, (*Guías para la calidad del agua potable, OMS, 2006*).

La detección de bacterias del grupo coliformes es uno de los análisis más utilizados, pues aparte de su facilidad de cultivo, la presencia de coliformes fecales nos indica una correlación directa con contaminación fecal. En este trabajo se ha determinado el contenido de coliformes, en unidades de coliformes totales por 100 mL (UFC.100 mL<sup>-1</sup>) siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 2.3 del capítulo anterior.

En la figura 40 se representa la presencia de *Coliformes totales* en los tres periodos analizados: periodo I (a), periodo II (b) y periodo III (c) y las medias de 6 valores calculadas para cada muestra.

Se puede observar para el periodo I, que los coliformes se encuentran en un intervalo que varía de 1.200 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 235.000 UFC.100 mL<sup>-1</sup>, para el periodo II, de 1.667 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 157.000 UFC.100 mL<sup>-1</sup> y de 4.425 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 175.000 UFC.100 mL<sup>-1</sup>, para el periodo III.

La menor cantidad de *Coliformes totales* se aprecia en los meses de septiembre de 2014, 2015 y 2016 y abril de 2015, 2016 y 2017. En el primer mes se inicia la toma de muestra de cada periodo, con el canal limpio y reparado. Mientras que en el mes de abril el CSM se abastece nuevamente de agua después de dos meses de interrupción por abundantes precipitaciones.

El comportamiento resultó ser variable en todos los periodos, con un descenso de los valores desde M<sub>1</sub> a M<sub>3</sub>, se incrementa el valor en M<sub>4</sub> y desde allí los valores disminuyen hasta la M<sub>7</sub>, con excepción del mes de enero de 2015, 2016 y 2017. Todas las muestras analizadas superan enormemente el límite máximo permitido para agua de consumo según el CAA (*Coliformes totales*: igual o menor de

3 en 100 ml), así como los valores guía dados por la OMS que establecen su límite en cero unidades formadoras de colonias/100 mL (0 UFC.100 mL<sup>-1</sup>).

En definitiva, se encontraron valores del contenido de coliformes fecales tan altos, durante todas las pocas analizadas, que no se debería permitir el uso del Canal San Martín para actividades recreativas.

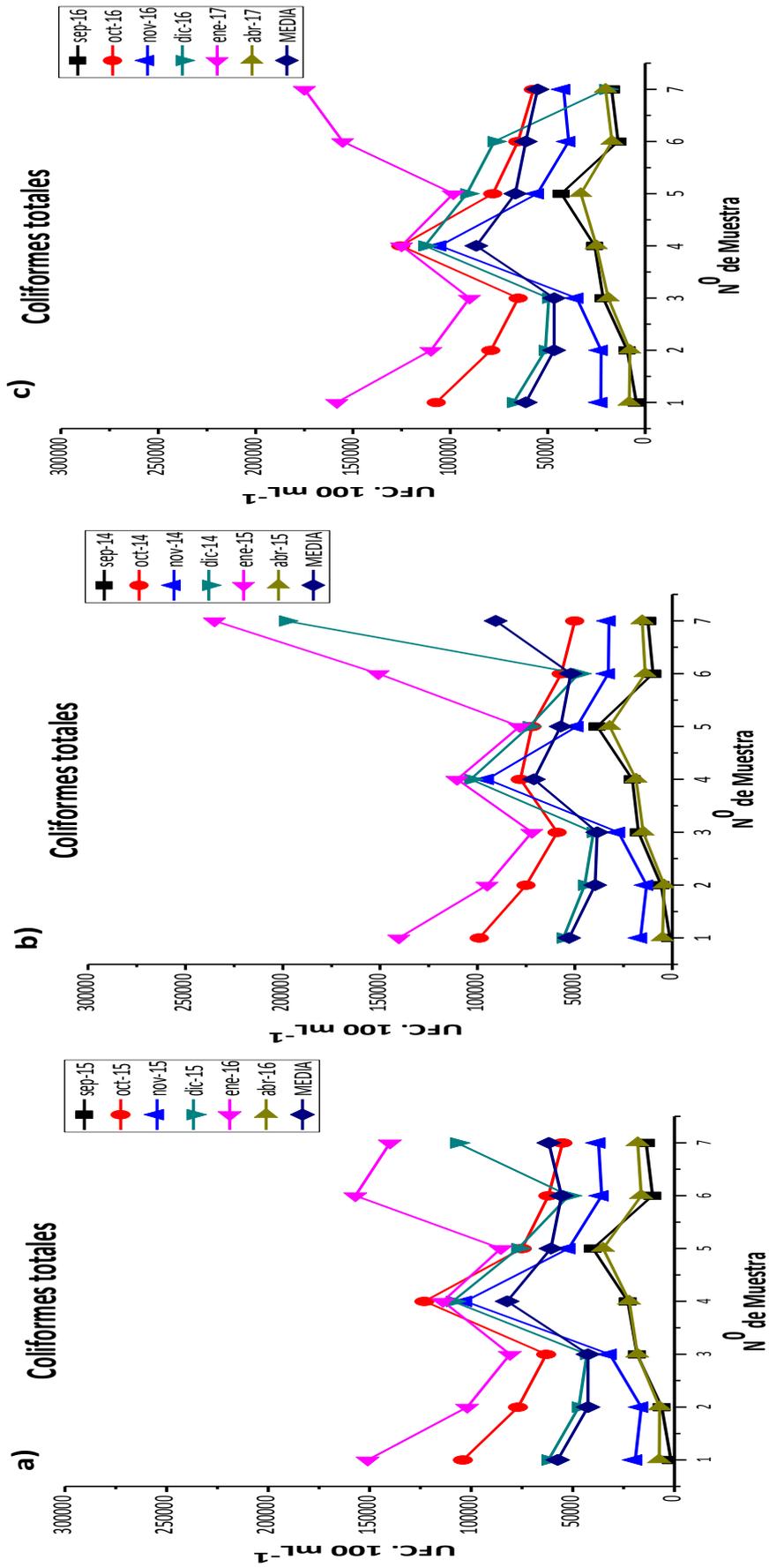


Figura 40. Valores de coliformes totales vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II y (c) periodo III

#### 4.1.2 Escherichia coli

*E. coli* es la abreviatura de *Escherichia coli*. Es una bacteria Gramnegativa con forma de bacilo que se encuentra en el tracto gastrointestinal de humanos y animales de sangre caliente. Es la bacteria anaerobia facultativa comensal más abundante de la microbiota. *E. coli* es un tipo de bacteria que vive en el intestino y la mayoría de las *E. coli* son inofensiva, sin embargo, se pueden adquirir infecciones al consumir alimentos o agua que contienen la bacteria.

La determinación de *E. coli* en el agua del CSM se ha realizado siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3 del capítulo anterior de esta memoria.

La figura 41 muestra los valores obtenidos de *E. coli* para los tres periodos: periodo I (a), periodo II (b) y periodo III (c) y las medias calculadas para cada muestra.

Se observa similitud a lo planteado para *Coliformes totales*. El rango del Periodo I es de 550 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 131.200 UFC.100 mL<sup>-1</sup>, mientras que para el periodo II y III son de 333 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 158.000 UFC.100 mL<sup>-1</sup> y 2.159 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 159.310 UFC.100 mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Todas las muestras superan el valor máximo permitido por el CAA de *E. coli* (ausencia en 100 ml).

En la zona de la muestra M<sub>1</sub>, donde surge la nueva urbanización, se observó una gran cantidad de niños bañándose en aguas del canal, así mismo M<sub>4</sub> corresponde a la zona de mayor población circundante.

Los valores de *Coliformes totales* y *E. coli* resultaron los más elevados especialmente en los meses de enero de 2015, 2016 y 2017.

Todas las muestras analizadas superan el límite máximo permitido para agua de consumo, por lo que los resultados obtenidos dan idea de la calidad de agua del CSM, ya que estos organismos indican contaminación microbiana por presencia de *Coliformes totales* y *E. coli*, que tendría su origen en los animales sueltos, uso intensivo del canal con fines recreativos y aguas negras (materia fecal reciente).

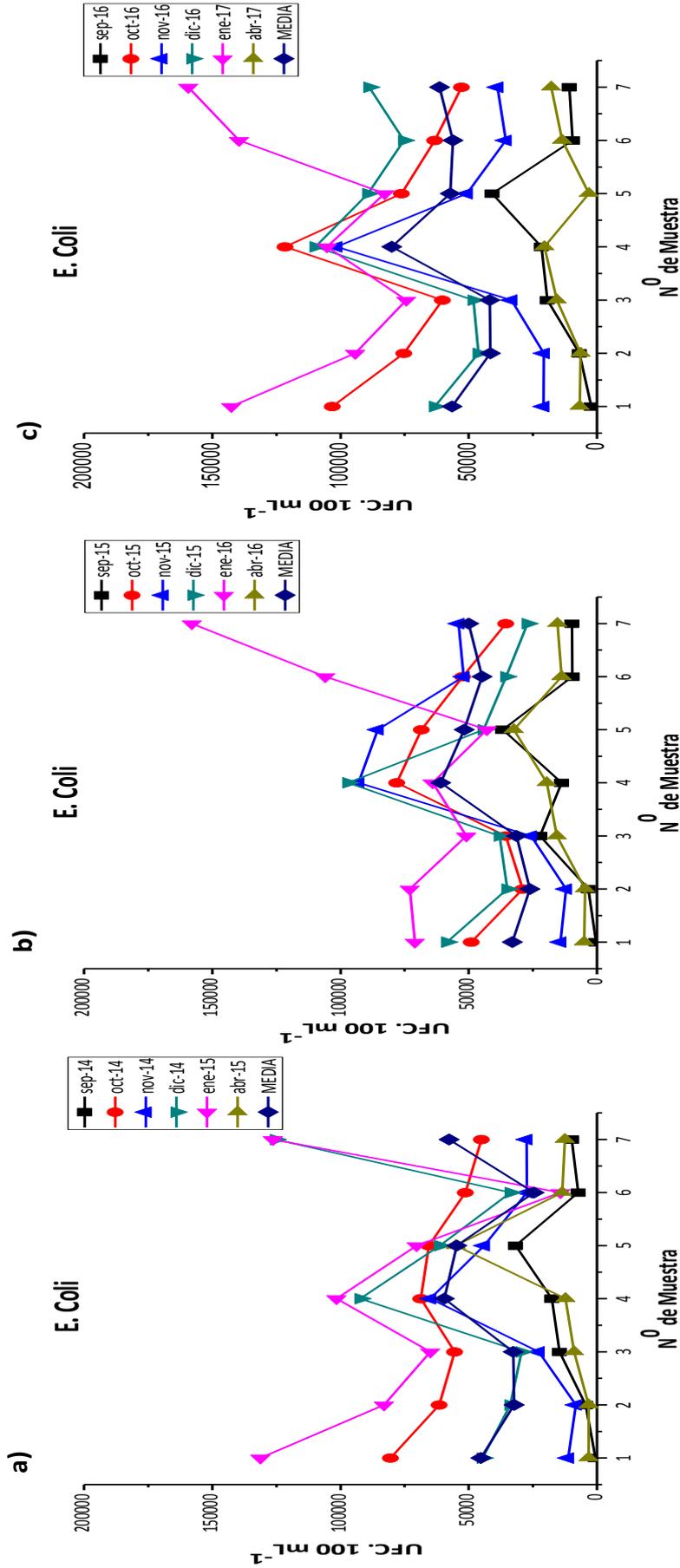


Figura 41. Valores de E. coli vs muestras, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y medias calculadas para cada muestra.

### 4.1.3. *Pseudomonas aureginosa*.

El siguiente apartado hace referencia a la presencia de *Pseudomonas aeruginosa*, que es un bacilo Gramnegativo aerobio con un flagelo polar, que pertenecen a la familia de *Pseudomonadaceae*. Su presencia es común en suelos y también en agua naturales como lagos y ríos en concentraciones desde 10. 100 mL<sup>-1</sup> hasta > 1000/ 100 mL, sin embargo, no es frecuente en agua potable.

En la figura 42 se ilustra el comportamiento de *Pseudomonas aeruginosa* en los tres periodos estudiados, periodo I (a), periodo II (b) y periodo III (c) y las medias calculadas para cada muestra.

El intervalo obtenido para *Pseudomonas aeruginosa* en el periodo I es de 0 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 377 UFC.100 mL<sup>-1</sup> U, para el periodo II y el periodo III es de 15 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 380 UFC.100 mL<sup>-1</sup> y 0 a 750 UFC.100 mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

De los resultados surge un comportamiento similar en los tres periodos, con un leve incremento de sus valores desde M<sub>1</sub> a M<sub>7</sub>, lo que sería coherente con el hecho de que al finalizar el recorrido por la ciudad, las últimas muestras corresponden a zonas menos pobladas, con mayor presencia de animales y por consiguiente un mayor contenido de heces.

Se observa en los meses de septiembre y octubre los valores más bajos, lo cual concuerda con los meses en los cuales el agua del CSM se renueva, y a partir de esos meses su cantidad va aumentando. Los valores medios presentan un comportamiento similar.

En los tres periodos estudiados, los resultados obtenidos indican que las muestras analizadas superan el límite fijado para agua de consumo por el CAA (*Pseudomonas aeruginosa*: ausencia en 100 ml), excepto en el mes de septiembre y octubre del año 2014 y septiembre de 2015.

Los resultados de los análisis microbiológicos para *Coliformes totales*, *E. coli* y *Pseudomonas aureginosa* se presenta en el Anexo A.4.

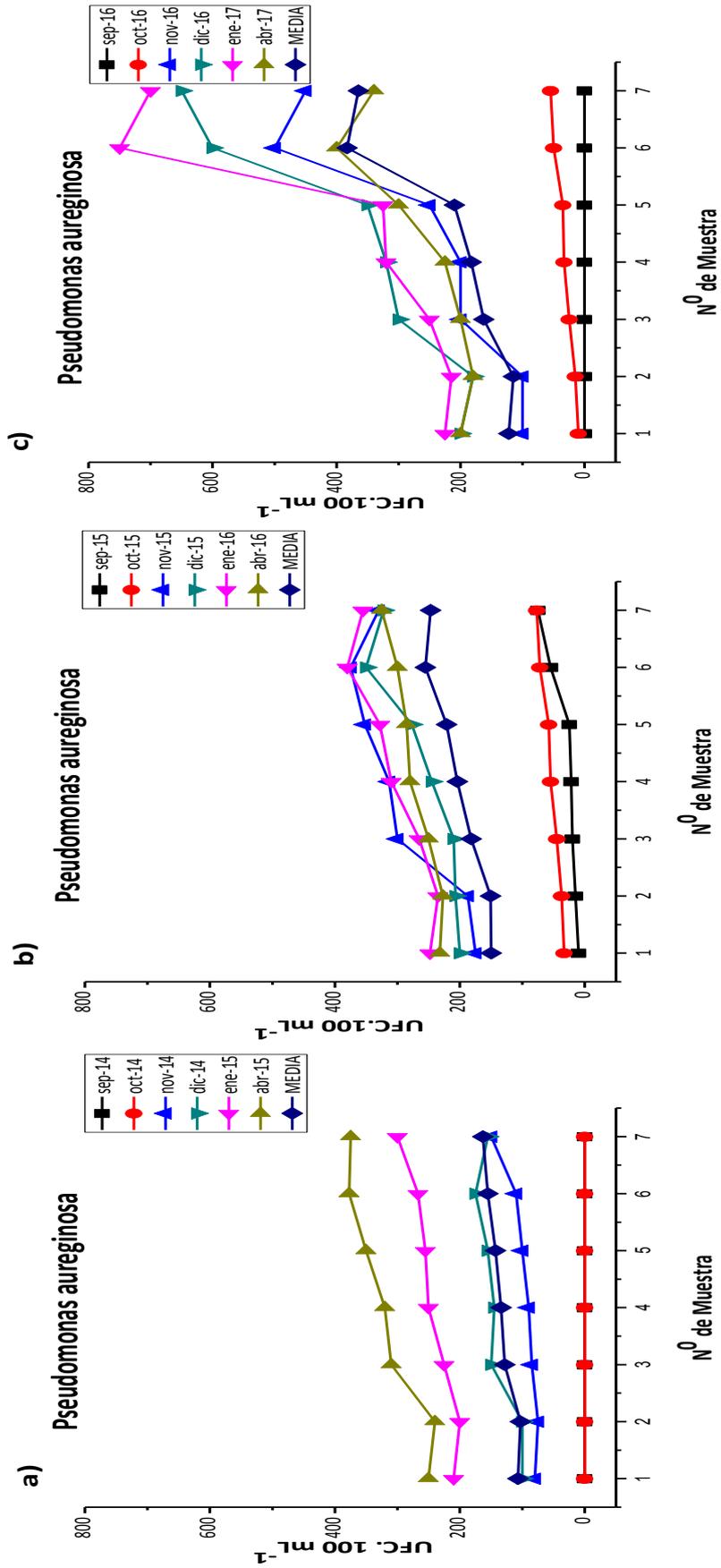


Figura 42. Valores de Pseudomonas aureginosa, (a) periodo I, (b) periodo II, (c) periodo III y medias calculadas para cada muestra.

De los estudios microbiológicos se deduce que el Canal San Martín, en todos los puntos a lo largo de su recorrido por la ciudad Capital de Santiago del Estero, presenta una elevada contaminación hidrobiológica. Esta contaminación supera con mucho los valores permitidos por la legislación, por lo que el CSM no debería ser utilizado por la población para usos recreativos.

Los resultados obtenidos han dado lugar a una publicación que ha sido enviada a la revista *Environmental International* en 2018, con el título "Assessment of San Martin Canal water microbiological contamination in Santiago del Estero province of Argentine Republic". (***Environmental International*** - **enviado**). Se trata de una revista situada en el Q1 con un índice de impacto de 7,088.

