

DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN MUESTRAS DE AGUA DEL RÍO RECONQUISTA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR HORNO DE GRAFITO

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN RECONQUISTA RIVER SAMPLES BY GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Carlos Eugenio Alli (Coordinación de Activos y Residuos Químicos, Dirección de Laboratorio Animal, Dirección General de Laboratorio y Control Técnico, Senasa), Cecilia G. Cantera (IGEBA, Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires), Laura Belén Villalba (Coordinación de Activos y Residuos Químicos, Dirección de Laboratorio Animal, Dirección General de Laboratorio y Control Técnico, Senasa), María dos Santos Afonso (INQUIMAE y Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires), Roberto Adrián Scasso (IGEBA, Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires) y María Alcira Trinelli (IGEBA, Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires) - Argentina

Resumen

La contaminación de cuerpos de aguas por metales pesados como cadmio, cobre y cromo, así como metaloide arsénico, entre otros, es una problemática nacional y mundial, que da lugar a la bioacumulación y biomagnificación de los contaminantes mencionados a través de la cadena trófica y la movilización de estos hacia otros compartimentos ambientales (atmósfera, suelos, sedimentos, océanos, etc.).

Con la colaboración del Senasa y en el marco de desarrollo de una tesis de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, de la Universidad de Buenos Aires, se propuso la determinación de metales pesados y arsénico en un tramo del río Reconquista y en uno de sus principales tributarios, el arroyo Las Catonas (provincia de Buenos Aires).

El tratamiento y análisis de las muestras de agua se realizó a partir de una adaptación de técnicas estandarizadas, en las cuales se evaluó el rango analítico para las distintas mediciones y se verificó la incertidumbre mediante el análisis de un material de referencia (NIST).

Este trabajo presenta los resultados obtenidos en la medición de cadmio, arsénico, cobre y cromo durante dos estaciones del año. Se comparó la concentración de metal total y disuelto con el fin de caracterizar la calidad del agua del río Reconquista.

Palabras clave: metales pesados, horno de grafito, agua, río Reconquista.

Abstract

Heavy metal contamination in water, such as cadmium, copper and chromium, and arsenic metalloids amongst others, are a national and global concern because of their bioaccumulation and biomagnifications throughout the food chain and the environmental compartments (atmosphere, soil, sediments, oceans, etc).

In a joint effort between Senasa and under the development of a doctoral thesis at the Faculty of Natural Science, UBA a method for the determination of heavy metals in water of the Reconquista River and one of its main tributaries, Las Catonas stream (Province of Buenos Aires).

The treatment and analysis of the water samples were carried out using modified standard techniques. The optimal analytical range to different measurement was determined and the uncertainty was verified with the analysis of a reference material (NIST).

This article presents the results of the measurement of cadmium, arsenic, copper and chromium, in two different seasons. Total and dissolved metal concentration was compared in order to characterize the Reconquista River water quality.

Keywords: heavy metals, graphite furnace, water, Reconquista River

Introducción

El estudio de la presencia de metales pesados en aguas de ríos aporta información de carácter ambiental, contribuye al diagnóstico sobre el grado de contaminación de cada una de sus cuencas y, por consiguiente, facilita la toma de decisiones de carácter gubernamental.

El río Reconquista aporta aproximadamente un tercio de la contaminación del Río de la Plata, que provee de agua potable a la Ciudad de Buenos Aires y alrededores (Rendina, 2001). El Reconquista recorre 82 km a lo largo de las cuencas media y baja de un total de 606 km que constituyen los 134 cursos de agua comprendidos en su cuenca. Una vez formado el cauce principal del río, recibe caudales de relevancia por parte de los arroyos Las Catonas y Morón en la cuenca media (Defensor del Pueblo de la Nación, 2007).

El arroyo Morón produce un alto impacto en la calidad del agua del río Reconquista en la cuenca baja, ya que aporta cantidades elevadas de materia orgánica, efluentes industriales y efluentes domésticos no tratados (Topalián, 1999). La calidad del agua del arroyo Las Catonas es menos conocida (Vullo, 2005).

