

ESPECIACIÓN DE METALES POR RESINAS DE INTERCAMBIO EN AGUAS SUPERFICIALES DE LA CUENCA DEL RÍO MATANZA (BUENOS AIRES, ARGENTINA)

MARTIA BARGIELA; ALICIA RENDINA y ALICIA F. DE IORIO

Recibido: 16/06/04

Aceptado: 09/03/05

RESUMEN

Se determinó la proporción de complejos organometálicos disueltos de hierro, cobre níquel y cadmio en aguas de distintos ambientes de la cuenca alta y media del río Matanza Riachuelo. Se tomaron muestras de agua superficial en diferentes sitios en función del uso de la tierra, determinándose sus propiedades fisicoquímicas y la concentración de carbono orgánico disuelto.

Para la especiación de los metales en libres y complejados con materia orgánica se adaptó una metodología basada en resinas de intercambio iónico: Chelex 100 y Ag X8.

La elevada proporción de complejos en todos los casos no señala toxicidad potencial para los organismos acuáticos. La concentración de hierro soluble resultó controlada por la complejación mientras que los valores obtenidos para Cu y Ni estuvieron relacionados con las respectivas afinidades de estos metales por la materia orgánica.

Palabras clave. Metales pesados, especies disueltas, aguas superficiales, resinas de intercambio.

METAL ESPECIATION BY IONIC EXCHANGE IN SURFACE WATERS OF THE MATANZA RIVER BASIN (BUENOS AIRES, ARGENTINA)

SUMMARY

We determined the proportion of dissolved organometallic complexes of Fe, Cu, Ni and Cd in waters of different environment of the Matanza-Riachuelo river on the upper and middle river basins. Samples were taken from superficial water in different sites based on the land use, determining its physicochemical properties and the dissolved organic carbon concentration.

For the especiación of free ion and complexes with organic matter we adapted a methodology based on resins of ionic exchange: Chelex 100 and Ag X8.

The high proportion of complexes in all the cases does not indicate potential toxicity for the aquatic organisms. The soluble iron concentration was controlled by complexation whereas the values obtained for Cu and Ni were related to the respective affinities of these metals by the organic matter.

Key words. Heavy metals, dissolved species, freshwaters, ionic exchange resin

INTRODUCCIÓN

La biodisponibilidad y/o toxicidad de los metales pesados están determinadas en gran medida por la solubilidad de las especies metálicas. La naturaleza de la forma soluble del metal es también muy importante, siendo los complejos orgánicos generalmente menos tóxicos que la forma iónica del ele-

mento (Rodríguez Procopio, 1997). Como expresaron Patrick y Verloo (1998), para entender mejor el impacto de los metales tóxicos sobre la biota sería necesario determinar la forma del elemento en la fase solución del sistema sedimento-agua. Para el caso de metales tan tóxicos como el Cd (II), Cu (II), la especiación resulta importante para inferir

sobre la toxicidad y establecer criterios de calidad, debido al efecto diferencial de los iones metálicos, ya sean libres o complejados concordando con lo expresado por Allen *et al.* (1993).

De las varias técnicas disponibles para separar las formas iónicas y complejadas de metales, el uso de una resina de intercambio catiónico como Chelex-100 es una de las más simples y menos costosas (Saar y Weber, 1980). Esta resina ha mostrado ser efectiva para separar los iones de metal libre de las especies de metal complejado (Figura y Mc Duffie, 1980). Chelex-100, además, concentra una variedad de cationes, particularmente metales, a muy bajas concentraciones. Se sabe que la fuerza de unión de la materia orgánica soluble puede ser variable y algo de los iones metálicos pueden ser removidos por reacciones de intercambio cuando la solución entra en contacto con la resina. Sin embargo, esta separación de metales iónicos y complejados, dará alguna pauta de la actividad del metal en sedimentos aeróbicos y anaeróbicos (Patrick y Verloo, 1998). Como complemento a esta técnica, se puede utilizar una resina aniónica AG 1-X8, para determinar los complejos neutros por diferencia.

La cuenca del río Matanza-Riachuelo está incluida dentro de la llanura chaco-pampeana, específicamente en el subdominio de la Pampa Ondulada Baja argentina. Se caracteriza por un paisaje de llanura que se desarrolla por debajo de los 35 metros sobre el nivel del mar, con escasas pendientes. Tiene sus límites dentro de esa misma llanura con una longitud de alrededor de 60 km, y un ancho medio de 35 km, cubriendo una superficie de 2.200 km² hasta la desembocadura al Río de la Plata.