# ASSESSMENT OF SAN MARTIN CANAL WATER MICROBIOLOGICAL CONTAMINATION IN SANTIAGO DEL ESTERO PROVINCE OF ARGENTINE REPUBLIC

C.A. Acosta<sup>a</sup>, C.E. López Pasquali<sup>a</sup>, P. Fernández Hernando<sup>b</sup>, G. Paniagua<sup>b</sup>, R. M. Garcinuño<sup>b</sup>

*<sup>a</sup>Laboratorio de Química Analítica, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Santiago del Estero, Argentina*

*<sup>b</sup>Departamento de Ciencias Analíticas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, Spain*

## **Abstract**

The San Martin Canal (SMC) crosses the urban area belonging to the Capital City of Santiago del Estero (Argentina) from north to south. This is an open-air canal which receives rainwater and waste from the areas where it flows. The Canal passes through different densely populated areas and consequently, the discharge of sewage waters from the industry, animals or human activity affected the water quality which causes pollution problems of the Canal with the consequent risk to human health. This study is focused on the research of the microbiological quality water of the SMC for consumption human, particularly during the warmer months. The microbiological indicators such as faecal coliforms, gram-negative (*Escherichia coli* or *Pseudomonas aeruginosa*) bacteria values were analysed in order to establish the microbiological contamination. The analytical results showed high values of the biological parameters studied for all water samples analysed, being in many cases

considerably above to the maximum permissible levels established by Argentine legislation.

**Keywords:** Total coliforms; E. coli; Pseudomonas aeruginosa; San Martin Canal water; Human consumption; Health risks

## **1. Introduction**

Santiago del Estero (SDE) is a province located in the Northwest of Argentina. It has a population of 277.312 habitants which means a population density of 131.1 inhabitants per square kilometer (CENSUS 2010). Dulce River is one of the most important water channels in the province of SDE, which is born in the province of Tucumán and crosses from the northwest to the southeast of this province, and where the San Martin Canal is born (Figure 1).

In the last decades, the waters of SDE region have suffered a quality loss which is related to the increase of population, associated with the absence of urban planning and water treatment policies. The CSM crosses the city of Santiago del Estero passing through areas with a high population density and it is an irrigation channel in agricultural livestock areas, which supposes a risk of water pollution. However, although the SMC is an irrigation channel, the high temperatures reached during the months from October to March (40-50 °C, National Meteorological Service, 2018 ) make it an attractive recreational use, particularly for children and people who do not have the possibility of accessing recreational centres whose waters have adequate sanitary controls for their use.

There are some published studies about the groundwater microbiological contamination in different regions of Argentina. In the Matanza-Riachuelo River Basin, some contaminants were analysed, such as metals, fats, organic compounds, fecal coliform bacteria, etc. (Malpartida, A.R, 2003).

Poi de Neiff et al. carried out studies about the water quality of the main channel of the Rio Negro, in the Chaco province, that receives domestic and industrial waste, from tannins, tanneries, refrigerators, etc. Physical, chemical and biological parameters were analysed in four different sites, at the end of dry season. The greatest deterioration in water quality was due to the effects of salinity, sulphate, sodium and organic matter. It was proved that during the rainy season, the quality of the water was conditioned by the rains, the nature of the wetlands and forests that drain to the Negro River (Poi de Neiff, A., et al., 2003).

Nadal et al. evaluated the water quality of the San Roque reservoir, Province of Córdoba (Argentina), for recreational use. They analysed the waters of three spas, monthly, between 2010 and 2011. The obtained results showed that these waters were suitable for bath since the bacteriological parameters were within the levels established by national and international guidelines (Nadal, F., et al., 2012).

López Sardi evaluated the water quality for recreational uses of the artificial lagoon located in Campo de Mayo (Argentine Army) from the perspective of occupational health and safety and public health. It is used for the training and practices of sappers and divers. This study emphasises the lack of national and international legislation to regulate the quality of water for recreational uses (López Sardi, M., et al., 2016).

Rodríguez et al. studied the agro-livestock impact on the quality of water from surface and underground sources and the eutrophication in water reservoirs of the province of Cordoba. The quality for recreational use was evaluated by the determination of physical-chemical and bacteriological parameters in three different sampling sites. The results showed presence of chlorides, sulphates and acid carbonates. The salinity increased in summer season. No arsenic or nitrates were detected. The levels found of faecal coliforms and *Streptococcus faecalis* were within the allowed values for the water recreational uses. (Rodríguez, C., et al., 2016)

In a work carried out by the National University of Santiago del Estero, financed by the Monitoring Program of the Rio Hondo Reservoir, the characterization of the water quality of the main tributaries of the Río Hondo reservoir was tested. The results of this work showed turbid waters with foul odour. Absence of birds in the study area and fish which was related to low levels of dissolved oxygen. The presence of flies and decomposing organic matter was observed, as well as high concentration of total coliforms and *E. coli* (National University of Santiago del Estero (UNSE), 2007).

The only information referring to the microbiological quality of the SMC waters is related to an environmental impact study carried out between November 2006 and May 2008, in Rio Dulce, in a nearby area (Los Quiroga Dam) at 12.3 km from the CSM (Figure 2). The results showed a low water quality (Secretary of the Water of the Government of the Province of Santiago del Estero, 2010).

From the results obtained in the physicochemical and biological analysis, the water quality indices of the main tributaries (Sali, Gastona, Chico and Granero rivers) of the Rio Hondo reservoir were obtained (Glatstein, D., et al., 2010). The analysis was carried out according to the type of water (domestic supply after conventional treatment,

preservation of aquatic life, and recreation). The results showed a remarkable variation according to the time of the year. The quality index decreased in spring, which is in line with the period of higher industrial production, particularly for the Salí and Gastona Rivers, where the lowest indices were found.

However, at this moment, there are not scientific papers which reported a complete microbiological study in with the climatic conditions for the SMC water in the Santiago del Estero city. Only journalistic articles related to pollution of the Salí-Dulce River Basin (Figure 2) have been found (Nuevo diario web, 2016; Porelpaísadm, 2017; Diario Jornada, 2017). The CSM also lacks sanitary control and adequate indications or warnings from the responsible agencies to prevent the use of the channel for recreational purposes.

The main objective of this work was to establish the quality of the surface waters of the CSM as it passed through the city of Santiago del Estero by the determination of biological indicators parameters (Total coliforms, E. coli and *Pseudomonas aureginosa*) which are responsible of infections, in some cases severe. Microbiological studies were carried out, in seven different sampling sites along the channel and seasonal periods, during three years, since September 2014 until March 2017. This study aims to provide scientific data that allow to know the risks to human health for population in this area, in order to the relevant authorities take protection measures, according to the stablished law.

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Temporal groundwater sampling*

To evaluate the microbiological quality of the San Martin Canal (SMC), water was sampled in 7 points of interest sited in different places along the San Martin Canal

in the complete route of the Canal through the City Santiago del Estero, taking 6 samples in each point.

The collection of the samples in the seven points was carried out following the Standard UNE-EN 5667-1 (UNE-EN ISO 5667-1, 2007). In this way, the water samples was collected and stored in transparent polyethylene containers of 125 mL sterilized with ethylene oxide. The containers were placed in hermetically sealed individual bags. Samples were kept refrigerated (5°C) until the moment of their analysis. The samples collected at point 1 (M1) belong to the origin of the San Martin Canal from the Rio Dulce (Figure 2). Samples M2, M3, M4, M5 and M6 correspond to the more urbanized areas in the centre of the SDE city, while samples M7 were taken at the end of the San Martin Canal in the area with lower population density. In addition, sampling was performed during different periods, from September to April: (Period I: from September 2014 to April 2015, period II: from September 2015 to April 2016; Period III: from September 2016 to April 2017). This period coincides with the beginning of spring, summer and the beginning of autumn, a time of high temperatures in this city. The remaining months weeding and channel cleaning tasks were carried out. The samples were stored at 4-6°C and they were analysed within 24 - 48 hours of collection.

## 2.2. *Chemicals*

Ethanol used in this work was analytical grade and anti-bacterial warm wet soaks Espadol Detol were supplied by Biopack (Buenos Aires, Argentina. Powered by Clarity S.A). Ultra-pure deionized water (18.2 M MΩ/cm quality) was obtained from GT Lab water purification system (Rosario, Argentina). The sterile culture Biosart 100 Media. Tergitol TTC/ Lactose TTC; Biosart 100 Media. M-Endo Broth and Biosart 100

Media. Cetrimide Broth, acc. To EP and USP from Broth Sartorius Stedim Biotech (Goettingen, Germany) were used.

### *2.3. Microbiological water analyses*

In order to determinate the microbiological quality of water, the presence of total coliforms *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Pseudomonas aureginosa* was analyzed using the membrane filtration method (Sartorius technique, 2014; Santos D. method, 1992). For inoculation, 100 Biosart Monitor, Apema vacuum pump (Industria Argentina) and a 1 L kitasato, Schot duran, Sartorius Stedim Biotech (Goettingen, Germany). Biosart 100 sterile culture media Sartorius Stedim Biotech m-Endo and Tergitol TT (Goettingen, Germany) were used for total coliform and *E. coli* determination. For *Pseudomona aureginosa* determination a Cetrimide sterile media was applied. The water samples were filtered by a Monitor 100 Biosart device equipped with a vacuum pump Apema (Industria Argentina) and a kitasato (1 L) Schot duran Sartorius from Stedim Biotech (Goettingen, Germany). Then, the corresponding microbial growth media was added in Petri plate and the incubation is carried out. All samples were cultivated within the next 4 hours of collection, without treatments or preservatives. Bacterial cultivations in a precision stove (San Jor, Serie SL DB de 0°C a 80°C±5°C) for different volumes (100 mL and the corresponding dilutions between 1.10<sup>1</sup> and 1.10<sup>-5</sup> mL) were assayed. Several incubation times 18-24 hours at 36±2 °C and 18-72 hours at 33±2 °C for total coliforms and *Pseudomona aureginosa* were tested, respectively. The results were reported as UFC.100 mL. To sterilize the material, an Arcano portable electric autoclave (14 L) (Instrumental Pasteur) was used.

#### 2.4. *Validation data analysis*

In order to validate the data analysis obtained from microbiological procedures, the results were compared with other standards analytical procedures established (Beltrán, R., et al., 2003), as well as with the Standard UNE-EN ISO/IEC17025:2005.

### **3. Results and discussion**

#### 3.1. *Microbiological water analyses*

Bacteria have a perfect transmission route in water; therefore, they have been used as ideal indicators of contamination. The World Health Organization establishes a zero tolerance of bacteria in water (WHO, 2006). The presence of bacteria in the water is an indication of the possible existence of pathogenic organisms, and their absence indicates that the water is free of infectious organisms (Guidelines for the quality of drinking water, WHO, 2006). The drinking water contamination is potentially hazardous for human health, particularly for highly vulnerable group such as children. Therefore, to protect consumer health and to ensure high quality for drinking water must be a priority for the competent authorities.

In order to establish the San Martin Canal water quality, an exhaustive microbiological study in seven points along the Canal in its passage through the Santiago Del Estero has been carried out. The evolution of indicator parameters such as Total coliform, *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Pseudomonas aeruginosa* during three established periods, between September 2014 and September 2017, was monitored. To prevent the growth of microorganisms and obtaining incorrect results in subsequent analyses, all water samples collected were stored in polyethylene containers sterilized

with ethylene oxide. Each container was introduced in a hermetically sealed bag and it was kept refrigerated (5°C) until analysed.

### *3.1.1. Total coliform bacteria*

Total coliform bacteria are microorganisms found in the digestive systems of warm-blooded animals, on plants, in soil and in surface water. They include a wide variety of facultative, gram-negative and non-sporulating aerobic and anaerobic bacilli. The following genera belong to this group: *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter* and *Klebsiella*. These bacteria typically do not make you sick; however, because microorganisms that do cause disease are hard to test for in the water, Total coliforms are tested instead. When the Total coliform count is high, then it is very possible that damaging microorganisms might also be found in the water.

The coliform bacteria analysis is widely used, because apart from its ease culture, the presence of faecal coliforms indicates that faecal waste from human or animal waste is entering the water supply. In this work the coliform bacteria content was determined in units of Total coliforms per 100 mL (CFU/100 mL) following the procedure explained in *section 2.3*. Figure 3 shows the presence of Total coliforms in the three periods: (a) Period I: from September 2014 to April 2015, (b) period II: from September 2015 to April 2016, (c) Period III: from September 2016 to April 2017); and the means of 6 values calculated for each sample. The coliform bacteria values obtained for Period I, II and III were in a range of 1.200 – 151.000 CFU/100 mL; 1.667 - 157.000 CFU/100 mL and 4.425 – 157.000 CFU/100 mL, respectively. The lowest amount of Total coliforms was found in the months of September 2014, 2015 and 2016 and April 2015, 2016 and 2017. It can be explained because in the first month sampling is taken from each period, with the channel clean and repaired (Executing Unit of the Dulce

River Irrigation Service., 2017), while in April the CSM is supplied again with water after two months of interruption due to abundant rainfall. The behaviour of the results concerning the concentration of Total coliform was variable in all periods, with a decrease in values from M1 to M3, increasing the value in M4 and decreasing the values up to M7, except for January 2015, 2016 and 2017. All samples analysed exceed the maximum limit allowed for drinking water according to the Argentine Food Code (Codigo Alimentario Argentino. Total coliform: equal or less than 3 CFU/100 mL), and the World Health Organization that establish a limit of 0 CFU/100 mL (WHO, 2006).

### 3.1.2. *Escherichia coli*

*E. coli* is another pathogen potentially found in drinking water supplies. These bacteria are found in human or animal intestines. *E. coli* are harmless, however their toxic strains can cause serious illness, which can result in severe diarrhoea and even kidney damage in some cases (Back, E., et al., 1980). The bacteria can potentially be passed to humans by consuming contaminated food or water.

The determination of *E. coli* in water samples of the CSM has been carried out according to the procedure described in *section 2.3*. The values obtained from monitored of *E. coli* in the same three periods established, and the means calculated for each of the 7 samples, are shown in Figure 4. This study showed a tendency of variation in relation to the *E. coli* concentration similar to obtained for Total coliforms. The concentration values were 550 - 131.200 CFU/100 mL; 333 - 158.000 CFU/100 mL and 2.159 - 159.310 CFU/100 mL for Period I, II and III, respectively. In the sampling site of M1, recently urbanized area, a large number of children were observed bathing in the Canal, likewise M4 which corresponds to densely populated area. The highest values of Total coliforms, as well as *E. coli*, were obtained in January 2015, 2016 and

2017. The results indicated the low quality of the SMC water. All the analysed samples exceeded the maximum limit allowed by the Argentine Code Food (Codigo Alimentario Argentino. E. coli: absence of CFU/100 mL), for E. coli in drinking water. The origin of this water pollution would come from animals, intensive use of the CSM for recreational purposes and sewage.

### 3.1.2. *Pseudomonas aeruginosa*

*Pseudomonas aeruginosa* is a ubiquitous environmental bacterium which causes opportunistic human infections. Its presence is common in soils, natural water, lakes and rivers in concentrations from 10 CFU/100 mL to 1000CFU/100 mL, however, it is not common in drinking water. A large number of metabolic pathways and regulatory genes make this bacterium highly adaptive to various growth conditions. Its nutritional versatility, large number of virulence factors and high antibiotic resistance make this bacterium extremely difficult to eradicate from infected individuals, especially lung infections of cystic fibrosis patients (Weihui, Wu., et al., 2015).

The results obtained for *pseudomonas aeruginosa* were 0 - 377 CFU/100 mL, 15 - 380 CFU/100 mL and 0 - 750 CFU/100 mL each period studied, respectively. Figure 5 illustrates the behaviour in the content of *Pseudomonas aeruginosa* in the water samples analysed. In this case, the results showed a similar behaviour for the three periods, with a slight increase in the *Pseudomonas aureginosa* concentration from sample M1 to M7. This fact is explained because these water samples were collected from SMC sampling sites on the outskirts of the city, which corresponding to areas with lower population density, a greater presence of animals and therefore a higher content of faeces from them. The lowest values were observed in September and October. In these months the

SMC water is renewed justifying the lower values obtained, thereafter, its quantity is increased. The behaviour of the mean values for pseudomonas aeruginosa concentration was similar. All samples analysed exceeded the limits set for drinking water by the Argentine Code Food (Codigo Alimentario Argentino. Pseudomonas aeruginosa: absence in 100 ml), except September and October 2014 and September 2015.

#### **4. Conclusions**

This research has been focused on the study and analysis of water pollution of the San Martin Canal which passes through the Capital City of Santiago del Estero. The SMC is used by the population for different purposes, including recreational use, particularly in warm season. The water quality control of the CSM should be mandatory, because they can be a vehicle of transmission of diseases produced by intestinal pathogens, such as bacteria, or undesirable chemical substances, or by the appearance of habitual elements in the composition of water exceeding the maximum permissible concentration.

In this work an exhaustive study of the CSM water has been carried out, analyzing the following microbiological parameters: Total coliforms, E. coli and Pseudomonas aureginosa. For the three periods studied, all analysed water samples showed Total coliform, E. coli and Pseudomonas aeruginosa concentration values higher than the maximum limits allowed for drinking water according to the Argentine Food Code (Total coliform: equal or less than 3 CFU/100 mL; E. coli: absence of CFU in 100 mL; Pseudomonas aeruginosa: absence of CFU in 100 mL), except in the case of Pseudomonas aeruginosa in September - October 2014 and September 2015. In general,

the highest values of Total coliforms and E. coli were obtained in January 2015, 2016 and 2017.

The results obtained for the microbiological studies showed the poor quality status of the SMC water, with a high load of microorganisms of faecal origin, which could accompany others microorganisms potentially pathogenic, in concentrations that exceed the limits established by the current regulations. This water pollution could be as a result of domestic discharges, livestock and animals. Based on the results obtained, it can be concluded that the water of the SMC is not suitable for human consumption or recreational use. Our study supposes a useful starting point for establish the quality of the SMC, so that the government can make decisions regarding the management and water safety in order to avoid risk for human health.

### **Conflicts of interest**

The authors declare no conflict of interest.

### **Acknowledgements**

This research work was funded through the Comunidad Autónoma of Madrid (Spain) and European funding from FEDER program (Project S2013/ABI-3028, AVANSECAL).