La cuenca alta corresponde a un área predominantemente agropecuaria y de baja densidad poblacional, mientras que las cuencas media y baja corresponden a áreas fuertemente urbanizadas e industrializadas y de alta densidad poblacional en las que se concentran más de doce mil industrias de tercera categoría. Los principales rubros desarrollados son el textil, el frigorífico, la construcción, el químico y el curtido (Defensor del Pueblo de la Nación, 2007).

En el tramo superior de la cuenca alta, alrededor de 72.000 hectáreas son utilizadas para actividades agropecuarias, lo cual provoca la introducción de sustancias utilizadas en la actividad, como fertilizantes, plaguicidas y herbicidas al curso de agua (Rovedatti, 2001).

En el presente trabajo se tomaron muestras de agua en diferentes sitios del río Reconquista y del arroyo Las Catonas a las cuales se les realizó un tratamiento para su posterior análisis de cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr) y arsénico (As), mediante espectrometría de absorción atómica por horno de grafito.

Desarrollo

A) Muestreo

Se tomaron muestras de agua del arroyo Las Catonas y del río Reconquista durante las estaciones de verano y otoño del año 2015.

Los sitios de muestreo se identificaron con las letras C (Las Catonas), R (río Reconquista) y E (embalse Roggero) según el curso de agua de donde provienen, y V (verano) y O (otoño) de acuerdo a la estación en la que fueron recolectadas. En la Figura 1, se expone la localización de los sitios de muestreo.

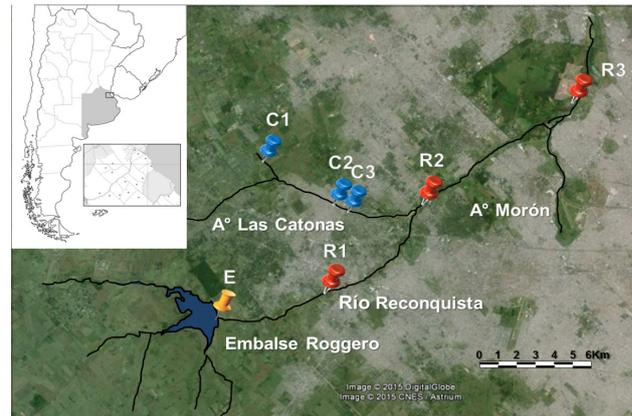


Figura 1: Localización de los sitios de muestreo

Fuente: C. Cantera, L. B. Villalba, C. E. Alli, R. A. Scasso, M. dos Santos Afonso y M. A. Trinelli (2015)

Alrededor del sitio R2, se encuentran las instalaciones de un polo industrial y en conjunto con los sitios C2 y C3 son zonas altamente urbanizadas. El sitio C1 es aledaño a un terreno donde se realiza landfarming y a zonas de agricultura. El sitio R3 se encuentra dentro del predio del CEAMSE (Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado).

Las muestras de agua fueron recolectadas en botellas de plástico y fueron conservadas a 4 °C. Luego, fueron filtradas con membranas de acetato de celulosa de 0,45 mm de poro (EPA. Method 200.9, 1994) y posteriormente con membranas de 0,22 µm.

B) Tratamiento de las muestras

Se distingue el análisis realizado en la determinación de metales disueltos y en la determinación de metales totales (incluye los metales disueltos y los metales presentes en los sólidos en suspensión o materia orgánica presente).

1. Metales disueltos

Se determinaron directamente en las muestras acuosas después de ser filtradas por membranas de 0,45 µm de poro a la hora de la recolección (EPA. Method 200.9, 1994) y, posteriormente, por membrana de 0,22 µm y se acidificaron con ácido nítrico, HNO₃, calidad Suprapur para su preservación. Las muestras se acidificaron de manera tal que la concentración final de HNO₃ fuera del 0,5 %.