El curso principal y sus tributarios presentan cauces bien definidos y la red de drenaje está claramente desarrollada en relación con otras zonas de la provincia de Buenos Aires. El gradiente del uso del suelo es predominantemente agrícola en la zona alta de la Cuenca, presenta un área de zonas bajas de inundación, con bañados y lagunas y con pastizales en la zona media, y un área urbana con densidad creciente, en la zona baja de la Cuenca. Las industrias de la zona vuelcan los efluentes en su curso sin las previsiones ambientales adecuadas para la preservación del suelo y los cursos de agua. El resto de la contaminación de la Cuenca procede de las aguas cloacales del uso doméstico, los basurales a cielo abierto, las aguas pluviales contaminadas y de fuentes difusas (Auditoría General de la

Nación, 1997). En función de los usos de la tierra está contaminado en gran medida por materia orgánica y metales pesados (Iorio *et al.*, 2001), por lo que resulta importante el estudio de la formación de complejos orgánicos que en la Argentina hasta el presente es escaso (Malla *et al.*, 2000; Bargiela *et al.*, 2001).

Debido a lo antedicho el objetivo de este trabajo fue determinar la proporción de complejos disueltos de Fe, Cu, Ni y Cd en aguas de distintos ambientes de la cuenca alta y media del río Matanza, estableciéndose la potencial toxicidad de los metales analizados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron muestras de agua superficial durante 1999, localizándose los sitios de muestreo sobre el curso del río Matanza y tres de sus principales arroyos afluentes (Figura 1). Se presentan los datos correspondientes a abril y noviembre, observando iguales tendencias en las otras campañas.

Los sitios de muestreo ubicados sobre el arroyo Morales (S1) y arroyo Rodríguez (S2.2 en el cruce con la ruta 6) representan zonas de la cuenca alta, su uso de la tierra es principalmente agropecuario, con parcelas ocupadas en gran parte con pastizales naturales de tipo herbáceo, matorrales y arbustos y algunas actividades intensivas. En noviembre se tomaron dos sitios en el arroyo Rodríguez, uno en las nacientes (S2.1) y otro en el cruce del arroyo con la ruta 6 (S2.2). S1 se encuentra ubicado en el cauce del arroyo Morales cercano a sus nacientes, en la cuenca superior del río Matanza. Aguas arriba de ese sitio se muestrearon las aguas receptoras de un vertido perteneciente a un establecimiento con actividades agrícolas integradas situado a 1 km del arroyo en las cercanías de la ruta 200, en el cual existe un riesgo potencial de polución (García *et al.*, 2001) S1.1 a S1.5, muestreándose en noviembre también distintos puntos del vertido para observar los comportamientos de los complejos relacionados con materia orgánica menos humificada que la del cauce principal del arroyo (S1.2, S1.3 y S1.4 inicio, medio y fin de la zanja colectora). El paisaje de la zona en estudio presenta planicies muy suavemente onduladas con escasas cubetas. Los suelos presentes en su mayor parte corresponden a los siguientes subgrupos: Argiudol típico, Natracualf típico, Argialbol argiácuico, Natracualf mólico y Argiudol ácuico. El plano aluvial esta formado por complejos. El tipo mineralógico de arcillas que se encuentran en los suelos son del tipo illita (INTA, 1997; Massobrio *et al.*, 2000).

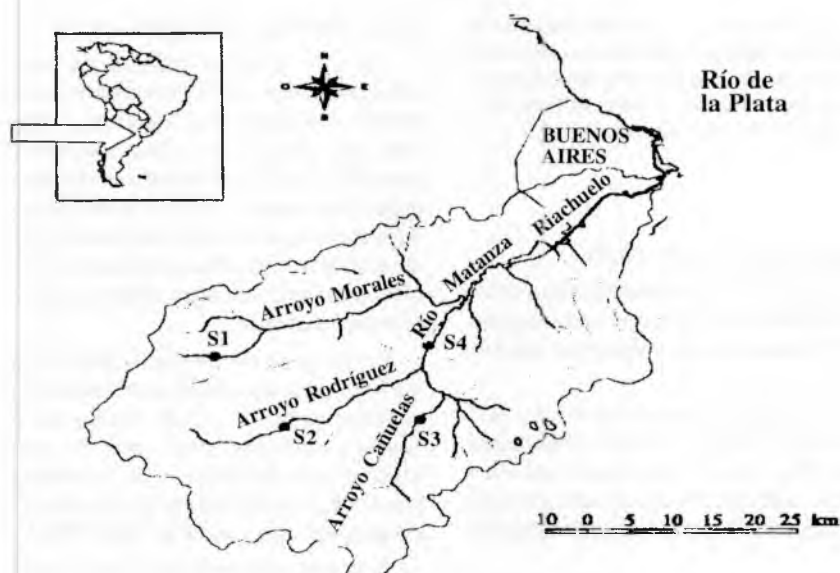


FIGURA 1. Sitios de muestreo en la Cuenca del Río Matanza.

Los otros dos sitios están ubicados sobre la cuenca media, una zona periurbana en vías de expansión y con incremento de la actividad industrial. **S3** está ubicado sobre el arroyo Cañuelas y **S4** sobre el curso principal del río Matanza, aguas abajo de la desembocadura del arroyo Chacón, receptor de efluentes industriales con tratamiento inadecuado. Las tierras que bordean la margen izquierda del río son utilizadas clandestinamente para el depósito de desechos, funcionan hornos de ladrillos, y existen asentamientos poblacionales que viven de estas prácticas.