## References

AENOR. (2007). Norma UNE-EN ISO 5667-1:2007. Retrieved from [http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0039561#.Wt\\_oEC7wZ0w](http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0039561#.Wt_oEC7wZ0w)

AENOR.(2010).Norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 Retrieved from [http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0033865#.Wt\\_ruC7wZ0w](http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0033865#.Wt_ruC7wZ0w)

Bäck, E., Möllby, R., Kaijser, B., Stintzing, G., Wadström, T., Habte, D., 1980. Enterotoxigenic *Escherichia coli* and other gram-negative bacteria of infantile diarrhea: surface antigens, hemagglutinins, colonization factor antigen, and loss of enterotoxigenicity. *J Infect Dis.* 142 (3), 318-27.

Beltrán, R. C., & Castro, A. R. (2003). Garantía de calidad en los laboratorios analíticos. *Síntesis, Madrid, Spain*, 212.

Código Alimentario Argentino. (2012). Capítulo XII. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Retrieved from [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_XII.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf)

De Santos, D. (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. *Teitulo Original Standard Methods*, 17.

Diario Jornada. (2017, 27-07-2017). Fiscal denuncia a un ingenio por la contaminación del Río Salí. Diario Jornada Retrieved from

[http://www.diariojornada.com.ar/192853/sociedad/fiscal\\_denuncia\\_a\\_un\\_ingenio\\_por\\_l\\_a\\_contaminacion\\_del\\_rio\\_sali/](http://www.diariojornada.com.ar/192853/sociedad/fiscal_denuncia_a_un_ingenio_por_l_a_contaminacion_del_rio_sali/)

Glatstein, D., Pilán, T., Bazán, R., Larrosa, N., Cerminato, F., O'Mill, P., Reuter, F. (2010). Índices de calidad de agua de los principales tributarios del Embalse Río Hondo. *Revista Ciencia*, 5(20), 75-86.

Instituto Nacional de Estadística y Censo. República Argentina. (2018). Censo 2010. Retrieved from [https://www.indec.gov.ar/nivel4\\_default.asp?id\\_tema\\_1=2&id\\_tema\\_2=41&id\\_tema\\_3=135](https://www.indec.gov.ar/nivel4_default.asp?id_tema_1=2&id_tema_2=41&id_tema_3=135)

López Sardi, E. M., García, B., Reynoso, Y., González, P., & Larroudé, V. (2016). Calidad del agua para usos recreativos desde las perspectivas de la seguridad e higiene laboral y la salud pública. Estudio de caso.

Malpartida, A. R. (2003). La cuenca del Río Matanza-Riachuelo. Revisión de antecedentes de recursos naturales, compuestos xenobióticos y otros polutantes en la cuenca.

Nadal, F., Ruiz, M., Rodríguez, M. I., Halac, S., & Olivera, P. (2012). Evaluación de la calidad de agua para uso recreativo del embalse San Roque, Córdoba, Argentina.

Nuevo Diario web. (2016, 01-02-2016). Los niveles de mortalidad de peces han disminuido. Nuevo Diario Web Retrieved from <http://www.nuevodiarioweb.com.ar/noticias/2016/01/02/1096-los-niveles-de-mortalidad-de-peces-han-disminuido>

Nuevo Diario web. (2016, 18-03-2016). Hicieron una inspección ambiental en el Río Dulce. Nuevo Diario web Retrieved from

<http://www.nuevodiarioweb.com.ar/noticias/2016/03/18/14301-inspeccion-ambiental-en-el-rio-dulce>

Poi de Neiff, A., Patiño, C., Neiff, J. J., & Ramos, A. O. (2003). Calidad del agua en el tramo bajo del Río Negro (Chaco, Argentina). *FACENA*, 19, 67-85.

Porelpaisadmin. (2017, 28-07-2017). Santiago del estero: Alarma por contaminación en la cuenca del Río Salí Dulce. Retrieved from <http://porelpais.com.ar/contaminacion-cuenca-sali-dulce/>

Rodriguez, C., Mancini, M., Prosperi, C., Weyers, A., & Alcantú, G. (2016). Calidad de agua de una laguna recreacional del Centro-Oeste de la provincia de Córdoba, Argentina. *Revista AquaTIC*, (12)

Sartorius. (2018). Combisart.the economic way for fast and reliable colony counting. Retrieved from [https://www.sartorius.com/\\_ui/images/hae/hf0/8874823090206.pdf](https://www.sartorius.com/_ui/images/hae/hf0/8874823090206.pdf)

Sartorius. (2018). Monitoring the quality of beverages, water and foods. Retrieved from [https://www.sartorius.com/\\_ui/images/hfe/h25/8813807304734.pdf](https://www.sartorius.com/_ui/images/hfe/h25/8813807304734.pdf)

Secretaria del Agua del Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero. (2010). Diagnóstico del area de influencia del proyecto. Capítulo 4. Retrieved from <http://www.ucpyffe.gov.ar/PIHNG-1843/Cap04-SEstr.pdf>

Servicio Meteorológico Nacional. (2018). Caracterización: Estadísticas de largo plazo. Retrieved from <https://www.smn.gob.ar/caracterizaci%C3%B3n-estad%C3%ADsticas-de-largo-plazo>

Executing Unit of the Dulce River Irrigation Service.(2017). Retrieved from <http://www.riegoriadulce.gov.ar/>

Universidad Nacional de Santiago del Estero, Universidad Nacional de Córdoba, Dirección Provincial de Aguas y Saneamiento, Subsecretaria de Recursos Hídricos. (2007). Ministerio del Interior, obras públicas y viviendas. Presidencia de la Nación. (Ed.), Programa de monitoreo del Embalse de Río Hondo. Capítulo 4. Tributarios del Embalse de Río Hondo Retrieved from <http://provincia25.gob.ar/obras-publicas/cuenca-del-rio-sali-dulce.phprences>

Weihui, Wu., Yongxin, Jin., Fang, Bai1., Shouguang, Jin., 2015. Molecular Medical Microbiology (Second Edition). Vol. 2, chapter 4: Pseudomonas aeruginosa, 753-767. Academic Press.

World Health Organization.WHO. (2006) Guidelines for the quality of drinking water. Avenue Appia, 1211.

## **Figure captions**

Figure 1. Geographic location of Santiago del Estero (Argentine), Dulce River and Salado River.

Figure 2. Geographic location and courses of Dulce River, Los Quiroga Dam and San Martin Canal. Geographic distribution of water sampling sites in the SMC.

Figure 3. Total coliforms values and average concentration values (n= 6) for each the seven water samples analysed in the three periods studied (a) Period I (b) Period II (c) Period III.

Figure 4. E. coli values and average concentration values (n= 6) for each of the seven water samples analysed in the different periods (a) Period I (b) Period II (c) Period III.

Figure 5. Pseudomonas aureginosa values and average concentration values (n= 6) for each of the seven water samples analysed in the different periods (a) Period I (b) Period II (c) Period III.

Figure 1

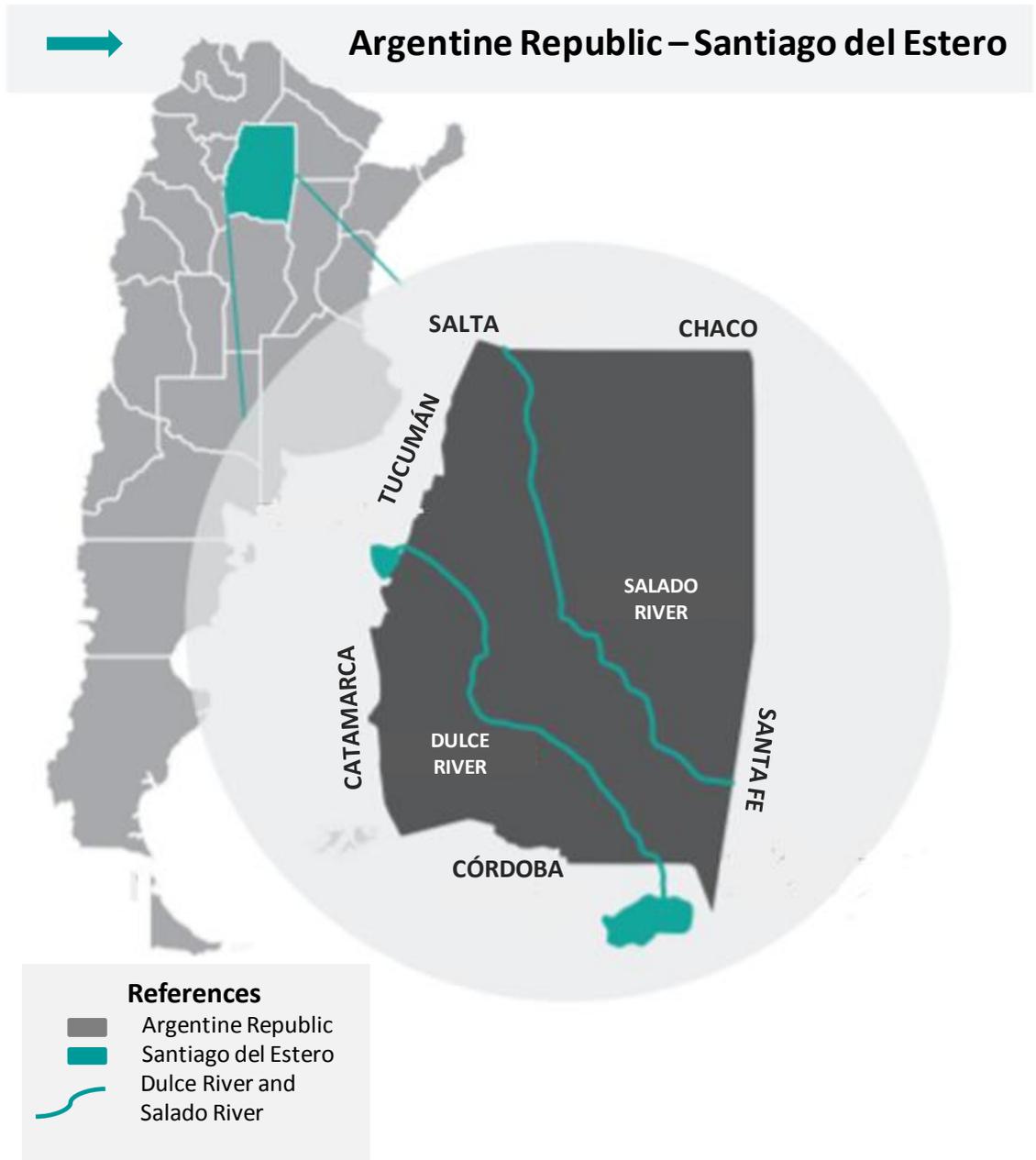


Figure 2

### SANTIAGO DEL ESTERO

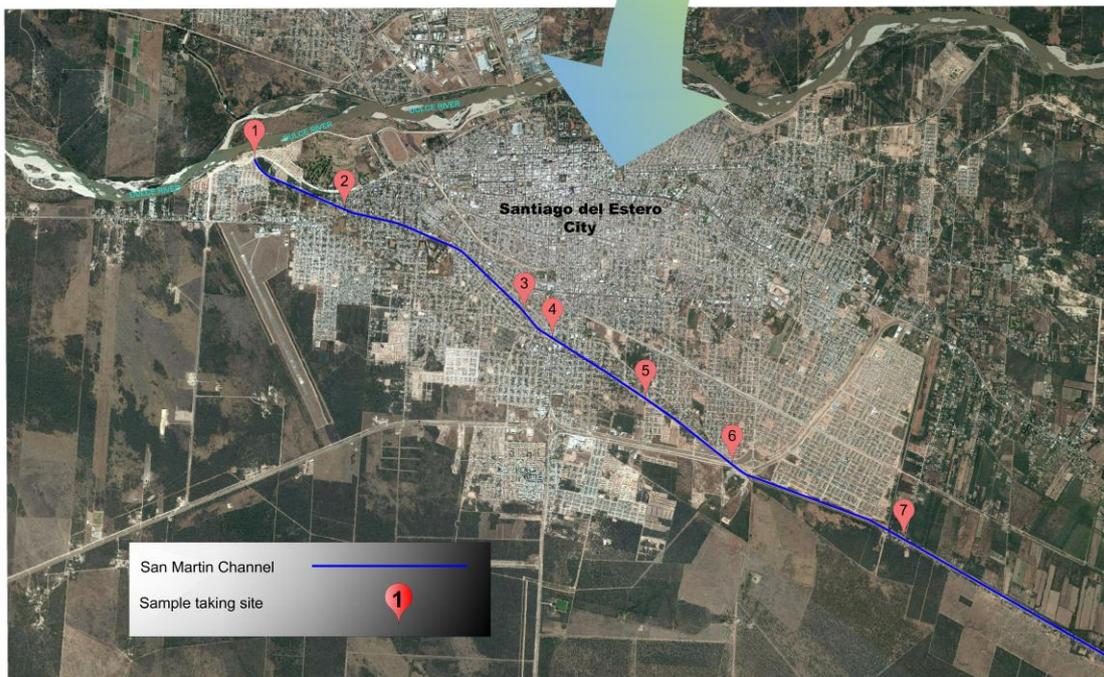


Figure 3

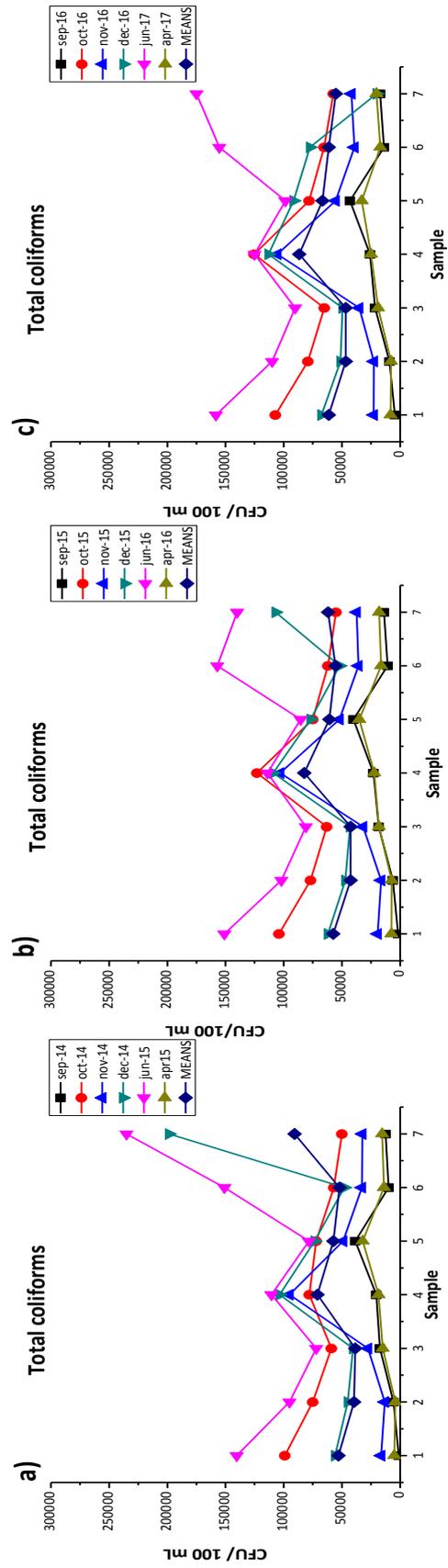


Figure 4

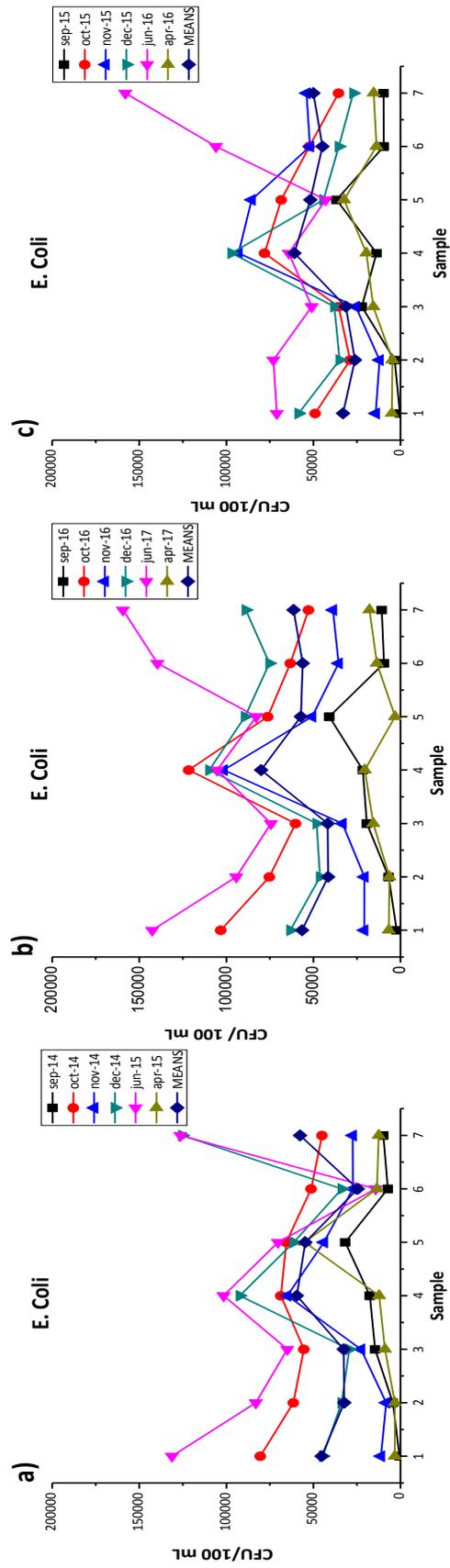
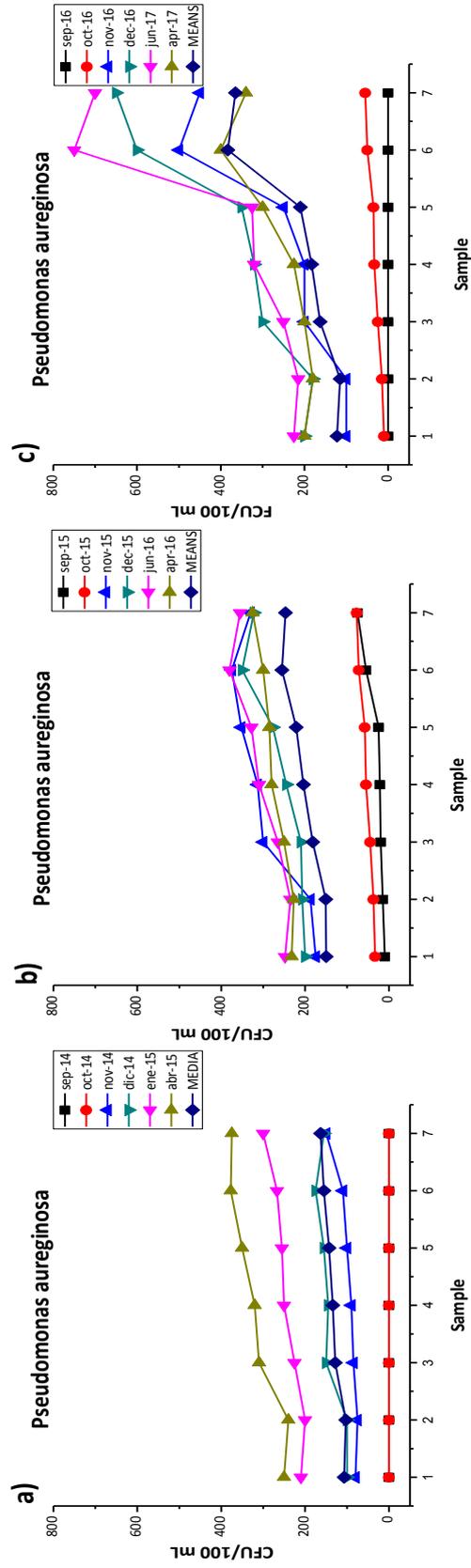


Figure 5



# *Conclusiones*

En este trabajo de investigación se ha realizado un estudio de la calidad de las aguas del Canal San Martín en su paso por la Ciudad Capital de Santiago del Estero. Este canal es un lugar empleado por la población para distintos fines, entre ellos para uso recreativo.