2. Metales totales

Se tomaron 50 ml de muestra y se colocaron en un vaso de precipitados de 250 ml. Se agregó 1 ml de HNO₃ calidad ProAnálisis (PA) y 2 ml de agua oxigenada (H₂O₂) al 30 % y se tapó con un vidrio de reloj. Se calentó en plancha calefactora con reflujo hasta lograr que el volumen se redujera aproximadamente a la mitad y se filtró con membranas de 0,45 µm (APHA, AWWA, WPCF, 1989; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17 thEd. 3113 A). La finalidad de este tratamiento es asegurar la destrucción de la materia orgánica presente como ácidos húmicos, que son sustancias orgánicas capaces de retener metales, que pueden estar disueltas o presentes en el material particulado en suspensión.

Posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente y se transfirieron a un matraz de 50 ml, llevándolas a volumen final con agua bidestilada.

C) Medición de metales

Para la medición de metales, se utilizó un equipo Perkin Elmer de Absorción Atómica (Modelo AA800) en el módulo horno de grafito.

Los patrones utilizados se prepararon a partir de solución madre de 1000 µg/L de cada analito estudiado. La solución de cadmio se preparó colocando una ampolla de trisitol de 1000 mg de cadmio (marca Merck, 100 % de pureza) en un matraz de 1L y llevando a volumen con agua bidestilada. En forma análoga se procedió con el cobre (ampolla de trisitol de 1000 mg de cobre marca Merck, 100 % de pureza) y el arsénico (ampolla de trisitol de 1000 mg de arsénico marca Merck, 100 % de pureza). El patrón de cromo se corresponde con una solución de 1000 µg/L marca Merck de 100 % de pureza.

En la Tabla 1, se muestra el rango de concentración de la curva de calibración realizada para cada metal, el tipo de lámpara usada (EDL = Electrodeless Discharge Lamp o HCL = Hollow Cathod Lamp), el modificador de matriz utilizado, el Mínimo Nivel Cuantificable (MNC), el Mínimo Nivel Detectable (MND) y la incertidumbre expandida.

Tabla 1: condiciones experimentales y resultados de MND, MNC e incertidumbre de la medición de muestras de agua por horno de grafito

Metal	Lámpara	Curva de calibración mg/l	Longitud de onda (nm)	Modificador de matriz	MNC (µg/L)	MND (µg/L)	Incertidumbre Expandida (µg/L) $k=2$
Arsénico	EDL	2,5-5,0- 10,0- 15,0- 25,0	193,7	0,1 % Pd- 0,06 % Mg(NO ₃) ₂	2,5	1,0	11,5
Cadmio	EDL	0,3- 0,5- 1- 1,5- 2	228,8	0,1 % Pd- 0,06 % Mg(NO ₃) ₂	0,2	0,1	1,8
Cobre	HCL	5-12,5- 25- 37,5- 50	324,7	0,1 % Pd- 0,06 % Mg(NO ₃) ₂	3,5	0,7	5,7
Cromo	HCL	Curva 1: 0,3 – 0,5- 0,75- 1,0 Curva 2: 1- 2,5- 5- 7,5- 10	357,9	0,3 % Mg(NO ₃) ₂	0,3	0,1	6,7

El MND se determinó realizando un análisis estadístico de la regresión lineal correspondiente. Se graficó la absorbancia en función de la concentración en µg/L y se determinó la hipérbola de confianza a un nivel de significación de 0,05 (95 % de confianza). Interpolando la hipérbola de confianza superior con el eje de las ordenadas y reemplazando dicho valor en la curva de calibración, se determinó la mínima concentración detectable. El MNC se verificó experimentalmente cuantificando patrones de diferentes concentraciones (basado en Senasa, Resolución 138/2002, Disposición 06/2004 y Disposición 125/2006).

Para cada metal, se midió un Material Estándar de Referencia (NIST), SMR 1643e, a través del cual se determinó la incertidumbre del método mediante el uso de la ecuación que sigue (Senasa, Resolución 138/2002, Disposición 06/2004 y Disposición 125/2006):

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cerf)^2}$$

Donde:

$u(bias)$: incertidumbre asociada al sesgo.