El paisaje de la zona es de lomas bajas donde se encuentran Hapludoles thaptoárgicos, y en las depresiones Natracuales típicos, Natracualfes típicos y Natralboles típicos. Corresponde a la zona geomorfológica de la planicie baja (terrazza baja). Ocupa un área totalmente urbanizada, especialmente el área costera (Morello *et al.*, 2000; Massobrio *et al.*, 2000).

En 1999 las precipitaciones fueron escasas, no registrándose lluvias en los días anteriores a cada campaña. Como consecuencia se encontraron valores de caudal por debajo del base especialmente en las nacientes del arroyo Morales y **S4**, hecho que acentuó las condiciones de salinidad. En cada punto de muestreo se determinó oxígeno disuelto, pH, conductividad eléctrica, temperatura y sólidos suspendidos. Se tomaron muestras de agua superficial por triplicado, filtradas *in situ* a través de filtros Whatman GFC y trasladadas al laboratorio a 4 °C siguiendo las normas ASTM (1979). Allí se determinaron las concentraciones de calcio y magnesio por titula-

ción con EDTA, sodio y potasio por fotometría de llama (ASTM, 1979), bicarbonatos por titulación ácido base y cloruros por titulación con nitrato de plata, según APHA (1992). Se tomaron muestras fijadas con H_2SO_4 para la determinación de carbono total y se acidificaron las alícuotas filtradas para la determinación de carbono soluble. Además, se destinaron porciones filtradas de cada punto de muestreo a las que se les agregó HNO_3 , para determinar el contenido de metales pesados totales disueltos.

La determinación de iones metálicos solubles en agua complejados con la materia orgánica se realizó por adaptación de la metodología de Sims y Patrick (1978), utilizando resinas de intercambio iónico. Se agregaron 40 ml de agua sin acidificar a un tubo de centrifuga conteniendo 4 g de resina de intercambio catiónico Chelex 100, forma sódica (100-200 mesh). El tubo y su contenido se agitaron durante 2 horas centrifugándose luego. Igual cantidad de agua se equilibró con resina aniónica AG1-X8, forma cloruro (100-200 mesh), procediéndose de una manera similar a la mezcla de la solución con la resina catiónica. Los iones libres y los complejados se calcularon por diferencia. Los contenidos de metales disueltos totales y en cada uno de los extractos se obtuvieron según APHA (1992) por espectrofotometría ICP-AES.

La determinación de carbono orgánico disuelto (COD) se efectuó siguiendo la metodología de Golterman (1978) por oxidación sulfocrómica y posterior determinación espectrofotométrica.

Los valores de los parámetros en cada área fueron analizados estadísticamente por medio de un análisis de varianza. En caso de presentarse diferencias significativas se realizó la comparación de medias, utilizando el test de Tukey a un nivel de significación de 0,05.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los Cuadros N° 1 y 2 se presentan las características fisicoquímicas de las aguas correspondientes a los diferentes sitios de muestreo en ambas fechas.

Los pH de las aguas oscilaron entre 6,9 y 8,7. Según lo expresado por Saar y Weber (1982) estos pH intermedios favorecerían la formación de complejos. En cambio a pH ácidos los H compiten con los iones metálicos por sitios aniónicos de unión de los ligandos.

Los iones principales del río son bicarbonato y sodio como en otros arroyos de Buenos Aires (López

et al., 1998; Mercado, 1999; de Cabo *et al.*, 2000).

En el 73 % de los ambientes analizados se encontraron valores de COD más elevados que el promedio observado en la literatura (7 mg/l) para los ríos de llanura. Los valores encontrados en los sitios **S1.1 a S1.5** indicaron contaminación de tipo orgánico ya que se observó un aumento aguas abajo de la descarga de la zanja de recolección. En **S4** los contenidos reflejaron acumulación de materia orgánica, propia de una zona contaminada con deposición sedimentaria.

Los valores de conductividad eléctrica fueron mayores en épocas de menor caudal, producto de la concentración. Dentro de una misma fecha el aumento estuvo relacionado con los vertidos contaminantes, observándose valores altos en la zona urbana (**S4**) y por debajo de la zona de influencia del establecimiento ganadero (**S1.2, S1.3, S1.5**).

Tanto el contenido de carbono orgánico como la conductividad resultaron factores importantes en el control de las cantidades de complejos solu-

CUADRO N° 1. Características fisicoquímicas de las aguas de los sitios en estudio.

Sitios en la zona del establecimiento intensivo en la ruta 200: **S1.1**: antes del vertido; **S1.2** inicio zanja colectora; **S1.3** medio zanja colectora; **S1.4**: fin de la zanja colectora; **S1.5**: después del vertido sobre el arroyo Morales. Sitios del Ao Rodríguez: **2.1** nacientes. **2.2** cruce con la ruta 6.