El control de la calidad de las aguas del CSM es muy importante, ya que éstas pueden ser un vehículo de transmisión de enfermedades producidas por patógenos intestinales, como bacterias, o sustancias químicas no deseables, o por la aparición elementos habituales en la composición del agua que superen la concentración máxima admisible.

En este canal cada día, y en especial en épocas de calor, se sumergen cientos de personas, quedando la salud pública expuesta a riesgos debidos a la falta de controles que deberían ser obligatorios.

Por ello, en este trabajo de investigación se ha realizado un estudio exhaustivo de la calidad de las aguas del CSM en 7 puntos (M<sub>1</sub>-M<sub>7</sub>) a lo largo del canal en su paso por la Ciudad Capital y durante 3 periodos, desde septiembre de 2014 hasta septiembre de 2017.

Se han analizado los siguientes parámetros: temperatura ambiente y del agua, pH, oxígeno disuelto, sólidos totales disueltos, alcalinidad, dureza, cloruros, sulfatos, hierro total, nitritos, nitratos, materia orgánica, fenoles totales, *Coliformes totales*, *E. coli* y *Pseudomonas aureginosa*.

- Las **temperaturas** del agua en los tres periodos presentan un comportamiento similar, lo cual resulta acorde con el registro de las temperaturas de cada época del año.

- Los valores de **pH** para los tres periodos analizados son superiores a 7, por lo que son aguas alcalinas. En noviembre de 2015 del periodo II, las muestras de las zonas M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub> y M<sub>7</sub> exceden los niveles de pH máximos permitidos para aguas de consumo establecidas por el CAA (pH de 6,5 a 8,5). Los valores medios calculados para cada muestra presentan un incremento a medida que se avanza en el recorrido del canal por la ciudad.
- El **oxígeno disuelto** evaluado resultó ser similar entre todos los valores medios de cada muestra en los periodos I y III, mientras que en el periodo II se produce un leve descenso de los valores OD a partir del punto de muestreo M<sub>2</sub>.
- Los valores de **sólidos totales disueltos** no presentan variaciones importantes a medida que se desplaza el CSM en su recorrido por la Ciudad. Los valores medios calculados muestran un leve incremento en las zonas de muestreo M<sub>6</sub> y M<sub>7</sub> próximas a la salida del CSM de la ciudad.
- Respecto a la **alcalinidad** expresada como CaCO<sub>3</sub> en mg.L<sup>-1</sup>, ninguna muestra en los tres periodo estudiados, exceden el nivel máximo permitido. Del análisis de las medias calculadas para cada muestra, surge en el periodo I un leve incremento en los puntos de muestreo M<sub>4</sub> y M<sub>5</sub>, mientras que en el periodo III, se aprecia en las zonas M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> y M<sub>5</sub> que corresponden a las zonas más pobladas.

- Los valores de **dureza total** en los tres periodos analizados no exceden los niveles máximos permitidos para agua de consumo establecidos por el CAA de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ .
- Las concentraciones de **cloruros** calculadas en los tres periodos analizados tampoco superan los niveles máximos permitidos para aguas de consumo establecidos por el CAA de  $350 \text{ mg.L}^{-1}$ . Del análisis de las medias para cada muestra se observa un leve incremento que aumenta cada año desde 2014 a 2017.
- Respecto a los niveles de **sulfatos** encontrados en los tres periodos estudiados, en ninguno se exceden de los niveles máximos permitidos para aguas de consumo establecidos por el CAA de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ . Las medias calculadas para cada muestras presentan similitud en los tres periodos.
- Las concentraciones de **hierro** que superan el límite establecido por el CAA ( $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en todas las zonas de muestreo desde los meses de enero y abril de 2015 (periodo I), de abril de 2016 (periodo II) y, en los siete puntos de muestreo del CSM, de enero de 2017 (periodo III). Para las medias calculadas de cada muestra se observa que en el periodo I no hay una gran variación, mientras que en el periodo II se aprecia un leve incremento en las zonas M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub> y M<sub>7</sub>. En el periodo III los valores más elevados de la media corresponden a las zonas de más población, M<sub>4</sub> y M<sub>5</sub>.
- Las determinaciones de **nitritos** en todas las muestras y en todos los meses de enero de 2015, 2016 y 2017 exceden el máximo establecido para N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> por el CAA ( $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) y también, en los puntos de mayor población:

M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> y M<sub>5</sub> en abril de 2016. Las medias calculadas para cada muestra presentan muy poca variación en los tres periodos estudiados. Si bien, los niveles de nitritos son muy altos, próximos e incluso superando los valores permitidos, existiendo, por tanto una contaminación de estos iones en el canal.

- Las concentraciones de nitrógeno como **nitratos** obtenidas durante los tres periodos no exceden los 45,000 mg.L<sup>-1</sup>, valor que se fija como valor máximo permitido el CAA. En todos los casos sus valores disminuyen levemente a medida que se desplaza la toma de muestra a lo largo del canal. Los valores medios presentan un comportamiento similar.
- La concentración de **materia orgánica** en los tres periodos analizados y en los siete puntos de toma de muestras del canal mostraron valores superiores a 3,360 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. Esto indica una contaminación casi generalizada por MO. Los valores medios muestran un leve incremento en los puntos de muestreo M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub> del periodo I, y en las zonas M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> y M<sub>5</sub> en el periodo III, que corresponde a zonas de intenso uso del canal con fines recreativos.
- Uno de los mayores problemas de contaminación encontrados en el CSM se refiere a la concentración de **fenoles totales**. En los tres periodos estudiados presentan un valor medio de aproximadamente de 0,282 mg.L<sup>-1</sup> lo que supera ampliamente el nivel máximo permitido de 0,005 mg.L<sup>-1</sup> (DR 831/93) en todos los puntos de su recorrido por la ciudad. El CSM no presenta fuentes de origen antropogénicos de FT, su presencia se debería

principalmente a la descomposición de MO. Las medias calculadas para cada muestra presentan un comportamiento similar en los tres periodos, con un leve incremento de sus valores en las zonas M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub> y M<sub>6</sub> que corresponden a las zonas más pobladas. En este punto, hay que indicar que **los resultados obtenidos de este estudio representan el primer trabajo conseguido para llevar a cabo la evaluación del agua del CSM respecto a los fenoles totales.**

- En lo que se refiere al análisis de diferentes **parámetros microbiológicos**, se han evaluado indicadores de contaminación fecal tales como: *grupo coliformes*, *E. coli* y *Pseudomonas aeruginosa*.
- Los valores de **Coliformes totales**, de todas las muestras analizadas superan el límite máximo permitido para agua de consumo según el CAA (*Coliforme totales*: igual o menor de 3 UFC en 100 ml). Los valores medios oscilan entre 1.200 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 157.000 UFC.100 mL<sup>-1</sup>, lo que significa un contenido de mil o cien mil veces superior al máximo establecido.
- Los valores de **E. coli** presentan similitud a lo planteado para *Coliforme totales*, todas las muestras superan el valor máximo permitido por el CAA (*E. coli*: ausencia de UFC en 100 ml). Los valores medios oscilan entre 550 UFC.100 mL<sup>-1</sup> a 159.000 UFC 100 mL<sup>-1</sup>.
- En general, los valores de *Coliformes totales* y *E. coli* resultaron los más elevados especialmente en los meses de enero de 2015, 2016 y 2017.

- En los tres periodos estudiados, la cantidad de ***Pseudomonas aeruginosa*** presente, indica que las muestras analizadas superan el límite fijado para agua de consumo por el CAA (*Pseudomonas aeruginosa*: ausencia de UFC en 100 ml), excepto para el mes de septiembre y octubre del año 2014 y septiembre de 2015. De los valores obtenidos surge un comportamiento parecido en los tres periodos, con un leve incremento de sus valores desde M<sub>1</sub> a M<sub>7</sub>. El contenido de *Pseudomonas aeruginosa* varia desde un mínimo de 0 UFC.1000 mL<sup>-1</sup> a 750 UFC.100 mL<sup>-1</sup>.

Los resultados generales del estudio microbiológico nos indican que las aguas estan en mal estado microbiológico con una elevada carga de microorganismos de origen fecal, los cuales podrían acompañar a microorganismos potencialmente patógenos. Esta contaminación fecal proviene posiblemente de los vertidos domésticos, del ganado y animales sueltos a los largo del canal.

A modo de conclusión general y de acuerdo a los resultados obtenidos se evidencia un deterioro de las aguas del CSM, siendo los parámetros de hierro, nitritos, MO, FT, *Coliformes totales*, *E. coli* y *Pseudomonas aureginosa*, los más importantes por sus elevadas concentraciones encontradas, las cuales superan los límites fijados por las normativas vigentes consultadas.

A partir de los resultados obtenidos en este estudio analítico de las aguas del CSM en todo su recorrido por la Ciudad Capital de Santiago del Estero se podría concluir, que no son aguas aptas para uso recreativo ni de consumo.

De aquí, la importancia de este trabajo como punto de referencia de la calidad de las aguas superficiales del Canal San Martin, para que el gobierno pueda tomar decisiones respecto al manejo y seguridad en el Canal.

# *Bibliografía*

- Acuña, J. (2009). Los recursos hídricos de usos múltiples como factor de desarrollo regional. In Buenos Aires: Docencia, 2009 (Ed.), *Región noroeste : De los clamores de la historia a los desafíos del futuro* (V.3 ed., ). Buenos Aires, Argentina: Buenos Aires: Docencia, 2009. Retrieved from [http://bibliotecas.ucasal.edu.ar/opac\\_css/index.php?lvl=notice\\_display&id=58735](http://bibliotecas.ucasal.edu.ar/opac_css/index.php?lvl=notice_display&id=58735).
- AENOR. (2007). Norma UNE-EN ISO 5667-1:2007. Retrieved from [http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0039561#.Wt\\_oEC7wZ0w](http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0039561#.Wt_oEC7wZ0w).
- AENOR.(2010). Norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 Retrieved from [http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0033865#.Wt\\_ruC7wZ0w](http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0033865#.Wt_ruC7wZ0w).
- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. (2018). Environmental Protection Agency EPA. Retrieved from <http://www.epa.gov/espanol/agua.html>.
- Bellos, D., & Sawidis, T. (2005). Chemical pollution monitoring of the river pinios (Thessalia—Greece). *Journal of Environmental Management*, 76(4), 282-292.
- Camacho, C. (2009). Compuestos fenólicos y el Medio Ambiente. *Centro de Tecnología Enzimática (CETENZ). Universidad de Matanzas. Facultad de Agronomía. Cuba. 29p.*

- 
- Cañavate, J. H. (2010). La determinación volumétrica de sulfatos. *Anales De La Universidad De Murcia (Ciencias)*.
- Chán Santisteban, M. L., & Peña, W. (2015). Evaluación de la calidad del agua superficial con potencial para consumo humano en la cuenca alta del Sis Iacán, Guatemala. *Cuadernos De Investigación UNED, 7(1), 19-23*.
- Chang, N. B., Chen, H. W., & Ning, S. K. (2001). Identification of river water quality using the fuzzy synthetic evaluation approach. *Journal of Environmental Management, 63(3), 293-305*.
- Código Alimentario Argentino. (2012). Capítulo XII. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Retrieved from [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_XII.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf)
- Coello, J. R., Ormaza, R. M., Déley, A. R., Recalde, C. G., & Rios, A. C. (2014). Aplicación del ICA-NSF para determinar la calidad del agua de los Ríos Ozogoche, Pichahuiña y Pomacocho- Parque Nacional Sangay-Ecuador. *Revista Del Instituto De Investigación de La Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, 16(31)*.
- Beltrán, R. C., & Castro, A. R. (2003). Garantía de calidad en los laboratorios analíticos. *Síntesis, Madrid, Spain, 212*.
- Connor, R. (2015). *The United Nations world water development report 2015: Water for a sustainable world ( Vol. 1)*. UNESCO Publishing.

Connor, R., Renata, A., Ortigara, C., Koncagül, E., Uhlenbrook, S., Lamizana-Diallo, B. M., ... & Hendry, S. (2017). The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource. *The United Nations World Water Development Report*.

de Santos, D. (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. *Título Original Standard Methods*, 17.

del Agua, Tercer Foro Mundial. (2003). Informe de las naciones unidas, sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: "Agua para todos, agua para la vida". *Kioto (Japón)*.

Demin, P., Barrera, M. B., Assán, M., Delgado, E., Baravalle, F., Gorosito, S. M., . . . & Curarello, J. (2016). Calidad de agua de riego. Variación espacial y temporal en el canal Principal del Este del Dique Las Pirquitas, provincia de Catamarca. *Revista Estudios Ambientales-Environmental Studies Journal*, 4(1), 4-18.

Diario El Liberal. (2017, 18-10-2017). Encuentran un cuerpo flotando en el canal san martín. *Diario El Liberal* Retrieved from <https://www.elliberal.com.ar/noticia/373586/encuentran-cuerpo-flotando-canal-san-martin>

Diario Jornada. (2017, 27-07-2017). Fiscal denuncia a un ingenio por la contaminación del Río Salí. *Diario Jornada* Retrieved from [http://www.diariojornada.com.ar/192853/sociedad/fiscal\\_denuncia\\_a\\_un\\_ingenio\\_por\\_la\\_contaminacion\\_del\\_rio\\_sali/](http://www.diariojornada.com.ar/192853/sociedad/fiscal_denuncia_a_un_ingenio_por_la_contaminacion_del_rio_sali/)

Durand Alegría, J. S., Gallego Picó, A., García Mayor M. A., Pradana Pérez J. A. (2003). Universidad Nacional de Educación a Distancia (Ed.), *Análisis de aguas potables. Madrid: Dpto. de Ciencias Analíticas. Universidad Nacional de Educación a Distancia*. ISBN 84-362-4716-7.

Edokpayi, J. N., Odiyo, J. O., Popoola, E. O., & Msagati, T. A. (2018). Evaluation of microbiological and physicochemical parameters of alternative source of drinking water: A case study of Nzhelele River, South Africa. *The Open Microbiology Journal*, 12, 18.

Food and Drug Administration. (2018)FDA, U.S. Food and Drug Administracion. Administracion de Alimentos y Drogas. Retrieved from <http://www.fda.gov>.

Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental. (2018). Agua en el planeta. Retrieved from <https://agua.org.mx/en-el-planeta/#cuanta-hay>.

Gemmell, M. E., & Schmidt, S. (2013). Is the microbiological quality of the Msunduzi River (KwaZulu-Natal, South Africa) suitable for domestic, recreational, and agricultural purposes. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6551-6562.

Glatstein, D., Pilán, T., Bazán, R., Larrosa, N., Cerminato, F., O'Mill, P., Reuter, F. (2010). Índices de calidad de agua de los principales tributarios del Embalse Río Hondo. *Revista Ciencia*, 5(20), 75-86.

Guiteras, J., Fonrodona, G., & Rubio, R. (2003). *Curso experimental en química analítica Síntesis*.

Instituto Nacional de Estadística y Censo. República Argentina. (2018). Censo 2010. Retrieved from [https://www.indec.gov.ar/nivel4\\_default.asp?id\\_tema\\_1=2&id\\_tema\\_2=41&id\\_tema\\_3=135](https://www.indec.gov.ar/nivel4_default.asp?id_tema_1=2&id_tema_2=41&id_tema_3=135)

Kowalkowski, T., Zbytniewski, R., Szpejna, J., & Buszewski, B. (2006). Application of chemometrics in river water classification. *Water research*, 40(4), 744-752.

Ley 24.051, Decreto Reglamentario 831/93 (1993). Ministerio de Justicia y Derechos Humanos. Presidencia de la Nación. Retrieved from <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/1000014999/12830/texact.htm>.

López Pasquali, C. (2010). El agua como recurso. In Lucrecia (Ed.), *El agua que has de beber* (1<sup>ra</sup> ed., pp. 27-44). Santiago de Estero, Argentina: lucrecia.

López Sardi, E. M., García, B., Reynoso, Y., González, P., & Larroudé, V. (2016). Calidad del agua para usos recreativos desde las perspectivas de la seguridad e higiene laboral y la salud pública. Estudio de caso.

Malpartida, A. R. (2003). La cuenca del Río Matanza-Riachuelo. *Revisión de antecedentes de recursos naturales, compuestos xenobióticos y otros polutantes en la cuenca*.

Markel, S., & Patel, S. (2017). Detection of elevated levels of Escherichia coli in the Oconee River Greenway.

Miller, J. N. & Miller, J. C. (2002) Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Editorial Pearson Educación S. A. Madrid.