$bias$: diferencia entre el valor hallado y el valor declarado en el certificado de material de referencia.
 S_{bias} : desviación estándar de las mediciones realizadas sobre el material de referencia.

n : número de replicados realizados para la medición del material de referencia.

$u(Cerf)$: incertidumbre indicada en el certificado del material de referencia.

La incertidumbre expandida se calcula multiplicando por un factor de cobertura k cuyo valor se considera igual a 2.

En la Tabla 2, se presentan los parámetros de la curva de calibración utilizada para la medición de cada metal. Dado que para las diferentes determinaciones de un mismo metal se realizaron curvas en distintos días, se muestran los parámetros determinados a partir de la regresión lineal realizada con todos los valores de absorbancia medidos para cada nivel de concentración.

Tabla 2: Parámetros promedio estadísticos de las diferentes curvas de calibración empleadas en la determinación de cada metal

Metal	Pendiente	Ordenada al Origen	R
Arsénico (As)	0,0024	0,0003	0,995
Cadmio (Cd)	0,0631	0,0044	0,997
Cobre (Cu)	0,0039	-0,0004	0,999
Cromo (Cr) C1	0,0126	-0,0002	0,999
Cromo C2	0,0179	0,0043	0,992

La concentración de cada metal fue calculada a través de la ecuación:

$$C \left(\frac{\mu g}{l} \right) = \frac{(Abs - Ord. Origen) \times f}{pendiente}$$

Donde:

C : concentración de metal en la muestra analizada.

Abs : absorbancia medida.

$Ord. Origen$: Ordenada al Origen de la curva de calibración utilizada.

f : factor de dilución.

$Pendiente$: pendiente de la curva de calibración utilizada.

En la mayoría de las mediciones realizadas, el factor de dilución fue de 1. En aquellos metales cuyo valor superaba el rango lineal, se realizó una dilución tal que el valor de absorbancia medido se encuentre comprendido dentro de la curva de calibración. En dichos casos, el factor de dilución fue de 2 o 4.

Se verificó el desvío estándar residual (%RDS) en la medición de cada muestra y patrón, que debe ser menor al 3 %. El software (WinLab 32 for AA) calcula una absorbancia promedio y el desvío estándar, y realiza el cociente entre ellos. En cada medición, se realizaron inyecciones por duplicado.

D) Resultados

Respecto al método analítico, los resultados obtenidos en la determinación de material de referencia (SRM 1643e) fueron aceptables dentro de los criterios analíticos establecidos (Senasa, Resolución 138/2002,

Disposición 06/2004 y Disposición 125/2006) para todos los analitos estudiados.

La Tabla 2 presenta los parámetros promedio de las curvas de calibración empleadas para la cuantificación, siendo estos óptimos para la sensibilidad requerida. Es importante destacar que la técnica utilizada en la medición de Cd y Cu no permite cuantificar concentraciones iguales o inferiores al Valor Máximo Permitido, ya que se encuentra por debajo del rango analítico utilizado en este trabajo, sin embargo, los valores medidos en la mayoría de los sitios exceden el Valor Máximo Permitido.

Considerando los resultados de las muestras analizadas, las Figuras 2, 3, 4 y 5 muestran los valores obtenidos para cada metal medido y comparan la concentración de metal disuelto y total en cada sitio de muestreo en la estación de verano. En los epígrafes se indica el valor máximo permitido de cada metal según el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable para la protección de la vida acuática en agua dulce superficial (Decreto 831/93).

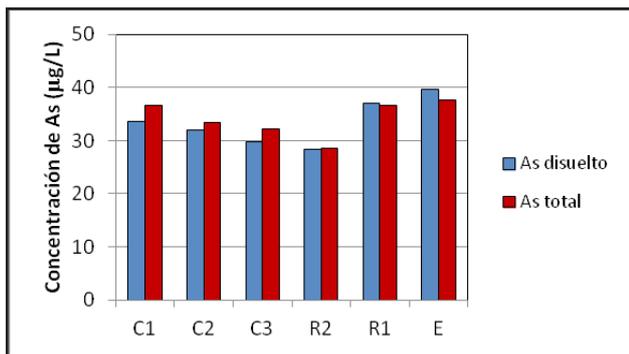


Figura 2: Concentración de Arsénico disuelto y total

Se muestran los valores de concentración para cada sitio de muestreo. Valor Máximo Permitido: 50 µg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Decreto 831/93).