Sitios	pH	CE μS/cm	COD mg C/l	T °C	OD mg O ₂ /l
Abril					
S1.1	7,0	340	25,4	22,7	6,8
S1.5	7,3	920	44,7	22,7	2,6
S1	6,9	650	4,15	20,5	5,9
S2.2	7,5	1.400	20,5	22,1	4,4
S3	7,5	1.100	11,0	20,1	6,7
S4	7,6	1.600	36,2	16,7	0,1
Noviembre					
S1.1	8,2	1.400	24,7	31,0	18,5
S1.2	7,9	3.200	121	31,0	7,65
S1.3	7,8	3.200	97,3	31,0	9,67
S1.4	7,4	2.100	41,9	31,6	12,2
S1.5	7,8	2.400	45,2	29,0	11,0
S1	7,0	1.300	29,9	30,4	15,8
S2.1	7,1	1.500	5,56	31,2	9,60
S2.2	7,0	1.700	0,37	30,5	0,71
S3	8,7	1.800	0,25	26,0	1,20
S4	8,0	2.100	40,5	21,8	0,00

CUADRO N° 2. Iones mayoritarios de las aguas en los sitios en estudio.

Sitios en la zona del establecimiento intensivo en la ruta 200: S1.1: antes del vertido; S1.2: inicio zanja colectora; S1.3: medio zanja colectora; S1.4: fin de la zanja colectora; S1.5: después del vertido sobre el arroyo Morales
 Sitios del Ao Rodríguez: 2.1: nacientes. 2.2 cruce con la ruta 6 (nd: no detectado).

Sitios	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	CO ₃ ²⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l
Abril							
S1.1	27,0	6,0	90	7,8	307	nd	27,3
S1.5	29,0	22,5	83	3,9	307	nd	71,6
S1	26,4	11,8	99	8,9	351	nd	24
S2.2	28,0	15,8	124	12,5	537	nd	75,5
S3	27,0	17,6	70	11,1	549	nd	85,6
S4	39,0	26,0	250	23	747	nd	113
Noviembre							
S1.1	27,2	10,2	276	34,7	793	nd	35,5
S1.2	31,6	51,0	349	200	2318	nd	106,5
S1.3	110	20,6	381	300	2074	nd	124
S1.4	54,4	48,6	379	261	1708	nd	102,9
S1.5	38,0	43,7	368	149	1452	nd	94
S1	44,8	9,6	200	27	854	nd	42
S2.1	21,7	21,5	330	25	914	nd	130
S2.2	18,1	26,2	322	23	914	nd	130
S3	30,4	45,6	120	31,2	979	nd	210
S4	64,0	34,1	530	40	1054	nd	196

bles encontrados, debido a la precipitación selectiva de los coloides orgánicos por las diferencias de salinidad; los que tengan menor cantidad de grupos funcionales y mayor peso molecular precipitarán a concentraciones mas bajas de sales totales (Bargiela *et al.*, 2000) coincidiendo con otros autores (Kraepiel y Chifoleau, 1997; Kogut y Voelker, 2001). En el caso del cobre el aumento de salinidad puede producir menor afinidad por la materia orgánica dependiendo de la naturaleza de ésta, que juntamente con lo antes mencionado disminuiría el contenido de complejos de este metal (Lores y Pennock, 1998), lo que se observó en el 94% de los casos. En S4, durante noviembre, dado el bajo caudal existente, la materia orgánica provenía exclusivamente de los desechos de un frigorífico cercano. Esto explicaría que, al ser la materia orgánica de otra naturaleza, con menor capacidad de unión que las sustancias húmicas, que se pueden encontrar en condiciones de mayor caudal por escorrentía (Bargiela, 2004),

los contenidos de metales totales fueron menores y hubo menor proporción de especies complejadas.

La concentración de Cu total superó en todos los sitios los niveles guía para la protección de la vida acuática (2µg/l), establecidos por la ley de residuos peligrosos (N° 24.051). En el caso del Ni el nivel (25µ/l) fue superado en la cuenca alta del arroyo Morales en ambas fechas, y el Cd estuvo por encima (0,2µ/l) en todos los sitios donde se detectó. Estos resultados son menores que la concentración de inhibición reportada por la literatura a *Selenium capricornutum*: 90 µg/l de cobre y 80 µg/l de cadmio (Bartlett y Rabe, 1973) y 200 µg/l de níquel (Michnowicz y Weeks, 1984).

Para el Fe, en el 100 % de los ambientes estudiados, las formas complejadas superaron a las libres, lo que evidencia que la solubilidad de este metal está controlada por la formación de los complejos; para el Cu en el 81% de los casos los complejos superaron a su forma libre, mientras que para el Ni

CUADRO N° 3. Concentración ($\mu\text{g/l}$) y proporción de las especies de Fe, Cu, Ni y Cd en diferentes ambientes de la cuenca Matanza Riachuelo. (nd: no detectado).