Mohan, J., Prakash, R., Behari, J. R. (2004). Electrochemical detection and catalytic oxidation of phenolic compounds over nickel complex modified graphite electrode. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2(2), 25-33. Retrieved from <http://www.ecology.kee.hu>.

Montenegro de Siquot, O. (2010). Derecho al agua. In Lucrecia (Ed.), *El agua que has de beber* (Lucrecia ed., pp. 289-310). Santiago del Estero, Argentina: Lucrecia.

Nadal, F., Ruiz, M., Rodríguez, M. I., Halac, S., & Olivera, P(2012). Evaluación de la calidad de agua para uso recreativo del embalse San Roque, Córdoba, Argentina.

Nelder, J. A., & Mead, R. (1965). A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, 7(4), 308-313.

Nuevodiario. (2016). Dan cuenta de detalles históricos de la obra del del canal san martin. Retrieved from <http://www.nuevodiarioweb.com.ar/noticias/2016/08/06/40441-dan-cuenta-de-detalles-historicos-de-la-obra-del-canal-san-martin> .

Nuevo Diario web. (2016, 06-01-2016). Hallaron el cuerpo de un hombre flotando en el canal san martín. *Nuevo Diario Web* Retrieved from <http://www.nuevodiarioweb.com.ar/noticias/2016/01/06/1750-hallaron-el-cuerpo-de-un-hombre-flotando-en-el-canal-san-martin>.

Nuevo Diario web. (2016, 01-02-2016). Los niveles de mortalidad de peces han disminuido. *Nuevo Diario Web* Retrieved from <http://www.nuevodiarioweb.com.ar/noticias/2016/01/02/1096-los-niveles-de-mortalidad-de-peces-han-disminuido>.

Nuevo Diario web. (2016, 18-03-2016). Hicieron una inspección ambiental en el Río Dulce. *Nuevo Diario web* Retrieved from <http://www.nuevodiarioweb.com.ar/noticias/2016/03/18/14301-inspeccion-ambiental-en-el-rio-dulce>.

OMS y UNICEF. Comunicado de prensa. (2017). 2100 millones de personas carecen de agua potable en el hogar y más del doble no disponen de saneamiento seguro. Retrieved from <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2017/water-sanitation-higiene/es/>.

Organización Mundial de la Salud. OMS. (2000 y 2006). *Guías para ambientes seguros en aguas recreativas. Volumen 2 - Piscinas, balnearios y ambientes de agua recreativa similares.*) Ginebra.

- 
- Panreac Química. (2000). In Panreac Química S.A (Ed.), *Analíticos en alimentaria. métodos oficiales de análisis. aguas potables de consumo público y aguas de bebida envasadas*. Centre Telematic.
- Pasquali, C. L., Hernando, P. F., & Alegria, J. D. (2007). Spectrophotometric simultaneous determination of nitrite, nitrate and ammonium in soils by flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 600(1-2), 177-182.
- Pedrinaci, E., Alcalde, S., Alfaro, P., Almodóvar, G. R., Barrera, J. L., Belmonte, Á., Crespo-Blanc, A. (2013). Tema del día: Alfabetización en ciencias de la tierra. *Enseñanza De Las Ciencias De La Tierra*, 21(2), 117-129.
- Poi de Neiff, A., Patiño, C., Neiff, J. J., & Ramos, A. O. (2003). Calidad del agua en el tramo bajo del Río Negro (Chaco, Argentina). *FACENA*, 19, 67-85.
- Porelpaisadmin. (2017, 28-07-2017). Santiago del estero: Alarma por contaminación en la cuenca del Río Salí Dulce. Retrieved from <http://porelpais.com.ar/contaminacion-cuenca-sali-dulce/>.
- Rodriguez, C., Mancini, M., Prospero, C., Weyers, A., & Alcantú, G. (2016). Calidad de agua de una laguna recreacional del Centro-Oeste de la provincia de Córdoba, Argentina. *Revista AquaTIC*, (12).
- Romero Pérez, J. E. (2014). El agua como derecho fundamental. *Aída, Revista De La Asociación Internacional De Derecho Administrativo*, (16), 125-154.

- Rosli, N. A., Zawawi, M. H., & Bustami, R. A. (2012). Salak river water quality identification and classification according to physico-chemical characteristics. *Procedia Engineering*, 50, 69-77.
- Sanmarco, G. L., & Urtubey, E. D. (2015). Inminente desaparición de la antigua boca toma del Canal San Martín. *Jornada De Técnicas De Reparación y Conservación Del Patrimonio*, 4.
- Salud, O. M. (2006). Guías para la calidad del agua potable. *Avenue Appia*, 1211.
- Sartorius. (2018). Combisart.the economic way for fast and reliable colony counting. Retrieved from <https://www.sartorius.com/ui/images/hae/hf0/8874823090206.pdf>
- Sartorius. (2018). Monitoring the quality of beverages, water and foods. Retrieved from <https://www.sartorius.com/ui/images/hfe/h25/8813807304734.pdf>.
- Secretaria del Agua del Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero. (2010). Diagnóstico del area de influencia del proyecto. Capítulo 4. Retrieved from <http://www.ucpyrfe.gov.ar/PIHNG-1843/Cap04-SEstr.pdf>.
- Servicio Meteorológico Nacional. (2018). Caracterización: Estadísticas de largo plazo. Retrieved from <https://www.smn.gob.ar/caracterizaci%C3%B3n-estad%C3%ADsticas-de-largo-plazo>
- Sonneveld, B. G. J. S., & Alfarrá, A. (2018). Nature-based solutions for managing water availability in: The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-based solutions for water.

Unidad Ejecutora del Servicio de Riego del Río Dulce: UESRRD (2017). Sitio web oficial desarrollado por personal de la UESRRD. Retrieved from <http://www.riegoriodulce.gov.ar/>

United Nations World Water Assessment Programme Secretariat (WWAP). (2016). Water and jobs.

Universidad Nacional de Santiago del Estero, Universidad Nacional de Córdoba, Dirección Provincial de Aguas y Saneamiento, Subsecretaria de Recursos Hídricos. (2007). Ministerio del Interior, obras públicas y viviendas. Presidencia de la Nación. (Ed.), *Programa de monitoreo del Embalse de Río Hondo. Capítulo 4. Tributarios del Embalse de Río Hondo* Retrieved from <http://provincia25.gob.ar/obras-publicas/cuenca-del-rio-sali-dulce.php>

US Environmental Protection Agency. (1999). EPA. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Environmental Protection Agency EPA. *Methods for chemical Analisis of Water and Waster*. EPA 821-C-99-004. Washington, DC.

Water, U. N. (2014). The United Nations world water development report 2014: water and energy. *United Nations, Paris*

*Anexos*

## A.1

<b>SIMPLEX</b>	<b>1P/FENOL</b>	<b>CON 4 VOLUMENES DE INYECCIÓN</b>					
Simplex N°1		Factor					
		Vol Iny	BR1	BR2		N°	
Coordenadas de los		X1	X2	X3	Respuesta	Vértice	
vértices de retención		250	50	50	0,125	2	
		250	50	25	0,137	1	
		250	25	50	0,116	3	
		125	50	50	0,09	4	
Sumatoria		500	100	75			
$P = S/k$		250	50	37,5			
<b>w</b>		250	25	50			
<b>(P - W)</b>		0	25	-12,5			
<b>R = P + (P - W)</b>		200	65	40	0,14	5	
<b>(P-W)/2</b>							
<b>Cw = P - (P - W) / 2</b>							
<b>Cr = P + (P - W) / 2</b>							
<b>E = R + (P - W)</b>		170	75	40	0,117	6	
A) Si $N \leq R \leq B$ use simplex B:NR							
<b>B) Si <math>R &gt; B</math> calcule y evalúe E</b>							
<b>i) Si <math>E \geq B</math> use simplex BNE</b>							
ii) Si $E < B$ use simplex BNR							
C) Si $R < N$							
<b>i) Si <math>R \geq W</math> calcule Cr use simplex BNCr</b>							
ii) Si $R < W$ calcule Cw use simplex BNCw							
Vértice de Expansión $E = P + 2 (P - W) = R + (P - W)$							
Simplex N°2		Factor					
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°	
Coordenadas de los		X1	X2	X3		Vértice	
B		200	60	40	0,14	5	
N		250	50	25	0,137	1	
Sumatoria		450	110	65			
$P = S/k$		225	55	32,5			
<b>W</b>		250	50	50	0,125		
<b>(P - W)</b>		-25	5	-17,5			
<b>R = P + (P - W)</b>		200	60	30	0,176	7	
<b>(P-W)/2</b>		-13					

$Cw = P - (P - W) / 2$						
$Cr = P + (P - W) / 2$		210	65	30	0,18	8
$E = R + (P - W)$						
Simplex N°3		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		Vértice
B		210	65	30	0,18	8
N		200	60	30	0,176	7
Sumatoria		410	125	60		
$P = S/k$		205	63	30		
W		200	60	40	0,14	5
$(P - W)$		5	3	-10		
$R = P + (P - W)$		210	65	20	0,175	9
$(P-W)/2$		3	1	-5		
$Cw = P - (P - W) / 2$		200	60	35	0,186	10
$Cr = P + (P - W) / 2$						
$E = R + (P - W)$						
		Como $R < W$ calculo $Cw$ y uso $CW$				
Simplex N°4		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		Vértice
B		210	65	30	0,18	8
N		200	60	30	0,176	7
Sumatoria		410	125	60		
$P = S/k$		205	63	30		
w		200	60	35	0,186	10
$(P - W)$		5	3	-5		
$R = P + (P - W)$		210	65	25	0,175	
$(P-W)/2$		2,5				
$Cw = P - (P - W) / 2$						
$Cr = P + (P - W) / 2$		210	65	30	0,17	11
$E = R + (P - W)$						
Simplex N°5		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		Vértice
B		210	65	30	0,18	8
N						11
Sumatoria		420	130	60		
$P = S/k$		210	65	30		
W		200	60	30	0,176	7

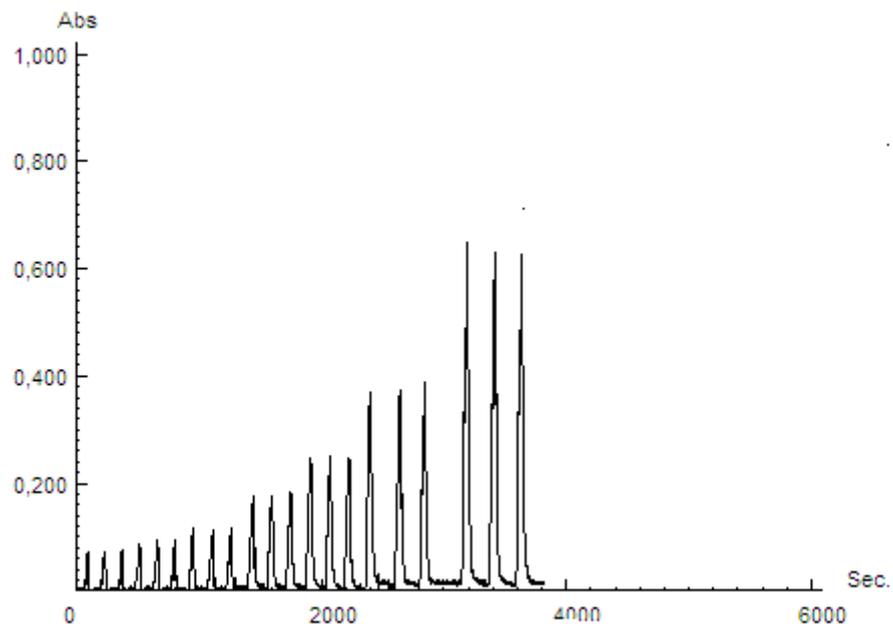
(P - W)		10	5	0		
$R = P + (P - W)$						
$(P - W) / 2$						
$Cw = P - (P - W) / 2$						
$Cr = P + (P - W) / 2$						
$E = R + (P - W)$						
Simplex N°6		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		Vértice
B		230	75	30	0,234	
N		220	70	30	0,217	12
Sumatoria		450	145	60		
$P = S/k$		225	73	30		
W		210	65	30	0,18	
(P - W)		15	8	0		
$R = P + (P - W)$		240	75	30	0,234	13
$(P - W) / 2$		8	4	0		
$Cw = P - (P - W) / 2$		220	70	30	0,245	14
$Cr = P + (P - W) / 2$						
$E = R + (P - W)$						
			Hago BNR			
Simplex N° 7		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		Vértice
B		220	70	30	0,245	
N		230	75	30	0,234	
Sumatoria		450	145	60		
$P = S/k$		225	72,5	30		
W		220	70	30	0,245	
(P - W)		5	3	0		
$R = P + (P - W)$		230	75	30	0,234	15
$(P - W) / 2$						
$Cw = P - (P - W) / 2$						
$Cr = P + (P - W) / 2$						
Simplex N° 8		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		Vértice
B		230	75	30	0,234	
N		230	75	30	0,234	
Sumatoria		460	150	60		

$P = S/k$		230	75	30		
W		220	70	30	0,245	
$(P - W)$		10	5	0		
$R = P + (P - W)$		240	80	30	0,254	16
$(P-W)/2$						
$Cw = P - (P - W) / 2$						
$Cr = P + (P - W) / 2$						
$E = R + (P - W)$		250	80	30	0,245	17
Simplex N° 9		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		Vértice
B		240	80	30	0,254	
N		250	80	30	0,245	
Sumatoria		490	160	60		
$P = S/k$		245	80	30		
W		230	75	30	0,234	
$(P - W)$		15	5	0		
$R = P + (P - W)$		260	80	30	0,264	18
$(P-W)/2$		7,5	2,5	0		
$Cw = P - (P - W) / 2$						
$Cr = P + (P - W) / 2$		250	80	30	0,245	19
$E = R + (P - W)$						
Simplex N°10		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		vértice
B		240	80	30	0,254	
N		250	80	30	0,245	
Sumatoria		490	160	60		
$P = S/k$		245	80	30		
W		250	80	30	0,245	
$(P - W)$		-5	0	0		
$R = P + (P - W)$		240	80	30	0,256	20
$(P-W)/2$						
$Cw = P - (P - W) / 2$						
$Cr = P + (P - W) / 2$						
Simplex N°11		Factor				
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		vértice
B		240	80	30	0,256	
N		240	80	30	0,256	

Sumatoria		480	160	60		
$P = S/k$		240	80	30		
W		250	80	30	0,245	
$(P - W)$		-10	0	0		
$R = P + (P - W)$		230	80	30	0,243	21
$(P-W)/2$		-5	0	0		
$Cw = P - (P - W) / 2$		245	80	30	0,256	22
$Cr = P + (P - W) / 2$						
Simplex N°12	Factor					
		Vol Iny	BRC	BRC	Respuesta	N°
Coordenadas de los		X1	X2	X3		vértice
B		240	80	30	0,256	
N		240	80	30	0,256	
Sumatoria		480	160	60		
$P = S/k$		240	80	30		
W		245	80	30	0,256	
$(P - W)$		-5	0	0		
$R = P + (P - W)$		235	80	30	0,239	23
$(P-W)/2$		-2,5	0	0		
$Cw = P - (P - W) / 2$		242,5	80	30	0,255	24
$Cr = P + (P - W) / 2$						

A.2

### ABSORBANCE vs TIME



## A.3 Análisis físico-químicos

pH		Periodo I						
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	
1	7,23 ± 0,01	7,72 ± 0,01	7,87 ± 0,01	7,69 ± 0,01	7,92 ± 0,02	7,64 ± 0,01	7,68 ± 0,01	
2	7,27 ± 0,01	7,77 ± 0,00	7,93 ± 0,01	7,72 ± 0,01	7,87 ± 0,01	7,39 ± 0,01	7,66 ± 0,01	
3	7,25 ± 0,01	7,87 ± 0,01	7,96 ± 0,01	7,81 ± 0,02	7,96 ± 0,01	7,49 ± 0,01	7,72 ± 0,01	
4	7,33 ± 0,02	7,80 ± 0,01	8,01 ± 0,03	7,85 ± 0,03	7,90 ± 0,01	7,54 ± 0,01	7,74 ± 0,02	
5	7,39 ± 0,01	7,73 ± 0,01	8,07 ± 0,01	7,98 ± 0,03	8,10 ± 0,01	7,51 ± 0,01	7,80 ± 0,02	
6	7,46 ± 0,01	7,78 ± 0,02	8,10 ± 0,02	7,88 ± 0,01	7,80 ± 0,01	7,58 ± 0,01	7,77 ± 0,01	
7	7,43 ± 0,01	7,82 ± 0,01	8,21 ± 0,01	8,11 ± 0,02	7,80 ± 0,01	7,55 ± 0,01	7,82 ± 0,01	
		Periodo II						
Muestra	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	
1	7,69 ± 0,01	7,80 ± 0,01	8,35 ± 0,01	7,71 ± 0,00	8,10 ± 0,01	7,84 ± 0,01	7,92 ± 0,01	
2	7,77 ± 0,01	7,92 ± 0,01	8,42 ± 0,00	7,79 ± 0,00	8,09 ± 0,01	7,84 ± 0,01	7,97 ± 0,01	
3	7,87 ± 0,00	7,93 ± 0,01	8,57 ± 0,01	7,98 ± 0,01	8,08 ± 0,01	7,85 ± 0,01	8,05 ± 0,01	
4	7,81 ± 0,00	7,91 ± 0,01	8,73 ± 0,01	8,03 ± 0,00	8,15 ± 0,01	7,86 ± 0,01	8,08 ± 0,01	
5	7,73 ± 0,00	7,82 ± 0,01	8,78 ± 0,01	8,15 ± 0,01	8,24 ± 0,01	7,86 ± 0,01	9,00 ± 0,01	
6	7,78 ± 0,00	7,85 ± 0,01	8,83 ± 0,01	8,26 ± 0,01	8,25 ± 0,01	7,84 ± 0,01	8,14 ± 0,01	
7	7,82 ± 0,01	7,95 ± 0,01	9,02 ± 0,01	8,42 ± 0,01	8,45 ± 0,01	7,84 ± 0,01	8,25 ± 0,01	
		Periodo III						
Muestra	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
1	8,25 ± 0,02	8,15 ± 0,01	8,20 ± 0,01	8,37 ± 0,01	8,69 ± 0,01	8,36 ± 0,01	8,34 ± 0,01	
2	8,15 ± 0,01	8,20 ± 0,01	8,23 ± 0,01	8,24 ± 0,01	8,30 ± 0,01	8,20 ± 0,01	8,22 ± 0,01	
3	8,14 ± 0,01	8,21 ± 0,01	8,25 ± 0,01	8,47 ± 0,01	8,35 ± 0,01	8,34 ± 0,01	8,29 ± 0,01	
4	8,23 ± 0,01	8,16 ± 0,00	8,19 ± 0,01	8,42 ± 0,01	8,45 ± 0,01	8,34 ± 0,01	8,30 ± 0,01	
5	8,18 ± 0,01	8,25 ± 0,02	8,27 ± 0,00	8,56 ± 0,01	8,42 ± 0,01	8,34 ± 0,01	8,34 ± 0,01	
6	8,15 ± 0,01	8,24 ± 0,02	8,29 ± 0,01	8,48 ± 0,01	8,72 ± 0,01	8,52 ± 0,03	8,40 ± 0,01	
7	8,19 ± 0,01	8,24 ± 0,01	8,33 ± 0,00	8,30 ± 0,01	8,74 ± 0,01	8,39 ± 0,01	8,37 ± 0,01	