En la Figura 2, se puede observar la concentración del metaloide As medido en las muestras de aguas. Dichos valores no superan el Valor Máximo Permitido para protección de la vida acuática publicado en el decreto 831/93 para ninguno de los sitios de muestreo.

Por otro lado, no se observan diferencias significativas entre la concentración de arsénico disuelto y total, considerando la incertidumbre del método expuesto en la Tabla 1, lo que sugiere que el material particulado no contribuye a la concentración de este contaminante.

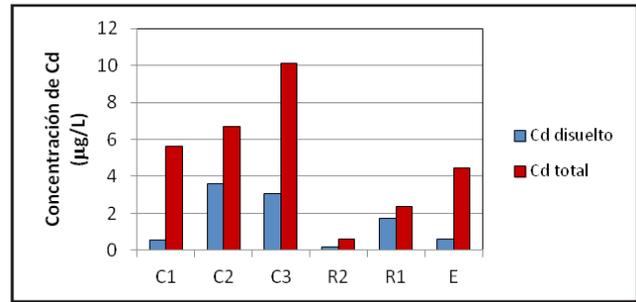


Figura 3: Concentración de cadmio disuelto y total

Se muestran los valores de concentración para cada sitio de muestreo. Valor Máximo Permitido: 0,2 µg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Decreto 831/93)

En la Figura 3, se observa que la cantidad de cadmio total es superior a la de cadmio disuelto, en particular en la zona del arroyo Las Catonas (C1, C2 y C3) y el Embalse (E). El sitio C3 presenta una mayor concentración de cadmio en comparación con otros sitios de muestreo. Asimismo, se muestra que en los sitios ubicados en Las Catonas (C1, C2, C3), en R1 y E, la concentración de cadmio medida supera el Valor Máximo Permitido.

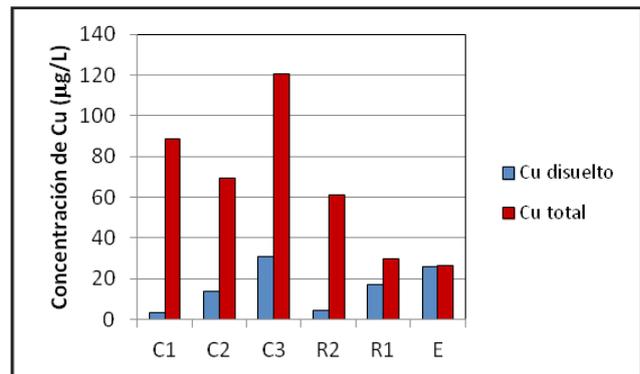


Figura 4: Concentración de cobre disuelto y total

Se muestran los valores de concentración para cada sitio de muestreo. Valor Máximo Permitido: 2 µg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Decreto 831/93)

Como puede observarse en la Figura 4, la concentración de cobre total es mayor en C1, C2 y C3. No obstante, a diferencia del cadmio, se observa una menor concentración en la zona del embalse Roggero. En la mayoría de los sitios, la concentración de cobre supera el Valor Máximo Permitido según el Decreto 831/93.