	Fe libre $\mu\text{g/l}$	Fe comp. $\mu\text{g/l}$	% comp.	Cu libre $\mu\text{g/l}$	Cu comp. $\mu\text{g/l}$	% comp.	Ni libre $\mu\text{g/l}$	Ni comp. $\mu\text{g/l}$	% comp.	Cd libre $\mu\text{g/l}$	Cd comp. $\mu\text{g/l}$	% comp.
Abril												
S1.1	548 \pm 14	6.652 \pm 50	92	11,2 \pm 0,5	11,8 \pm 0,4	51	27,5 \pm 1	1,5 \pm 0,1	5	0,8 \pm 0,1	4,2 \pm 0,3	84
S1.5	256 \pm 7	3.104 \pm 30	92	2,9 \pm 0,1	21,6 \pm 0,7	88	7,1 \pm 0,4	19,4 \pm 1	73	0,8 \pm 0,1	3,2 \pm 0,4	80
S1	942 \pm 15	4.435 \pm 35	83	1,0 \pm 0,1	18,0 \pm 0,5	95	0	7 \pm 0,4	100	nd	nd	-
S2.2	99 \pm 5	3.652 \pm 30	97	nd	10,0 \pm 0,3	100	0	3,5 \pm 0,2	100	nd	nd	100
S3	1.072 \pm 15	3.830 \pm 30	78	3,5 \pm 0,2	20,5 \pm 0,8	85	0	6,5 \pm 0,3	100	nd	nd	-
S4	39 \pm 3	2.783 \pm 25	99	2,3 \pm 0,1	24,3 \pm 1,0	92	0	16 \pm 0,8	100	0	0,5 \pm 0,1	100
Noviembre												
S1.1	5,8 \pm 1	18.794 \pm 85	100	4,2 \pm 0,2	63,8 \pm 2,5	94	3,3 \pm 0,2	23,7 \pm 0,9	88	nd	nd	-
S1.2	16,7 \pm 1	424 \pm 12	96	7,1 \pm 0,4	11,9 \pm 0,6	63	6,3 \pm 0,5	0,8 \pm 0,1	11	nd	nd	-
S1.3	33,7 \pm 2	466 \pm 13	93	3,3 \pm 0,2	7,2 \pm 0,4	68	4,2 \pm 0,2	8,3 \pm 0,4	66,4	nd	nd	-
S1.4	146 \pm 5	4.369 \pm 38	97	17,5 \pm 0,7	11,0 \pm 0,7	39	5 \pm 0,3	13,5 \pm 0,7	73,0	nd	nd	-
S1.5	86,2 \pm 4	1.904 \pm 15	96	15,8 \pm 1,0	9,7 \pm 0,5	38	6 \pm 0,4	8,3 \pm 0,4	58,0	nd	nd	-
S1	17,1 \pm 1	8.183 \pm 55	100	2,1 \pm 0,1	13,4 \pm 0,8	87	5,4 \pm 0,2	4,6 \pm 0,2	46,0	nd	nd	-
S2.1	14,2 \pm 1	3.906 \pm 31	100	11,3 \pm 0,5	21,3 \pm 0,9	65	5 \pm 0,5	nd	0,0	0,81 \pm 0,1	1,7 \pm 0,1	68
S2.2	10,0 \pm 1	1.690 \pm 13	99	8,8 \pm 0,4	17,8 \pm 0,7	67	3,3 \pm 0,2	4,2 \pm 0,2	56,0	nd	nd	-
S3	97,9 \pm 3	350 \pm 10	78	8,3 \pm 0,5	5,20 \pm 0,3	38	3,8 \pm 0,2	0,25 \pm 0,1	6,2	nd	nd	-
S4	2,1 \pm 1	458 \pm 16	100	7,1 \pm 0,3	2,92 \pm 0,3	29	3,3 \pm 0,2	1,17 \pm 0,1	26,2	nd	nd	-

esto sucedió sólo en la mitad de los casos (Cuadro N° 3). Se detectó presencia de Cd en **S1.1**, **S1.5**, **S4**, **S2.1** y en todos los casos la forma complejada del elemento superó a la libre coincidiendo con lo expresado por Xue y Sigg (1998); el Cd complejado se asocia a la producción primaria más que a la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos. Los valores informados aquí para los complejos son mínimos, ya que los metales débilmente complejados por los ligandos orgánicos pueden ser removidos en el pasaje a través de la resina de intercambio catiónico (Patrick y Verloo, 1998). En soluciones que contienen metales de transición en iguales concentraciones, el orden predicho de afinidad es $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe}$ (Rashid, 1985), pero coincidiendo con otros autores (Nriagu y Coker, 1980; Iorio, 1999), la elevada concentración de Fe tanto en suelos como en los sedimentos del cauce (García y Iorio, 2003; Rendina, 2002), es

la que asegura los altos niveles de este metal asociados a la materia orgánica soluble. Cuando se apartó del análisis al hierro por encontrarse en tan elevadas concentraciones, se verificaba la secuencia $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$ en el 75% de los ambientes estudiados coincidiendo con lo expresado por Galvez Cloutier (1996) para un medio rico en materia orgánica (Figuras 2 y 3).