OD (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III						
Muestra		sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA
1		8,80 ± 0,33	7,40 ± 0,25	9,50 ± 0,32	8,90 ± 0,32	9,20 ± 0,33	8,60 ± 0,32	8,73 ± 0,31	7,90 ± 0,26	6,80 ± 0,22	11,30 ± 0,23	6,80 ± 0,22	6,50 ± 0,21	3,80 ± 0,18	7,18 ± 0,22	6,10 ± 0,18	5,70 ± 0,15	10,80 ± 0,31	6,30 ± 0,16	7,60 ± 0,27	8,30 ± 0,31	7,47 ± 0,23
2		8,20 ± 0,32	5,20 ± 0,22	8,10 ± 0,31	7,80 ± 0,28	8,30 ± 0,30	7,60 ± 0,25	7,53 ± 0,28	8,20 ± 0,32	4,90 ± 0,18	11,60 ± 0,35	5,50 ± 0,20	5,80 ± 0,20	3,80 ± 0,17	6,50 ± 0,22	6,90 ± 0,25	6,10 ± 0,19	11,20 ± 0,34	6,80 ± 0,20	7,80 ± 0,28	8,50 ± 0,32	7,88 ± 0,26
3		7,80 ± 0,25	6,40 ± 0,25	8,40 ± 0,33	8,10 ± 0,25	7,60 ± 0,25	6,80 ± 0,25	7,52 ± 0,26	7,80 ± 0,28	6,10 ± 0,18	11,30 ± 0,42	5,00 ± 0,20	4,60 ± 0,19	3,80 ± 0,18	6,43 ± 0,25	6,70 ± 0,22	5,90 ± 0,16	11,10 ± 0,33	6,20 ± 0,16	8,10 ± 0,30	7,60 ± 0,28	7,60 ± 0,24
4		8,40 ± 0,30	7,50 ± 0,28	9,90 ± 0,33	9,30 ± 0,34	8,90 ± 0,31	6,70 ± 0,22	8,45 ± 0,30	8,40 ± 0,30	6,50 ± 0,19	10,20 ± 0,40	4,70 ± 0,19	4,30 ± 0,20	3,50 ± 0,17	6,10 ± 0,25	6,30 ± 0,20	5,50 ± 0,21	10,00 ± 0,42	4,50 ± 0,20	5,50 ± 0,21	3,40 ± 0,17	6,32 ± 0,26
5		8,10 ± 0,28	7,20 ± 0,23	9,30 ± 0,32	8,80 ± 0,31	9,10 ± 0,32	7,80 ± 0,28	8,38 ± 0,29	8,10 ± 0,28	6,60 ± 0,20	11,30 ± 0,38	4,10 ± 0,19	5,60 ± 0,21	3,40 ± 0,17	6,42 ± 0,25	6,50 ± 0,12	5,60 ± 0,10	11,30 ± 0,38	4,10 ± 0,19	5,60 ± 0,21	3,40 ± 0,17	6,42 ± 0,25
6		8,20 ± 0,31	7,40 ± 0,25	9,50 ± 0,31	8,70 ± 0,31	8,80 ± 0,29	7,70 ± 0,28	8,38 ± 0,29	8,20 ± 0,28	6,90 ± 0,22	11,10 ± 0,39	4,20 ± 0,20	5,30 ± 0,22	3,40 ± 0,16	6,43 ± 0,25	5,70 ± 0,16	6,60 ± 0,20	10,50 ± 0,27	6,10 ± 0,15	6,30 ± 0,18	5,30 ± 0,15	6,77 ± 0,19
7		8,70 ± 0,32	7,60 ± 0,28	9,80 ± 0,34	8,40 ± 0,30	8,20 ± 0,28	7,20 ± 0,22	8,32 ± 0,29								5,60 ± 0,17	6,90 ± 0,22	10,20 ± 0,25	5,80 ± 0,11	6,40 ± 0,20	5,20 ± 0,11	6,67 ± 0,18

STD (mg L <sup>-1</sup> )	Periodo I							Periodo II							Periodo III						
	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA
1	213,00 ± 9,22	270,50 ± 9,22	292,00 ± 10,23	313,80 ± 9,29	221,50 ± 8,29	232,00 ± 10,09	257,13 ± 8,01	270,50 ± 9,22	294,50 ± 8,82	362,00 ± 10,42	333,50 ± 9,47	242,50 ± 10,26	221,00 ± 10,45	287,33 ± 9,77	215,50 ± 9,29	316,00 ± 10,39	380,62 ± 9,88	318,00 ± 9,85	255,00 ± 9,49	300,50 ± 10,91	297,60 ± 9,97
2	208,00 ± 10,00	268,50 ± 10,22	285,00 ± 10,29	310,50 ± 9,54	204,50 ± 7,99	218,00 ± 9,19	249,08 ± 9,54	268,50 ± 8,88	291,50 ± 11,45	352,00 ± 10,95	330,00 ± 8,29	218,50 ± 11,02	226,00 ± 10,72	281,08 ± 10,22	220,00 ± 9,79	339,00 ± 11,53	383,66 ± 9,97	344,50 ± 9,67	247,00 ± 9,88	305,00 ± 10,42	306,53 ± 10,21
3	205,50 ± 8,22	268,00 ± 9,33	281,00 ± 9,29	308,50 ± 9,29	207,50 ± 9,00	216,50 ± 8,29	247,83 ± 8,90	205,50 ± 8,22	289,50 ± 10,29	363,00 ± 11,22	324,50 ± 9,96	221,50 ± 10,22	221,50 ± 10,00	281,33 ± 00,16	223,50 ± 9,88	347,00 ± 10,79	373,80 ± 10,79	331,00 ± 9,29	249,00 ± 9,69	303,50 ± 9,99	304,63 ± 10,07
4	206,50 ± 8,27	265,00 ± 9,84	279,50 ± 10,56	302,50 ± 9,57	211,50 ± 8,29	226,50 ± 10,29	248,58 ± 9,47	206,50 ± 8,27	287,50 ± 9,92	361,50 ± 12,00	322,00 ± 9,55	229,00 ± 9,92	225,50 ± 9,98	281,75 ± 10,23	209,50 ± 8,29	355,00 ± 10,52	367,68 ± 10,59	325,00 ± 10,29	245,00 ± 10,00	292,50 ± 10,57	299,11 ± 10,04
5	211,00 ± 7,98	268,00 ± 8,98	283,00 ± 10,22	298,00 ± 9,59	213,50 ± 9,82	229,00 ± 10,29	250,42 ± 9,48	211,00 ± 7,98	288,50 ± 10,32	363,00 ± 12,00	326,00 ± 10,22	239,50 ± 10,89	226,00 ± 9,82	285,17 ± 10,51	211,50 ± 10,29	337,50 ± 11,00	362,67 ± 11,25	336,00 ± 10,85	252,50 ± 10,20	307,50 ± 10,76	301,28 ± 10,73
6	212,00 ± 8,29	265,50 ± 9,89	274,50 ± 10,97	312,00 ± 9,99	219,50 ± 10,20	228,00 ± 10,19	251,92 ± 9,92	212,00 ± 8,29	288,00 ± 10,20	351,50 ± 11,22	341,50 ± 10,37	240,50 ± 10,82	226,00 ± 9,29	285,50 ± 10,35	206,50 ± 10,59	348,50 ± 11,21	384,68 ± 11,90	346,00 ± 10,20	273,50 ± 9,99	300,50 ± 10,22	309,95 ± 10,69
7	213,00 ± 9,62	270,00 ± 10,05	295,00 ± 9,98	299,00 ± 9,67	217,50 ± 9,29	224,00 ± 9,79	253,08 ± 9,73	213,00 ± 9,62	292,50 ± 9,89	355,00 ± 11,34	319,00 ± 9,78	240,00 ± 11,22	225,00 ± 10,00	283,58 ± 10,59	208,00 ± 10,55	348,00 ± 10,98	381,68 ± 10,98	322,00 ± 10,89	280,00 ± 9,76	291,50 ± 9,89	305,20 ± 10,51

ALCALINIDAD (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III						
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
1	240 ± 4	280 ± 4	320 ± 5	290 ± 4	330 ± 5	205 ± 3	278 ± 4	280 ± 4	500 ± 5	440 ± 5	420 ± 5	380 ± 4	240 ± 3	377 ± 4	400 ± 4	420 ± 4	380 ± 4	280 ± 4	360 ± 4	400 ± 5	373 ± 4	
2	240 ± 4	280 ± 4	320 ± 5	290 ± 4	310 ± 4	205 ± 2	274 ± 4	280 ± 4	440 ± 5	420 ± 5	410 ± 4	360 ± 4	240 ± 3	362 ± 4	420 ± 4	440 ± 5	380 ± 4	320 ± 5	400 ± 4	400 ± 5	393 ± 4	
3	220 ± 4	260 ± 4	290 ± 4	230 ± 3	370 ± 5	180 ± 2	258 ± 4	260 ± 4	440 ± 5	410 ± 4	400 ± 4	400 ± 4	240 ± 3	352 ± 4	460 ± 5	480 ± 5	420 ± 4	400 ± 4	420 ± 4	440 ± 5	437 ± 5	
4	280 ± 4	310 ± 5	370 ± 4	340 ± 3	330 ± 5	200 ± 2	305 ± 4	310 ± 5	480 ± 5	410 ± 5	400 ± 4	360 ± 4	280 ± 3	355 ± 4	440 ± 4	480 ± 5	400 ± 5	360 ± 4	440 ± 5	460 ± 5	430 ± 5	
5	260 ± 2	305 ± 5	360 ± 4	345 ± 4	380 ± 3	210 ± 3	310 ± 3	280 ± 4	480 ± 4	400 ± 4	320 ± 4	440 ± 4	480 ± 5	427 ± 4	440 ± 4	480 ± 4	420 ± 5	440 ± 4	440 ± 4	480 ± 5	427 ± 4	
6	260 ± 4	280 ± 4	350 ± 4	310 ± 3	290 ± 3	180 ± 2	278 ± 3	260 ± 4	460 ± 4	420 ± 5	320 ± 4	360 ± 4	410 ± 4	402 ± 4	440 ± 4	460 ± 4	420 ± 5	320 ± 4	360 ± 4	410 ± 4	402 ± 4	
7	260 ± 4	280 ± 4	350 ± 4	320 ± 3	295 ± 3	210 ± 3	286 ± 3	280 ± 4	420 ± 4	420 ± 4	400 ± 5	440 ± 4	410 ± 4	408 ± 4	440 ± 4	460 ± 4	420 ± 4	400 ± 5	320 ± 4	410 ± 4	408 ± 4	



CLORUROS (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III							
		sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
Muestra																							
1	42,28 ± 1,17	46,15 ± 1,58	43,50 ± 1,22	45,93 ± 1,77	59,64 ± 1,37	55,38 ± 1,35	48,81 ± 1,40	46,15 ± 1,58	60,35 ± 2,38	56,80 ± 1,97	58,93 ± 1,88	52,54 ± 1,23	48,28 ± 1,36	53,84 ± 1,85	46,07 ± 1,13	62,48 ± 2,10	61,06 ± 2,75	59,64 ± 2,28	61,06 ± 1,38	56,09 ± 1,56	57,73 ± 1,87		
2	43,38 ± 1,29	47,57 ± 1,67	44,20 ± 1,35	45,25 ± 1,67	58,93 ± 1,35	55,38 ± 1,32	49,12 ± 1,44	47,57 ± 1,67	60,35 ± 2,56	56,80 ± 1,81	58,22 ± 1,77	55,38 ± 1,28	43,46 ± 1,29	53,63 ± 1,82	44,50 ± 1,23	62,48 ± 2,05	61,06 ± 2,33	59,64 ± 1,56	58,22 ± 1,65	53,96 ± 1,56	56,64 ± 1,73		
3	42,46 ± 1,05	46,15 ± 1,63	44,10 ± 1,27	45,23 ± 1,57	59,64 ± 1,37	53,96 ± 1,33	48,59 ± 1,37	46,15 ± 1,63	58,22 ± 2,43	56,80 ± 1,46	57,51 ± 1,68	55,38 ± 1,32	41,04 ± 1,19	52,40 ± 1,64	46,77 ± 1,29	59,64 ± 1,83	61,06 ± 1,75	59,64 ± 1,98	52,54 ± 1,32	51,83 ± 1,35	55,25 ± 1,59		
4	42,36 ± 1,33	46,15 ± 1,87	44,50 ± 1,35	47,45 ± 1,87	59,64 ± 1,28	53,96 ± 1,23	49,01 ± 1,49	46,15 ± 1,87	58,93 ± 2,28	56,80 ± 1,67	58,22 ± 1,63	56,80 ± 1,27	42,46 ± 1,23	53,463 ± 1,74	47,67 ± 1,35	59,64 ± 1,78	59,64 ± 2,75	58,22 ± 1,76	53,96 ± 1,16	54,67 ± 1,47	55,63 ± 1,71		
5	41,96 ± 1,28	47,57 ± 1,56	45,60 ± 1,63	48,24 ± 1,85	59,64 ± 1,27	53,96 ± 1,28	49,50 ± 1,48	47,57 ± 1,56	58,93 ± 2,39	56,80 ± 1,89	58,22 ± 1,61	53,25 ± 1,35	43,04 ± 1,78	52,26 ± 1,70	46,67 ± 1,38	62,48 ± 1,73	61,00 ± 2,33	59,64 ± 1,68	52,54 ± 1,38	54,67 ± 1,56	56,17 ± 1,68		
6	42,18 ± 1,37	45,44 ± 1,27	44,30 ± 1,65	48,25 ± 1,58	58,22 ± 1,42	55,38 ± 1,33	48,96 ± 1,44	45,44 ± 1,27	58,93 ± 2,54	56,80 ± 2,05	58,22 ± 1,63	54,67 ± 1,17	43,46 ± 1,56	52,80 ± 1,83	45,38 ± 1,37	61,06 ± 1,65	61,06 ± 1,87	59,64 ± 1,67	51,12 ± 1,65	55,38 ± 1,58	55,61 ± 1,63		
7	43,55 ± 1,48	46,86 ± 1,66	45,38 ± 1,42	48,25 ± 1,38	59,64 ± 1,22	56,80 ± 1,45	50,08 ± 1,44	46,86 ± 1,66							45,7 ± 1,28	62,48 ± 1,67	61,06 ± 1,91	58,22 ± 1,77	51,12 ± 1,23	49,70 ± 1,43	54,71 ± 1,55		