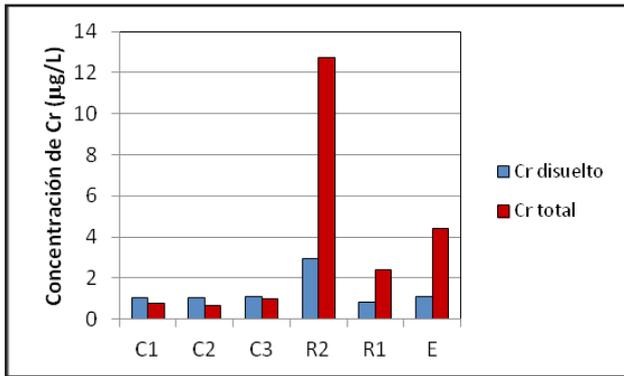


Figura 5: Concentración de Cromo disuelto y total

Valor Máximo Permitido: 2µg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Decreto 831/93)

En la Figura 5, la concentración de cromo total es superior en el sitio R2 en comparación con la concentración de cromo disuelto, en contraste con los otros sitios de muestreo. También se observa una mayor concentración de cromo total en el sitio R1 y E, a diferencia de lo que se observa en C1, C2 y C3.

En los sitios R2, R1 y E, la concentración de cromo total supera el valor de referencia establecido por el Decreto 831/93, para protección de la vida acuática en agua dulce superficial. Lo mismo se observa en el sitio R2 con la concentración de cromo disuelto.

Considerando lo expuesto en las Figuras 3, 4 y 5 se observa que la concentración de cadmio, cobre y cromo es mayor en las muestras que tuvieron un tratamiento de digestión, por lo que se concluye que las partículas en suspensión o la materia orgánica presente en dichas muestras contienen asociados dichos metales.

En la mayoría de los metales, se observa una mayor concentración de estos en la zona de Las Catonas y en el embalse.

A diferencia del resto de los metales, el cromo muestra un alto nivel de concentración en el punto R2.

En todos los sitios estudiados, la concentración de cadmio y cobre supera los valores máximos permitidos para protección de la vida acuática por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable.

En el muestreo de otoño, se anuló el punto C2 y se agregó el punto R3, debido a que C2 presenta características similares al punto C3. El sitio R3, por encontrarse aguas abajo del arroyo Morón, permite caracterizar los aportes de este tributario al curso principal de agua.

A continuación, se muestran los resultados comparativos para las estaciones verano y otoño de las concentraciones de los metales disueltos analizados.

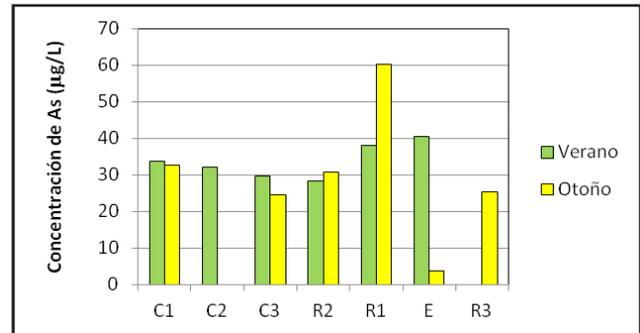


Figura 6: Concentración de Arsénico disuelto en verano y otoño

Valor Máximo Permitido: 50 µg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Decreto 831/93)

En la mayoría de los sitios de muestreo, la concentración de arsénico es similar en las estaciones de verano y otoño. Se observa un aumento de la concentración en el sitio R1 y una disminución en la zona del embalse.

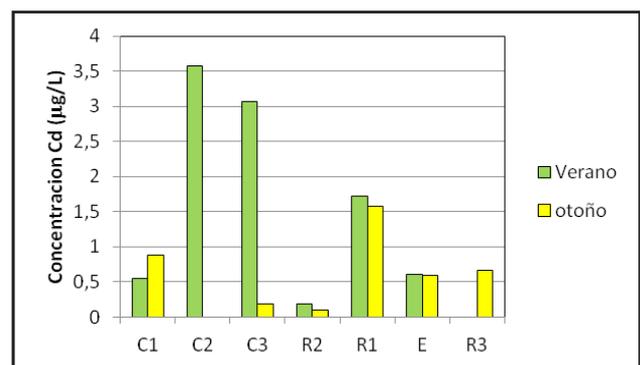


Figura 7: Concentración de Cadmio disuelto en verano y otoño

Valor Máximo Permitido: 0,2 µg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Decreto 831/93)

En la Figura 7, podemos ver que la concentración de cadmio es mayor en verano en la zona de Las Catonas, mientras que no se observa una variación importante de la concentración en los sitios R1, R2 y embalse Roggero entre ambas estaciones.