En todos los sitios excepto en **S1.1** se observa una disminución de las formas complejadas de Cu y Ni al aumentar las concentraciones de calcio más magnesio (Cuadro N°2). En aguas superficiales los metales alcalinos y alcalinotérreos pueden influir sobre la capacidad de complejarse de los metales trazas a la materia orgánica, dado que al ser las concentraciones de Ca más Mg de mayor orden de magnitud que los metales trazas, ésto puede sobredimensionar el débil poder complejante de los me-

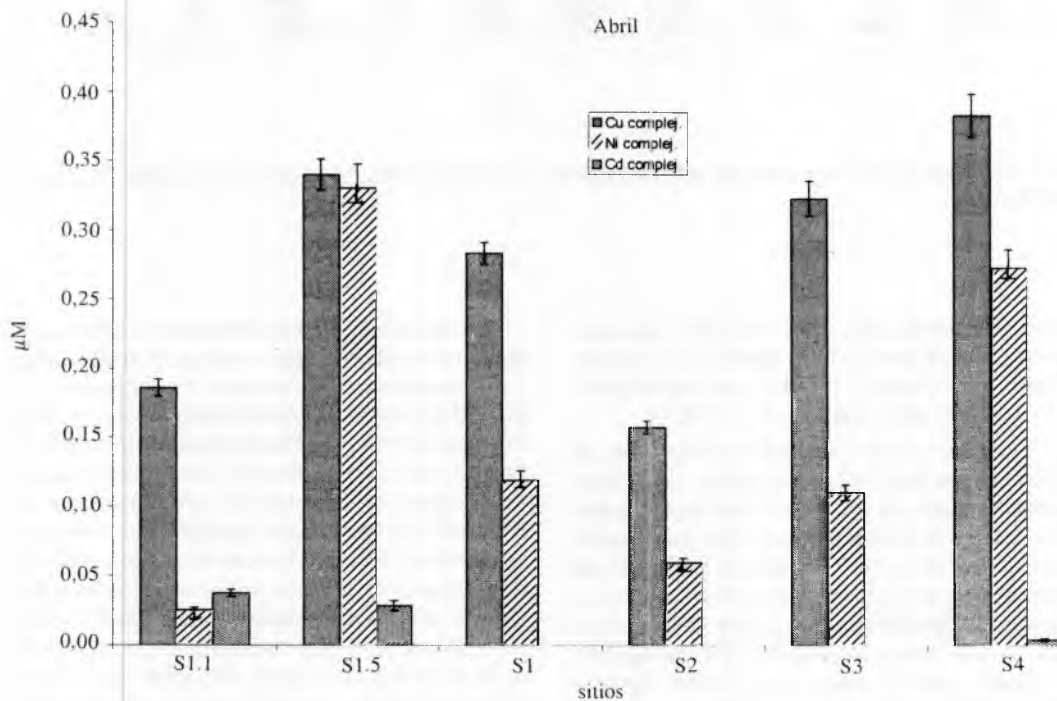


FIGURA 2. Concentraciones expresadas en μM de las especies complejadas de Cu, Ni y Cd en todos los sitios en el mes de abril.