SULFATOS (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III						
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
1	155 ± 5	173 ± 6	138 ± 4	134 ± 5	158 ± 4	166 ± 7	175 ± 5	173 ± 7	182 ± 8	158 ± 6	134 ± 5	204 ± 9	197 ± 8	175 ± 7	177 ± 7	192 ± 9	187 ± 8	154 ± 5	158 ± 6	187 ± 7	176 ± 7	
2	156 ± 4	168 ± 5	133 ± 3	135 ± 6	158 ± 4	166 ± 6	180 ± 5	182 ± 7	163 ± 6	163 ± 6	135 ± 4	228 ± 9	197 ± 7	179 ± 7	173 ± 7	168 ± 7	182 ± 8	163 ± 5	163 ± 5	182 ± 6	176 ± 6	
3	151 ± 4	168 ± 5	138 ± 4	125 ± 3	158 ± 5	161 ± 6	173 ± 4	180 ± 8	158 ± 7	158 ± 7	125 ± 5	216 ± 9	192 ± 8	173 ± 7	166 ± 7	192 ± 8	178 ± 7	168 ± 5	154 ± 4	173 ± 5	172 ± 6	
4	160 ± 5	171 ± 6	133 ± 5	125 ± 4	168 ± 5	170 ± 6	174 ± 5	175 ± 7	163 ± 7	163 ± 7	120 ± 3	211 ± 9	182 ± 7	174 ± 5	162 ± 4	197 ± 9	182 ± 8	168 ± 6	173 ± 6	178 ± 4	178 ± 6	
5	162 ± 4	174 ± 7	133 ± 5	120 ± 3	168 ± 6	177 ± 6	174 ± 5	175 ± 7	163 ± 6	163 ± 6	130 ± 4	211 ± 9	197 ± 7	174 ± 5	158 ± 5	197 ± 9	182 ± 8	168 ± 7	158 ± 6	168 ± 6	172 ± 7	
6	158 ± 5	170 ± 7	148 ± 5	130 ± 4	166 ± 6	168 ± 7	170 ± 6	177 ± 7	163 ± 7	148 ± 5	134 ± 4	211 ± 9	182 ± 7	170 ± 6	153 ± 7	187 ± 7	178 ± 7	158 ± 7	161 ± 6	163 ± 6	167 ± 7	
7	150 ± 3	165 ± 7	143 ± 4	134 ± 4	163 ± 7	170 ± 7	175 ± 5	177 ± 7	163 ± 6	143 ± 4	134 ± 4	211 ± 9	197 ± 8	175 ± 5	172 ± 8	182 ± 8	178 ± 7	166 ± 8	151 ± 5	182 ± 6	172 ± 7	
<b>Muestra</b>	<b>sep-15</b>	<b>oct-15</b>	<b>nov-15</b>	<b>dic-15</b>	<b>ene-16</b>	<b>abr-16</b>	<b>MEDIA</b>	<b>sep-16</b>	<b>oct-16</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>								
1	173 ± 7	182 ± 8	158 ± 6	134 ± 5	204 ± 9	197 ± 8	175 ± 7	171 ± 6	177 ± 7	163 ± 6	134 ± 5	211 ± 9	197 ± 8	176 ± 7								
2	168 ± 6	182 ± 7	163 ± 6	135 ± 4	228 ± 9	197 ± 7	179 ± 7	168 ± 6	182 ± 7	163 ± 6	135 ± 4	228 ± 9	197 ± 7	179 ± 7								
3	168 ± 7	180 ± 8	158 ± 7	125 ± 5	216 ± 9	192 ± 8	173 ± 7	168 ± 7	180 ± 8	158 ± 7	125 ± 5	216 ± 9	192 ± 8	173 ± 7								
4	168 ± 6	175 ± 7	163 ± 7	125 ± 5	216 ± 8	197 ± 7	174 ± 7	166 ± 7	175 ± 7	163 ± 7	120 ± 5	221 ± 7	197 ± 7	174 ± 7								
5	166 ± 7	177 ± 7	163 ± 7	120 ± 5	221 ± 7	197 ± 7	174 ± 7	163 ± 6	175 ± 7	158 ± 6	130 ± 4	211 ± 9	182 ± 7	170 ± 6								
6	163 ± 6	175 ± 7	158 ± 6	130 ± 4	211 ± 9	182 ± 7	170 ± 6	171 ± 6	177 ± 7	163 ± 6	134 ± 5	211 ± 9	197 ± 8	176 ± 7								
7	171 ± 6	177 ± 7	163 ± 6	134 ± 5	211 ± 9	197 ± 8	176 ± 7															
<b>Muestra</b>	<b>sep-16</b>	<b>oct-16</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>															
1	177 ± 7	192 ± 9	187 ± 8	154 ± 5	158 ± 6	187 ± 7	176 ± 7															
2	173 ± 8	192 ± 8	182 ± 6	163 ± 5	163 ± 5	182 ± 6	176 ± 6															
3	166 ± 7	192 ± 8	178 ± 7	168 ± 5	154 ± 4	173 ± 5	172 ± 6															
4	168 ± 7	197 ± 9	182 ± 8	168 ± 6	173 ± 6	178 ± 4	178 ± 6															
5	158 ± 7	197 ± 7	182 ± 8	168 ± 7	158 ± 6	168 ± 6	172 ± 7															
6	153 ± 7	187 ± 7	178 ± 7	158 ± 7	161 ± 6	163 ± 6	167 ± 7															
7	172 ± 8	182 ± 8	178 ± 7	166 ± 8	151 ± 5	182 ± 6	172 ± 7															

HIERRO TOTAL (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III						
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA					
1	0,055 ± 0,003	0,062 ± 0,004	0,110 ± 0,006	0,122 ± 0,005	0,41 ± 0,007	0,477 ± 0,008	0,206 ± 0,005	0,018 ± 0,000	0,049 ± 0,002	0,028 ± 0,001	0,210 ± 0,009	0,057 ± 0,002	0,018 ± 0,000	0,028 ± 0,001	0,443 ± 0,019	0,274 ± 0,011	0,170 ± 0,007					
2	0,047 ± 0,002	0,052 ± 0,001	0,098 ± 0,005	0,119 ± 0,004	0,397 ± 0,006	0,401 ± 0,006	0,187 ± 0,004	0,059 ± 0,002	0,049 ± 0,002	0,048 ± 0,002	0,191 ± 0,008	0,062 ± 0,002	0,031 ± 0,001	0,227 ± 0,009	0,363 ± 0,015	0,232 ± 0,010	0,150 ± 0,006					
3	0,042 ± 0,003	0,047 ± 0,002	0,095 ± 0,005	0,133 ± 0,005	0,339 ± 0,006	0,433 ± 0,007	0,181 ± 0,005	0,059 ± 0,002	0,069 ± 0,003	0,079 ± 0,003	0,194 ± 0,007	0,071 ± 0,003	0,028 ± 0,001	0,234 ± 0,011	0,354 ± 0,012	0,295 ± 0,014	0,167 ± 0,007					
4	0,043 ± 0,005	0,048 ± 0,002	0,099 ± 0,004	0,166 ± 0,006	0,381 ± 0,005	0,411 ± 0,007	0,191 ± 0,005	0,059 ± 0,002	0,10 ± 0,004	0,059 ± 0,002	0,388 ± 0,010	0,110 ± 0,003	0,038 ± 0,001	0,288 ± 0,013	0,464 ± 0,017	0,299 ± 0,015	0,199 ± 0,008					
5	0,044 ± 0,002	0,048 ± 0,003	0,096 ± 0,005	0,158 ± 0,006	0,360 ± 0,005	0,405 ± 0,007	0,185 ± 0,005	0,048 ± 0,005	0,078 ± 0,003	0,099 ± 0,003	0,371 ± 0,010	0,110 ± 0,003	0,042 ± 0,002	0,285 ± 0,012	0,425 ± 0,020	0,286 ± 0,014	0,188 ± 0,009					
6	0,037 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,048 ± 0,005	0,157 ± 0,006	0,317 ± 0,005	0,427 ± 0,007	0,167 ± 0,004	0,059 ± 0,002	0,078 ± 0,003	0,048 ± 0,002	0,333 ± 0,010	0,096 ± 0,003	0,038 ± 0,001	0,235 ± 0,010	0,412 ± 0,018	0,238 ± 0,010	0,165 ± 0,010					
7	0,033 ± 0,002	0,028 ± 0,002	0,038 ± 0,003	0,131 ± 0,004	0,315 ± 0,005	0,42 ± 0,006	0,161 ± 0,004	0,049 ± 0,001	0,131 ± 0,005	0,099 ± 0,003	0,371 ± 0,010	0,115 ± 0,003	0,018 ± 0,000	0,218 ± 0,009	0,348 ± 0,014	0,218 ± 0,009	0,138 ± 0,005					
<b>Muestra</b>	<b>sep-15</b>	<b>oct-15</b>	<b>nov-15</b>	<b>dic-15</b>	<b>ene-16</b>	<b>abr-16</b>	<b>MEDIA</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>					
1	0,012 ± 0,000	0,028 ± 0,001	0,018 ± 0,000	0,049 ± 0,002	0,028 ± 0,001	0,210 ± 0,009	0,057 ± 0,002	0,018 ± 0,000	0,028 ± 0,001	0,443 ± 0,019	0,274 ± 0,011	0,170 ± 0,007	0,014 ± 0,000	0,042 ± 0,002	0,443 ± 0,019	0,274 ± 0,011	0,170 ± 0,007					
2	0,009 ± 0,000	0,018 ± 0,000	0,059 ± 0,002	0,049 ± 0,002	0,048 ± 0,002	0,191 ± 0,008	0,062 ± 0,002	0,018 ± 0,000	0,018 ± 0,000	0,048 ± 0,002	0,191 ± 0,008	0,062 ± 0,002	0,012 ± 0,000	0,035 ± 0,001	0,363 ± 0,015	0,232 ± 0,010	0,150 ± 0,006					
3	0,010 ± 0,000	0,018 ± 0,000	0,059 ± 0,002	0,069 ± 0,003	0,079 ± 0,003	0,194 ± 0,007	0,071 ± 0,003	0,018 ± 0,000	0,028 ± 0,001	0,079 ± 0,003	0,194 ± 0,007	0,071 ± 0,003	0,013 ± 0,000	0,080 ± 0,003	0,354 ± 0,012	0,295 ± 0,014	0,167 ± 0,007					
4	0,015 ± 0,000	0,028 ± 0,001	0,069 ± 0,003	0,078 ± 0,003	0,099 ± 0,003	0,371 ± 0,010	0,110 ± 0,003	0,028 ± 0,001	0,038 ± 0,001	0,099 ± 0,003	0,371 ± 0,010	0,110 ± 0,003	0,019 ± 0,001	0,088 ± 0,003	0,464 ± 0,017	0,299 ± 0,015	0,199 ± 0,008					
5	0,017 ± 0,000	0,038 ± 0,001	0,059 ± 0,002	0,10 ± 0,004	0,059 ± 0,002	0,388 ± 0,010	0,110 ± 0,003	0,038 ± 0,001	0,038 ± 0,001	0,059 ± 0,002	0,388 ± 0,010	0,110 ± 0,003	0,016 ± 0,000	0,076 ± 0,002	0,425 ± 0,020	0,286 ± 0,014	0,188 ± 0,009					
6	0,018 ± 0,000	0,038 ± 0,001	0,059 ± 0,002	0,078 ± 0,003	0,048 ± 0,002	0,333 ± 0,010	0,096 ± 0,003	0,038 ± 0,001	0,078 ± 0,003	0,048 ± 0,002	0,333 ± 0,010	0,096 ± 0,003	0,014 ± 0,000	0,056 ± 0,020	0,412 ± 0,018	0,238 ± 0,010	0,165 ± 0,010					
7	0,014 ± 0,000	0,028 ± 0,001	0,049 ± 0,001	0,131 ± 0,005	0,099 ± 0,003	0,371 ± 0,010	0,115 ± 0,003	0,018 ± 0,000	0,218 ± 0,009	0,348 ± 0,014	0,218 ± 0,009	0,138 ± 0,005	0,011 ± 0,000	0,018 ± 0,000	0,348 ± 0,014	0,218 ± 0,009	0,138 ± 0,005					

NITRITO (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III						
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
1	0,030 ± 0,001	0,050 ± 0,001	0,030 ± 0,001	0,020 ± 0,001	0,110 ± 0,004	0,040 ± 0,001	0,047 ± 0,002	0,020 ± 0,001	0,100 ± 0,003	0,080 ± 0,004	0,070 ± 0,003	0,170 ± 0,009	0,080 ± 0,003	0,087 ± 0,004	0,040 ± 0,001	0,090 ± 0,003	0,080 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,500 ± 0,020	0,050 ± 0,001	0,128 ± 0,005	
2	0,050 ± 0,001	0,090 ± 0,003	0,070 ± 0,002	0,050 ± 0,001	0,190 ± 0,007	0,070 ± 0,001	0,087 ± 0,003	0,080 ± 0,003	0,080 ± 0,001	0,060 ± 0,003	0,040 ± 0,001	0,180 ± 0,009	0,090 ± 0,003	0,089 ± 0,004	0,020 ± 0,001	0,060 ± 0,002	0,080 ± 0,003	0,001 ± 0,000	0,570 ± 0,020	0,060 ± 0,002	0,138 ± 0,005	
3	0,050 ± 0,002	0,070 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,080 ± 0,002	0,170 ± 0,016	0,070 ± 0,002	0,083 ± 0,004	0,050 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,200 ± 0,010	0,110 ± 0,008	0,083 ± 0,004	0,030 ± 0,001	0,050 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,470 ± 0,018	0,050 ± 0,001	0,111 ± 0,004	
4	0,050 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,020 ± 0,001	0,030 ± 0,001	0,170 ± 0,008	0,070 ± 0,002	0,065 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,070 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,200 ± 0,010	0,110 ± 0,008	0,085 ± 0,004	0,035 ± 0,001	0,060 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,015	0,060 ± 0,002	0,106 ± 0,005	
5	0,030 ± 0,001	0,020 ± 0,001	0,030 ± 0,001	0,020 ± 0,001	0,160 ± 0,009	0,050 ± 0,001	0,052 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,060 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,040 ± 0,001	0,190 ± 0,005	0,080 ± 0,003	0,082 ± 0,002	0,040 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,060 ± 0,003	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,014	0,070 ± 0,002	0,110 ± 0,004	
6	0,030 ± 0,001	0,060 ± 0,001	0,050 ± 0,002	0,040 ± 0,001	0,150 ± 0,004	0,060 ± 0,001	0,065 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,040 ± 0,001	0,050 ± 0,002	0,040 ± 0,001	0,190 ± 0,005	0,080 ± 0,003	0,082 ± 0,002	0,040 ± 0,002	0,060 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,014	0,080 ± 0,003	0,110 ± 0,004	
7	0,040 ± 0,001	0,090 ± 0,002	0,070 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,140 ± 0,007	0,060 ± 0,001	0,077 ± 0,003	0,090 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,050 ± 0,001	0,040 ± 0,002	0,160 ± 0,008	0,090 ± 0,004	0,081 ± 0,003	0,087 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,015	0,080 ± 0,003	0,112 ± 0,004	
<b>Muestra</b>	<b>sep-15</b>	<b>oct-15</b>	<b>nov-15</b>	<b>dic-15</b>	<b>ene-16</b>	<b>abr-16</b>	<b>MEDIA</b>	<b>sep-16</b>	<b>oct-16</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>								
1	0,020 ± 0,001	0,100 ± 0,003	0,080 ± 0,004	0,070 ± 0,003	0,170 ± 0,009	0,080 ± 0,003	0,087 ± 0,004	0,040 ± 0,001	0,090 ± 0,003	0,080 ± 0,002	0,070 ± 0,003	0,170 ± 0,009	0,080 ± 0,003	0,087 ± 0,004								
2	0,087 ± 0,002	0,080 ± 0,003	0,060 ± 0,003	0,040 ± 0,001	0,180 ± 0,009	0,090 ± 0,003	0,089 ± 0,004	0,080 ± 0,003	0,080 ± 0,003	0,080 ± 0,003	0,040 ± 0,001	0,180 ± 0,009	0,090 ± 0,003	0,089 ± 0,004								
3	0,072 ± 0,002	0,030 ± 0,001	0,040 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,190 ± 0,009	0,100 ± 0,007	0,080 ± 0,004	0,040 ± 0,001	0,030 ± 0,001	0,040 ± 0,002	0,050 ± 0,001	0,190 ± 0,009	0,100 ± 0,007	0,080 ± 0,004								
4	0,020 ± 0,001	0,070 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,200 ± 0,010	0,110 ± 0,008	0,083 ± 0,004	0,070 ± 0,002	0,070 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,200 ± 0,010	0,110 ± 0,008	0,083 ± 0,004								
5	0,020 ± 0,001	0,070 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,200 ± 0,010	0,110 ± 0,008	0,085 ± 0,004	0,070 ± 0,002	0,070 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,200 ± 0,010	0,110 ± 0,008	0,085 ± 0,004								
6	0,057 ± 0,001	0,070 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,040 ± 0,001	0,190 ± 0,005	0,080 ± 0,003	0,082 ± 0,002	0,057 ± 0,001	0,070 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,040 ± 0,001	0,190 ± 0,005	0,080 ± 0,003	0,082 ± 0,002								
7	0,087 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,050 ± 0,001	0,040 ± 0,002	0,160 ± 0,008	0,090 ± 0,004	0,081 ± 0,003	0,087 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,050 ± 0,001	0,040 ± 0,002	0,160 ± 0,008	0,090 ± 0,004	0,081 ± 0,003								
<b>Muestra</b>	<b>sep-16</b>	<b>oct-16</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>															
1	0,040 ± 0,001	0,090 ± 0,003	0,080 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,500 ± 0,020	0,050 ± 0,001	0,128 ± 0,005	0,040 ± 0,001	0,090 ± 0,003	0,080 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,500 ± 0,020	0,050 ± 0,001	0,128 ± 0,005								
2	0,020 ± 0,001	0,100 ± 0,004	0,080 ± 0,003	0,001 ± 0,000	0,570 ± 0,020	0,060 ± 0,002	0,138 ± 0,005	0,020 ± 0,001	0,060 ± 0,002	0,080 ± 0,003	0,001 ± 0,000	0,570 ± 0,020	0,060 ± 0,002	0,138 ± 0,005								
3	0,030 ± 0,001	0,060 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,470 ± 0,018	0,050 ± 0,001	0,111 ± 0,004	0,030 ± 0,001	0,060 ± 0,002	0,050 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,470 ± 0,018	0,050 ± 0,001	0,111 ± 0,004								
4	0,035 ± 0,001	0,060 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,015	0,060 ± 0,002	0,106 ± 0,005	0,035 ± 0,001	0,060 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,015	0,060 ± 0,002	0,106 ± 0,005								
5	0,040 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,060 ± 0,003	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,014	0,070 ± 0,002	0,110 ± 0,004	0,040 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,060 ± 0,003	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,014	0,070 ± 0,002	0,110 ± 0,004								
6	0,040 ± 0,002	0,060 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,014	0,080 ± 0,003	0,110 ± 0,004	0,040 ± 0,002	0,060 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,014	0,080 ± 0,003	0,110 ± 0,004								
7	0,030 ± 0,001	0,080 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,015	0,080 ± 0,003	0,112 ± 0,004	0,030 ± 0,001	0,080 ± 0,003	0,050 ± 0,002	0,001 ± 0,000	0,430 ± 0,015	0,080 ± 0,003	0,112 ± 0,004								