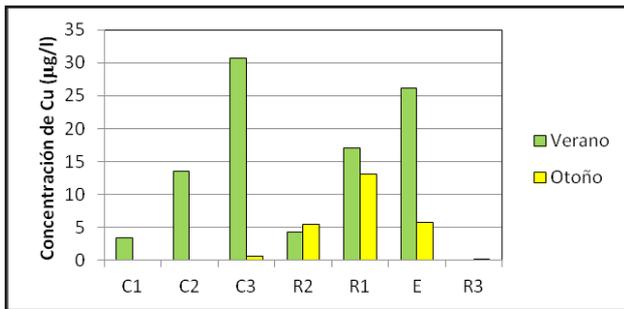


Figura 8: Concentración de Cobre disuelto en verano y otoño

Valor Máximo Permitido: 2 µg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Decreto 831/93)

En la estación de verano, la concentración de cobre es mayor que en otoño. Se observa que en verano la concentración de cobre en los sitios ubicados en Las Catonas es menor al Valor máximo permitido por el Decreto 831/93 para la protección de la vida acuática en agua dulce superficial.

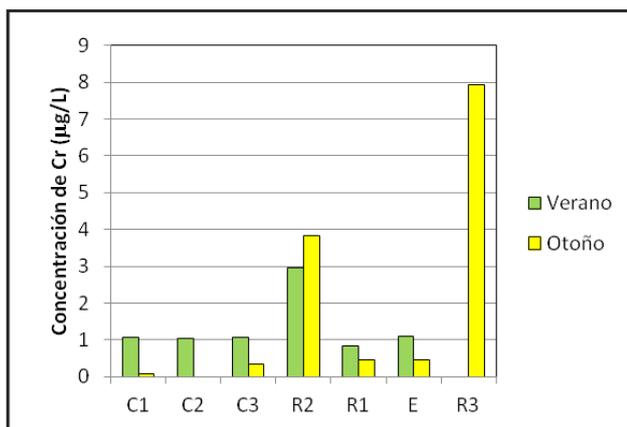


Figura 9: Concentración de Cromo disuelto en verano y otoño

Valor Máximo Permitido: 2 µg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Decreto 831/93)

Como se puede observar en la Figura 9, la concentración de cromo disuelto en otoño en la zona de Las Catonas es despreciable frente a los valores determinados en verano en la misma región. En el sitio R2, hay un aumento de la concentración durante el otoño, mientras que en los sitios R1 y E la concentración es mayor en verano. No se tiene una medición durante la estación de verano en el sitio R3, pero se observa una alta concentración de cromo en la zona del CEAMSE.

Las Figuras 6 a 9 muestran que, en general, las concentraciones de metales disueltos disminuyen considerablemente en otoño, y, en particular, en la

región de Las Catonas. Las concentraciones medidas en dichos sitios en otoño en la mayoría de los casos son menores al MNC y, en muchos casos, inferiores al valor máximo permitido.

En los sitios R1, R2 y E, no se observa una tendencia clara teniendo en cuenta estas dos estaciones. En el caso particular del cromo medido en el sitio R3, se observa una concentración elevada en comparación con los otros sitios de muestreo en otoño, pero se desconoce el valor de concentración de dicho metal en verano para su comparación.

Conclusiones

El método analítico empleado fue útil para la cuantificación de los analitos estudiados y se evidenció, comparando con los valores medidos con los Valores Máximos Permitidos por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable para la protección de la vida acuática en agua dulce superficial, la contaminación presente en el río Reconquista y en el arroyo Las Catonas.

Comparando la concentración determinada de metales disueltos y metales totales, se evidencia la presencia de cadmio, cobre y cromo en las partículas en suspensión y materia orgánica presente en las muestras. Para una mayor comprensión del sistema, sería interesante evaluar la concentración de estos metales en los sedimentos del río.