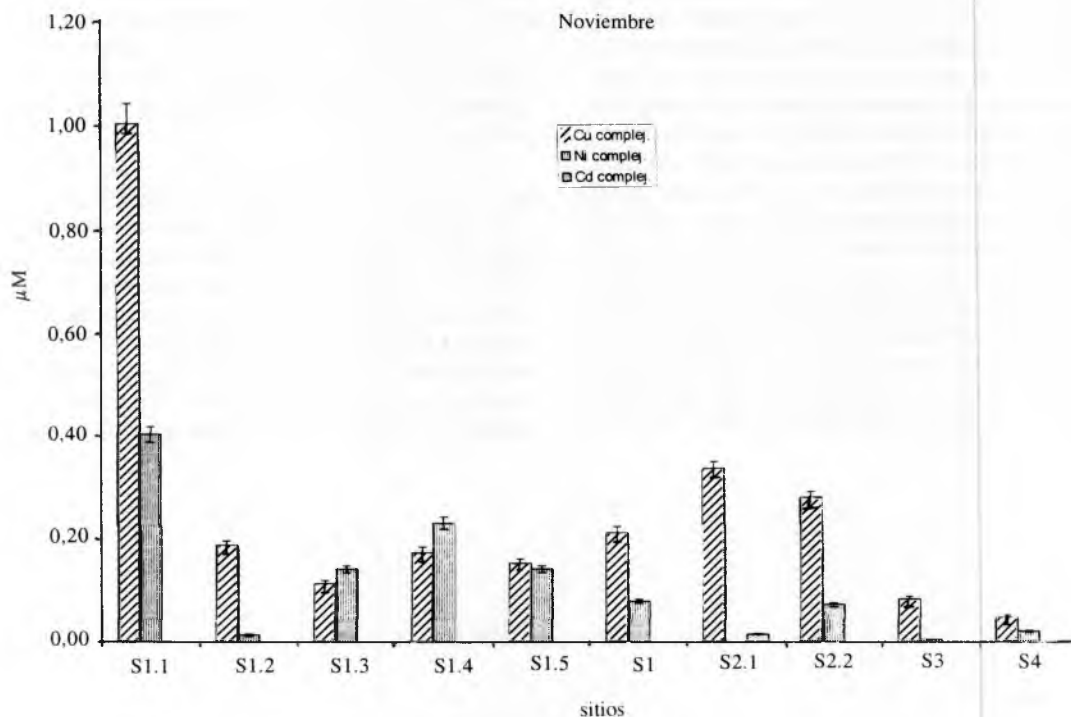


FIGURA 3. Concentraciones expresadas en μM de las especies complejadas de Cu, Ni y Cd en todos los sitios en el mes de noviembre.

tales alcalinotérricos a los valores de pH de las aguas naturales, disminuyendo así la afinidad de los metales trazas por la materia orgánica en concordancia con lo expuesto por Conklin *et al.*, (1995).

Por lo tanto, el aumento de las formas libres de Cu y Ni pueden estar señalando que la solubilidad de estos metales no se encuentra principalmente controlada por la formación de complejos como en el caso del hierro, o bien que sus complejos al ser menos afines (por todos los argumentos antes dados), son tan débiles que fueron removidos por la resina de intercambio lo que estaría de acuerdo con la literatura (van der Berg *et al.*, 1986; Rozan y Benoit, 1999; Kogut y Voelker, 2001).

La importancia de estos resultados radica en que algunos complejos orgánicos de los metales son generalmente menos tóxicos que los inorgánicos ya que estos últimos resultan biodisponibles para los organismos acuáticos. El modelo de ion libre (FIAM) predice que la concentración intracelular de iones metálicos es proporcional a la concentración de ion libre (acuocomplejo) en la solución que rodea a un organismo acuático. En el caso de los complejos hidrofílicos muy estables con altas velocidades de formación, por Ej. metal con ácidos húmicos provenientes de la materia orgánica disuelta, como en este estudio, la presencia de ligandos disminuye los efectos tóxicos del metal, ya que la reacción de liberación del ion es lenta y la incorporación al organismo vivo no se produciría (Rodríguez Procopio *et al.*, 1997).

CONCLUSIONES

La concentración de Fe complejo resultó mayor que la de sus iones libres independientemente del ambiente estudiado, lo que demuestra que la solubilidad del hierro está controlada por los complejos orgánicos disueltos, dada la baja solubilidad de las sales de este elemento y la alta estabilidad de sus uniones con la materia orgánica.

En los sitios de muestreo en los que se detectó la presencia de cadmio, la forma complejada de este metal superó a la del ion libre.

En el caso del níquel, debido a su menor afinidad por la materia orgánica que el hierro y el cobre, su asociación con el material orgánico quedó condicionada a las concentraciones de estos dos metales en el medio.

Tanto para el cobre como para el níquel el aumento de las concentraciones de calcio y magnesio en el sistema pudo desplazar a estos metales trazas a sitios de menor afinidad por la materia orgánica.

En la mayoría de los casos estos metales podrían considerarse potencialmente no tóxicos dada la importante proporción de especies complejadas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto UBACyT G033 (convocatoria 2004-2007).

Se agradece la subvención otorgada por la ANPCYT en el marco del Programa de Modernización Tecnológica Contrato préstamo BID 1201/OC-AR.