NITRATO (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III						
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
1	2,200 ± 0,090	3,000 ± 0,130	2,100 ± 0,090	2,100 ± 0,080	2,100 ± 0,009	2,200 ± 0,010	2,283 ± 0,068	3,000 ± 0,110	2,800 ± 0,130	2,500 ± 0,110	2,300 ± 0,110	2,100 ± 0,110	2,400 ± 0,110	2,517 ± 0,113	3,200 ± 0,150	3,100 ± 0,150	3,200 ± 0,140	2,400 ± 0,110	2,100 ± 0,100	2,100 ± 0,110	2,683 ± 0,118	
2	2,100 ± 0,080	2,900 ± 0,140	1,900 ± 0,070	2,000 ± 0,090	1,700 ± 0,080	2,000 ± 0,090	2,100 ± 0,092	2,900 ± 0,140	2,900 ± 0,140	2,200 ± 0,090	2,200 ± 0,10	2,000 ± 0,090	2,500 ± 0,120	2,450 ± 0,118	3,100 ± 0,130	2,900 ± 0,130	3,000 ± 0,113	2,300 ± 0,100	1,900 ± 0,080	2,200 ± 0,090	2,567 ± 0,107	
3	2,300 ± 0,010	2,400 ± 0,110	1,800 ± 0,070	1,800 ± 0,080	1,500 ± 0,070	1,800 ± 0,080	1,930 ± 0,070	3,000 ± 0,120	3,000 ± 0,150	2,100 ± 0,080	2,000 ± 0,090	1,900 ± 0,080	2,200 ± 0,110	2,333 ± 0,105	3,200 ± 0,140	2,800 ± 0,140	2,700 ± 0,110	2,000 ± 0,090	1,700 ± 0,080	2,300 ± 0,110	2,450 ± 0,112	
4	1,900 ± 0,070	2,600 ± 0,120	1,500 ± 0,060	1,600 ± 0,070	1,600 ± 0,070	1,500 ± 0,070	1,783 ± 0,077	2,000 ± 0,008	2,900 ± 0,140	1,700 ± 0,070	1,600 ± 0,070	1,700 ± 0,080	1,400 ± 0,06	2,017 ± 0,092	3,100 ± 0,130	2,600 ± 0,120	2,500 ± 0,090	1,800 ± 0,070	1,500 ± 0,070	2,200 ± 0,100	2,283 ± 0,097	
5	1,500 ± 0,060	2,000 ± 0,007	1,300 ± 0,050	1,400 ± 0,060	1,700 ± 0,080	1,400 ± 0,06	1,550 ± 0,053	1,900 ± 0,007	2,900 ± 0,140	1,700 ± 0,070	1,100 ± 0,040	1,200 ± 0,050	1,200 ± 0,050	1,433 ± 0,048	3,000 ± 0,140	2,400 ± 0,130	2,000 ± 0,080	2,000 ± 0,080	1,700 ± 0,080	1,600 ± 0,070	2,117 ± 0,097	
6	1,500 ± 0,070	1,900 ± 0,007	1,700 ± 0,080	1,100 ± 0,040	1,000 ± 0,040	1,200 ± 0,050	1,433 ± 0,048	1,900 ± 0,007	2,500 ± 0,120	1,500 ± 0,060	1,300 ± 0,060	1,200 ± 0,050	1,900 ± 0,090	1,850 ± 0,085	2,800 ± 0,120	2,500 ± 0,120	1,800 ± 0,070	1,800 ± 0,060	1,300 ± 0,050	1,700 ± 0,060	1,983 ± 0,082	
7	1,300 ± 0,060	1,900 ± 0,007	1,700 ± 0,080	1,100 ± 0,040	1,000 ± 0,040	1,300 ± 0,050	1,383 ± 0,046	1,900 ± 0,007	2,400 ± 0,110	1,600 ± 0,070	1,100 ± 0,050	1,300 ± 0,060	1,900 ± 0,080	1,800 ± 0,082	2,900 ± 0,130	2,400 ± 0,130	2,000 ± 0,090	1,600 ± 0,070	1,400 ± 0,060	1,500 ± 0,070	1,9677 ± 0,092	
<b>Muestra</b>	<b>sep-15</b>	<b>oct-15</b>	<b>nov-15</b>	<b>dic-15</b>	<b>ene-16</b>	<b>abr-16</b>	<b>MEDIA</b>	<b>sep-16</b>	<b>oct-16</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>								
1	3,000 ± 0,110	2,800 ± 0,130	2,500 ± 0,110	2,300 ± 0,110	2,100 ± 0,110	2,400 ± 0,110	2,517 ± 0,113	3,000 ± 0,110	2,800 ± 0,130	2,500 ± 0,110	2,300 ± 0,110	2,100 ± 0,110	2,400 ± 0,110	2,517 ± 0,113								
2	2,900 ± 0,170	2,900 ± 0,140	2,200 ± 0,090	2,200 ± 0,10	2,000 ± 0,090	2,500 ± 0,120	2,450 ± 0,118	2,900 ± 0,130	2,900 ± 0,140	2,200 ± 0,090	2,200 ± 0,10	2,000 ± 0,090	2,500 ± 0,120	2,450 ± 0,118								
3	2,800 ± 0,120	3,000 ± 0,150	2,100 ± 0,080	2,000 ± 0,090	1,900 ± 0,080	2,200 ± 0,110	2,333 ± 0,105	3,000 ± 0,150	3,000 ± 0,150	2,100 ± 0,080	2,000 ± 0,090	1,900 ± 0,080	2,200 ± 0,110	2,333 ± 0,105								
4	2,400 ± 0,110	2,900 ± 0,140	1,700 ± 0,070	1,600 ± 0,070	1,400 ± 0,060	2,100 ± 0,100	2,017 ± 0,092	2,900 ± 0,140	2,900 ± 0,140	1,700 ± 0,070	1,600 ± 0,070	1,400 ± 0,060	2,100 ± 0,100	2,017 ± 0,092								
5	2,500 ± 0,110	2,800 ± 0,140	1,300 ± 0,060	1,700 ± 0,080	1,200 ± 0,050	1,700 ± 0,080	1,867 ± 0,087	2,800 ± 0,140	2,800 ± 0,140	1,300 ± 0,060	1,700 ± 0,080	1,200 ± 0,050	1,700 ± 0,080	1,867 ± 0,087								
6	2,700 ± 0,130	2,500 ± 0,120	1,500 ± 0,060	1,300 ± 0,060	1,200 ± 0,050	1,900 ± 0,090	1,850 ± 0,085	2,500 ± 0,120	2,500 ± 0,120	1,500 ± 0,060	1,300 ± 0,060	1,200 ± 0,050	1,900 ± 0,090	1,850 ± 0,085								
7	2,500 ± 0,120	2,400 ± 0,110	1,600 ± 0,070	1,100 ± 0,050	1,300 ± 0,060	1,900 ± 0,080	1,800 ± 0,082	2,400 ± 0,110	2,400 ± 0,110	1,600 ± 0,070	1,100 ± 0,050	1,300 ± 0,060	1,900 ± 0,080	1,800 ± 0,082								
<b>Muestra</b>	<b>sep-16</b>	<b>oct-16</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>	<b>sep-16</b>	<b>oct-16</b>	<b>nov-16</b>	<b>dic-16</b>	<b>ene-17</b>	<b>abr-17</b>	<b>MEDIA</b>								
1	3,200 ± 0,150	3,100 ± 0,150	3,200 ± 0,140	2,400 ± 0,110	2,100 ± 0,100	2,100 ± 0,110	2,683 ± 0,118	3,200 ± 0,150	3,100 ± 0,150	3,200 ± 0,140	2,400 ± 0,110	2,100 ± 0,100	2,100 ± 0,110	2,683 ± 0,118								
2	3,100 ± 0,130	2,900 ± 0,130	3,000 ± 0,113	2,300 ± 0,100	1,900 ± 0,080	2,200 ± 0,090	2,567 ± 0,107	2,900 ± 0,130	2,900 ± 0,130	3,000 ± 0,113	2,300 ± 0,100	1,900 ± 0,080	2,200 ± 0,090	2,567 ± 0,107								
3	3,200 ± 0,140	2,800 ± 0,140	2,700 ± 0,110	2,000 ± 0,090	1,700 ± 0,080	2,300 ± 0,110	2,450 ± 0,112	2,800 ± 0,140	2,800 ± 0,140	2,700 ± 0,110	2,000 ± 0,090	1,700 ± 0,080	2,300 ± 0,110	2,450 ± 0,112								
4	3,100 ± 0,130	2,600 ± 0,120	2,500 ± 0,090	1,800 ± 0,070	1,500 ± 0,070	2,200 ± 0,100	2,283 ± 0,097	3,100 ± 0,130	2,600 ± 0,120	2,500 ± 0,090	1,800 ± 0,070	1,500 ± 0,070	2,200 ± 0,100	2,283 ± 0,097								
5	3,000 ± 0,140	2,400 ± 0,130	2,000 ± 0,080	2,000 ± 0,080	1,700 ± 0,080	1,600 ± 0,070	2,117 ± 0,097	2,400 ± 0,130	2,400 ± 0,130	2,000 ± 0,080	2,000 ± 0,080	1,700 ± 0,080	1,600 ± 0,070	2,117 ± 0,097								
6	2,800 ± 0,120	2,500 ± 0,120	1,800 ± 0,070	1,800 ± 0,070	1,300 ± 0,050	1,700 ± 0,060	1,983 ± 0,082	2,500 ± 0,120	2,500 ± 0,120	1,800 ± 0,070	1,800 ± 0,070	1,300 ± 0,050	1,700 ± 0,060	1,983 ± 0,082								
7	2,900 ± 0,130	2,400 ± 0,130	2,000 ± 0,090	1,600 ± 0,070	1,400 ± 0,060	1,500 ± 0,070	1,9677 ± 0,092	2,400 ± 0,130	2,400 ± 0,130	2,000 ± 0,090	1,600 ± 0,070	1,400 ± 0,060	1,500 ± 0,070	1,9677 ± 0,092								

MO (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III						
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
1	3,16 ± 0,12	5,36 ± 0,18	3,56 ± 0,15	3,36 ± 0,12	4,40 ± 0,19	5,15 ± 0,18	4,16	3,92 ± 0,14	7,36 ± 0,24	6,64 ± 0,19	5,20 ± 0,16	6,08 ± 0,16	6,78 ± 0,22	6,00 ± 0,19	4,26 ± 0,15	7,76 ± 0,30	5,76 ± 0,20	4,56 ± 0,16	7,68 ± 0,30	6,56 ± 0,24	6,10 ± 0,23	
2	3,55 ± 0,12	6,08 ± 0,20	3,66 ± 0,15	3,68 ± 0,13	5,28 ± 0,22	5,45 ± 0,20	4,62 ± 0,17	3,80 ± 0,14	7,20 ± 0,22	6,40 ± 0,18	5,36 ± 0,16	6,24 ± 0,20	6,74 ± 0,22	5,96 ± 0,19	4,34 ± 0,15	7,92 ± 0,32	6,00 ± 0,22	4,96 ± 0,19	7,92 ± 0,34	6,40 ± 0,22	6,27 ± 0,23	
3	3,64 ± 0,12	5,92 ± 0,20	4,04 ± 0,17	3,98 ± 0,15	5,12 ± 0,15	5,34 ± 0,20	4,67 ± 0,17	3,74 ± 0,13	6,94 ± 0,20	6,28 ± 0,17	5,76 ± 0,18	5,96 ± 0,19	6,66 ± 0,21	5,89 ± 0,18	4,36 ± 0,15	7,68 ± 0,30	6,08 ± 0,22	4,96 ± 0,19	8,08 ± 0,34	6,20 ± 0,18	6,23 ± 0,23	
4	3,54 ± 0,14	5,76 ± 0,19	3,96 ± 0,14	3,44 ± 0,12	4,96 ± 0,13	5,04 ± 0,19	4,45 ± 0,15	3,64 ± 0,12	6,96 ± 0,22	6,04 ± 0,15	5,40 ± 0,17	6,20 ± 0,20	6,80 ± 0,25	5,84 ± 0,19	4,46 ± 0,17	7,76 ± 0,32	6,55 ± 0,20	4,04 ± 0,14	8,40 ± 0,36	6,20 ± 0,20	6,29 ± 0,23	
5	3,34 ± 0,12	5,60 ± 0,18	4,12 ± 0,19	3,88 ± 0,13	4,8 ± 0,13	5,24 ± 0,20	4,5 ± 0,16	3,34 ± 0,12	6,96 ± 0,22	6,04 ± 0,15	5,60 ± 0,12	5,84 ± 0,19	6,48 ± 0,22	5,57 ± 0,18	4,29 ± 0,14	8,00 ± 0,34	6,40 ± 0,21	4,96 ± 0,19	8,48 ± 0,37	6,28 ± 0,20	6,40 ± 0,24	
6	3,32 ± 0,12	5,68 ± 0,18	3,85 ± 0,16	3,68 ± 0,13	4,88 ± 0,18	5,32 ± 0,20	4,45 ± 0,16	3,32 ± 0,12	6,36 ± 0,19	5,28 ± 0,18	5,84 ± 0,14	5,84 ± 0,19	6,52 ± 0,22	5,5 ± 0,17	4,16 ± 0,12	7,84 ± 0,32	6,24 ± 0,21	5,04 ± 0,20	7,84 ± 0,32	6,04 ± 0,22	6,19 ± 0,23	
7	3,20 ± 0,11	5,52 ± 0,20	3,92 ± 0,19	3,76 ± 0,14	4,72 ± 0,18	5,14 ± 0,22	4,38 ± 0,17	3,20 ± 0,11	6,22 ± 0,20	5,28 ± 0,18	5,44 ± 0,17	6,16 ± 0,20	6,42 ± 0,20	5,44 ± 0,18	4,11 ± 0,12	7,04 ± 0,28	6,16 ± 0,20	4,48 ± 0,16	7,76 ± 0,32	5,96 ± 0,18	5,92 ± 0,21	

FT (mg L <sup>-1</sup> )		Periodo I							Periodo II							Periodo III						
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
1	0,192 ± 0,007	0,236 ± 0,009	0,243 ± 0,012	0,147 ± 0,005	0,236 ± 0,010	0,226 ± 0,009	0,213 ± 0,027	0,236 ± 0,009	0,403 ± 0,018	0,427 ± 0,020	0,137 ± 0,004	0,388 ± 0,012	0,435 ± 0,018	0,338 ± 0,013	0,118 ± 0,004	0,148 ± 0,005	0,040 ± 0,001	0,015 ± 0,000	0,450 ± 0,022	0,318 ± 0,012	0,181 ± 0,007	
2	0,155 ± 0,005	0,236 ± 0,009	0,241 ± 0,012	0,107 ± 0,002	0,209 ± 0,008	0,339 ± 0,011	0,214 ± 0,008	0,236 ± 0,009	0,389 ± 0,015	0,400 ± 0,017	0,151 ± 0,005	0,388 ± 0,011	0,468 ± 0,021	0,339 ± 0,013	0,100 ± 0,003	0,296 ± 0,011	0,070 ± 0,002	0,020 ± 0,001	0,680 ± 0,027	0,301 ± 0,011	0,244 ± 0,009	
3	0,171 ± 0,005	0,250 ± 0,011	0,279 ± 0,015	0,127 ± 0,003	0,269 ± 0,011	0,387 ± 0,014	0,247 ± 0,010	0,250 ± 0,011	0,361 ± 0,012	0,453 ± 0,022	0,151 ± 0,005	0,388 ± 0,011	0,468 ± 0,020	0,345 ± 0,013	0,067 ± 0,002	0,278 ± 0,009	0,080 ± 0,003	0,035 ± 0,001	0,900 ± 0,035	0,367 ± 0,012	0,288 ± 0,062	
4	0,168 ± 0,005	0,264 ± 0,012	0,288 ± 0,018	0,111 ± 0,004	0,227 ± 0,009	0,500 ± 0,019	0,260 ± 0,011	0,264 ± 0,012	0,417 ± 0,019	0,440 ± 0,021	0,205 ± 0,010	0,345 ± 0,009	0,645 ± 0,026	0,386 ± 0,016	0,083 ± 0,003	0,278 ± 0,008	0,130 ± 0,005	0,070 ± 0,002	1,070 ± 0,004	0,383 ± 0,014	0,336 ± 0,006	
5	0,189 ± 0,006	0,250 ± 0,009	0,287 ± 0,018	0,127 ± 0,005	0,255 ± 0,008	0,516 ± 0,021	0,271 ± 0,011	0,250 ± 0,009	0,375 ± 0,014	0,347 ± 0,017	0,233 ± 0,011	0,388 ± 0,012	0,677 ± 0,028	0,388 ± 0,016	0,083 ± 0,003	0,333 ± 0,015	0,110 ± 0,005	0,050 ± 0,002	1,080 ± 0,004	0,365 ± 0,013	0,337 ± 0,007	
6	0,177 ± 0,007	0,236 ± 0,001	0,237 ± 0,001	0,117 ± 0,003	0,236 ± 0,009	0,435 ± 0,022	0,240 ± 0,007	0,236 ± 0,001	0,333 ± 0,012	0,312 ± 0,015	0,247 ± 0,012	0,379 ± 0,013	0,661 ± 0,029	0,361 ± 0,015	0,083 ± 0,003	0,296 ± 0,011	0,090 ± 0,004	0,040 ± 0,001	0,530 ± 0,021	0,343 ± 0,011	0,231 ± 0,009	
7	0,171 ± 0,005	0,208 ± 0,007	0,127 ± 0,0008	0,111 ± 0,003	0,218 ± 0,007	0,306 ± 0,011	0,190 ± 0,007	0,208 ± 0,007	0,319 ± 0,011	0,307 ± 0,016	0,164 ± 0,006	0,371 ± 0,014	0,613 ± 0,020	0,330 ± 0,012	0,050 ± 0,002	0,259 ± 0,008	0,080 ± 0,003	0,030 ± 0,001	0,480 ± 0,018	0,305 ± 0,015	0,201 ± 0,008	





PSEUDOMONAS AUREGINOSA								
UFC/100 mL								
Muestra	sep-14	oct-14	nov-14	dic-14	ene-15	abr-15	MEDIA	
1	0	0	80	100	210	250	107	
2	0	0	75	100	200	240	103	
3	0	0	85	150	225	310	128	
4	0	0	90	145	250	320	134	
5	0	0	100	155	255	350	143	
6	0	0	110	175	267	377	155	
7	0	0	150	155	300	375	163	
		Periodo II						
Muestra	sep-15	oct-15	nov-15	dic-15	ene-16	abr-16	MEDIA	
1	10	33	175	200	248	232	150	
2	15	37	187	207	235	227	151	
3	20	45	300	210	265	250	182	
4	22	55	313	245	310	280	204	
5	25	58	352	277	328	285	221	
6	55	72	375	350	380	300	255	
7	75	77	330	322	355	325	247	
		Periodo III						
Muestra	sep-16	oct-16	nov-16	dic-16	ene-17	abr-17	MEDIA	
1	0	10	100	200	225	200	123	
2	0	15	100	180	215	180	115	
3	0	25	200	300	250	200	163	
4	0	33	200	320	320	225	183	
5	0	35	250	350	325	300	210	
6	0	50	500	600	750	400	383	
7	0	55	450	650	700	340	366	