El arsénico se encuentra presente debido a las condiciones geológicas naturales de la región estudiada por lo que no se observan diferencias significativas en la concentración de arsénico disuelto y total. Por la misma razón, no hay grandes variaciones en la concentración hallada de dicho metal en verano y otoño.

Considerando las tendencias mostradas, se concluye que hay diferencias estacionales en los niveles de los metales estudiados, por lo que se considera de interés extender el estudio a las estaciones climáticas de invierno y primavera.

Observando las figuras, se concluye que el efluente proveniente de Las Catonas es el que mayor aporte tiene de cadmio, cobre y cromo. Esto puede atribuirse al hecho de que es una zona urbanizada de gran actividad industrial, como la industria textil, en la cual metales como el cadmio son parte de tintes y pigmentos, y curtiembres en las que es habitual el uso de cromo. Lo mismo se evidencia en el sitio R2, que se encuentra en el polo industrial donde desarrollan su actividad empresas dedicadas al rubro de las pinturas, electrónica y construcción, entre otras.

Las altas concentraciones observadas en el sitio R3, que se encuentra en el predio del CEAMSE, podrían ser consecuencia de los aportes que recibe el río Reconquista del arroyo Morón, en el que se desarrolla una importante actividad industrial y en particular de curtiembres.

Todos los análisis realizados deberían ampliarse mediante nuevos muestreos para verificar las tendencias temporales observadas durante la campaña y confirmar los hallazgos.

Bibliografía

- American Public Health Association - American Water Works Association - Water Environment Federation (1989), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th Ed. 3113 A. *Metal by electrothermal atomic absorption spectrometry*, APHA - AWWA - WPCF.
- Cantera, C.; Villalba, L. B.; Alli, C. E.; Scasso, R. A.; dos Santos Afonso, M. y M. A. Trinelli (2015), “Caracterización fisicoquímica del río Reconquista y sus afluentes”, *II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental y II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental*, Buenos Aires, Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, pp. 60-66.
- Defensor del Pueblo de la Nación (2007), *Informe Especial Cuenca del Rio Reconquista* [en línea]. Disponible en: <www.foco.org.ar/documentos/informe_reconquista.pdf>.
- United States – Environmental Protection Agency (1994), *Method 200.9, Revision 2.2: Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption*, USA.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable (1993), *Decreto 831/93 Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos, Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Anexo II, tabla 2. Agua dulce superficial*, Buenos Aires.
- Perkin-Elmer Publication B050-5538 (1999), *The THGA Graphite Furnace: Techniques and Recommended Conditions*, Germany, Perkin Elmer.
- Rendina, A.; de Cabo, L.; Arreghini, S.; Bargiela, M y A. Fabrizio de Iorio (2001), “Geochemical distribution and mobility factors of Zn and Cu in sediments of the Reconquista River, Argentina”, *Rev. Int. Contam. Ambient* 17 (4), pp. 187-192.
- Rovedatti, M.G.; Castañé, P. M.; Topalián, M. L. y A. Salibián (2001), “Monitoring of organochlorine and organophosphorus pesticides in the water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina)”, *Water Research* 14 (35).
- Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (2002), *Resolución 138/2002. Requisitos para Laboratorios Red. Anexo IV: Requerimientos para la validación interna de métodos analíticos y presentación de informes de validación*, Buenos Aires, Senasa.
- Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (2002), *Resolución 138/2002. Disposición 125/2006*, Buenos Aires, Senasa.
- Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (2002), *Resolución 138/2002. Disposición 06/2004*, Buenos Aires, Senasa.
- Topalián, M. L.; Castañé, P. M.; Rovedatti, M. G. y A. Salibián (1999), “Pollution in a lowland river system. A case study: the Reconquista river (Buenos Aires, Argentina)”, *Water, Air and Soil Pollution* 114, pp. 287-302.
- Vullo, D. L.; Ceretti, H. M.; Hughes, E. A.; Ramirez, S. y A. Zalts (2005), “Indigenous heavy metal multiresistant microbiota of Las Catonas stream”, *Environmental Monitoring and Assessment* 105, pp. 81-97.