BIBLIOGRAFÍA

- A.P.H.A.; A.W.W.A.; W.P.C.F. 1992. Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos. S.A. Madrid, España, 1816 pp.
- BARGIELA, M.; A. RENDINA; L. CABRERIZO y A.F. DE IORIO. 2001. Influencia del vertido de un establecimiento de ganadería intensiva sobre las especies solubles de Fe y Cu en el Ao. Morales, tributario del Río Matanza (Prov. De Buenos Aires, Argentina). Seminario Taller Internacional. Un Enfoque Integrado para la Gestión Sustentable del Agua. Experiencias de Cooperación. Buenos Aires. Argentina
- BARGIELA, M.; A.F. DE IORIO; A. RENDINA y N. ZARATE. 2004. Estudio espectroscópico de la materia orgánica en sedimentos del cauce de la Cuenca del Río Matanza. Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Paraná. Argentina.
- BARTLET, L.; F.W. RABE and W.H. FUNK. 1974. Effects of cooper, zinc, and cadmium on *Selenastrum capricornotum*. *Water Research*. 8:179-185
- CAO, Y.; M.H. CONKLIN and E. BETTERTON. 1995. Competitive complexation of trace metals with dissolved humic substances, *Environmental Health Perspectives*, 103 (Supplement 1):29-32.
- DE CABO, L.; S. ARREGHINI; A.F. DE IORIO; A. RENDINA; M. BARGIELA; R. VELLA and C. BONETTO. 2000. Impact of the Moron stream on water quality of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina). *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales*. 2(2):123-130.
- GALVEZ-CLOUTIER, R. and J.S. DUBÉ. 1996. An evaluation of fresh water sediments contamination: the Lachine canal sediments case, Montreal, Canada. Part II: heavy metal particulate speciation study. *Water, Air and Soil Pollution* 102: 281-302.
- GARCÍA, A.R. and A.F. DE IORIO. 2003. Phosphorus distribution in sediments of Morales stream (tributary of the Matanza-Riachuelo River, Argentina). The influence of organic point source of contamination. *Hydrobiologia* 492: 129-138
- GARCÍA, A.R.; A.F. DE IORIO; F. BADO y M. BARGIELA. 2001. Riesgo potencial de polución del arroyo Morales por influencia de una producción ganadera intensiva. *Revista Internacional de Información Tecnológica*. 11 (3):37-42.

- GOLTERMAN, H.; R. CLYMO and M. OHNDTAD. 1978. Methods for the physical and chemical examination of freshwaters. Blackwell Sci. Publ., Oxford, 166pp.
- HAN BIN XUE and L. SIGG. 1998. Cadmium speciation and complexation by natural organic ligands in fresh water. *Analytica Chimica Acta* 363:249-259.
- IORIO, A.F. de. 1999. Distribución y dinámica de las formas químicas de cobre en relación con el hierro y el manganeso, en un Natracuol de la Pampa Deprimida. Tesis para obtener el grado de Magister Scientiae, EPG Dr Alberto Soriano, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, 150pp.
- KOGUT, M.B. and B.M. VOELKER. 2001. Strong copper-binding behavior of terrestrial humic substances in seawater. *Environ. Sci. Technol.* 35:1149-1156.
- KRAEPIEL, A.M.L. and CHIFOLEAU. 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(7):1421-1436.
- LÓPEZ, L.C.; A. MAGDALENO; L. DE CABO; M.F. NORIEGA; M. BASSI; S. ARREGHINI; G. BASSOLS; M. WAGNER y J. MORETÓN. 1998. Estudios de mutagenicidad, inhibición del crecimiento algal y contaminación química en aguas superficiales de un río urbano de Buenos Aires, Argentina. *Revista Internacional de contaminación ambiental*. 14(1):27-37.
- LORES, E.M. and J.R. PENNOCK. 1998. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*. 37(5):861-874.
- MALLA, M.E.; M.B. ALVAREZ y D. BATISTONI. 2000. Estudio de la especiación de metales en medioambientes acuáticos empleando la resina quelante Lewatt 207. XXIII Congreso Argentino de Química. Corrientes, Argentina.
- MERCADO, L.M. 1999 Consideraciones acerca de la calidad de las aguas de seis sistemas lóticos de la Provincia de Buenos Aires (Argentina) APRONA, Año XIII.
- MORELLO, J.; G.D. BUZAI; G.A. BAXENDAL; S.A. MATTEUCCI; A.F. RODRÍGUEZ.; A.R. GODAGNONE y R.R. CASAS. 2000. Urbanización y consumo de tierra fértil *Ciencia Hoy* 10(55) (Febrero/Marzo).
- NRIAGU, J.O. and R.D. COKER. 1980. Trace metals in humic and fulvic acids from lake Ontario sediments. *Environmental Science and Technology*. 443-446.
- PATRICK, W.H. and M. VERLOO Jr. 1998. Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediment as affected by pH and redox conditions. *Water Science Technology* 37(6-7):165-172.
- RASHID, M.A. 1985. Geochemistry of marine humic substances in estuarine environments. New York: Springer-Verlag. 300 pp.
- RENDINA, A. 2002. Distribución geoquímica de metales pesados en sedimentos del río Matanza y principales arroyos afluentes. Tesis para obtener el grado de Magister Scientiae, EPG Dr Alberto Soriano, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, 143 pp.
- ROZAN, T.F. and G. BENOIT. 1999. Geochemical factors controlling free Cu ion concentrations in river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63(19/20):3311-3319.
- SAAR, R.A. and J.H. WEBER. 1982. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. *Environmental Science and Technology* 16:510A-517A. Sims J.L. and W.H. Patrick Jr. 1978. The distribution of micronutrients cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Science Society of America Proceedings* 42:258-262.
- PESAVENTO, M.; R. BIESUZ and G. ALBERTI. 2003. Determination of the metal complexation capacity of natural waters by ligand titration in the presence of complexing resins. *Phys. IV France* 107: 1045
- Van de BERG, C.M.G.; A.G.A. MERKS and E.K. DUURSMA. 1987. Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 24: 351-368