



**Universidad
Nacional
Villa María**

Biblioteca Central "Vicerrector Ricardo A. Podestá"

Repositorio Institucional

Evaluación de la calidad del agua superficial y sedimentos de la cuenca media-baja del río Ctalamochita, Córdoba

Año

2023

Autora

Biolé, Michelle P.

Directoras de tesis

Bachetti, Romina y Urseler, Noelia

Este documento está disponible para su consulta y descarga en el portal on line de la Biblioteca Central "Vicerrector Ricardo Alberto Podestá", en el Repositorio Institucional de la **Universidad Nacional de Villa María**.

CITA SUGERIDA

Biolé, M. P. (2023). *Evaluación de la calidad del agua superficial y sedimentos de la cuenca media-baja del río Ctalamochita, Córdoba* [Tesis de grado, Universidad Nacional Villa María]. Repositorio Institucional de la Universidad Nacional Villa María.
http://biblio.unvm.edu.ar/opac_css/index.php?lvl=cmspage&pageid=9&id_notice=45000



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA SUPERFICIAL Y SEDIMENTOS
DE LA CUENCA MEDIA-BAJA DEL RÍO CTALAMOCHITA, CÓRDOBA

Universidad Nacional de Villa María
Instituto A.P. de Ciencias Básicas y Aplicadas

**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA SUPERFICIAL Y
SEDIMENTOS DE LA CUENCA MEDIA-BAJA DEL RÍO
CTALAMOCHITA, CÓRDOBA**

Autora: Michelle P. Biolé

Directora: Dra. Romina Bachetti

Co-Directora: Dra. Noelia Urseler

Aprobado y corregido de acuerdo con las sugerencias del Tribunal evaluador (Art. Nº 15,
Res. Nº 48/2000 del Consejo Superior)

.....

Nombre y apellido

Firma

.....

Nombre y apellido

Firma

.....

Nombre y apellido

Firma

Aprobado y corregido de acuerdo con las sugerencias del Asesor (Art. Nº 2, Res.
77/2006 del Consejo Directivo IAP Ciencias Básicas y Aplicadas)

.....

Nombre y apellido

Firma

Universidad Nacional de Villa María
Instituto Académico Pedagógico de Ciencias Básicas y
Aplicadas

Trabajo Final de Grado para optar al título de
Licenciada en Ambiente y Energías Renovables

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA
SUPERFICIAL Y SEDIMENTOS DE LA
CUENCA MEDIA-BAJA DEL RÍO
CTALAMOCHITA, CÓRDOBA

Autora

Michelle Biolé

Directora

Dra. Romina Bachetti

Co-Directora

Dra. Noelia Urseler

Villa María – Córdoba

Marzo 2023

DEDICATORIA

Durante el transcurso de los años de carrera me preguntaron: ¿Por qué elegiste esta carrera? Mi respuesta fue siempre, todo lo relacionado al ambiente me apasiona de una forma irracional, por ende, estoy orgullosa de poder dejar aportes, más allá de ser pequeños, en referencia a todo lo sucedido actualmente. Desde pequeña siento un profundo respeto hacia la naturaleza y los procesos que intervienen en la misma, nuestra querida fauna y flora, por lo que, intento desde mi lugar hacer lo posible para seguir preservando y concientizando desde la educación ambiental y con ilusión de que juntos podemos llevar grandes luchas. Esto es posible de realizar gracias a las herramientas académicas, la calidez personal y profesional que brinda mi querido I.A.P.C. Básicas y Aplicadas y la Universidad en general.

Por esta razón, la tesis no será dedicada a ninguna persona o institución como es costumbre, sino a un recurso que al ser abundante es entendido como ilimitado, pero si no es valorado y cuidado como merece traerá consecuencias terribles... haciéndome referencia al agua.

AGRADECIMIENTOS

Mi profundo agradecimiento a:

Dra. Romina Bachetti, mi directora de Tesis, por el tiempo y esfuerzo que me ha dedicado estos años, por sus conocimientos y ayuda ha sido fundamental para el logro de mis objetivos.

Dra. Noelia Urseler, mi co-directora de Tesis, por el excelente trabajo en equipo el esfuerzo, por los conocimientos, la confianza y permitir este gran crecimiento.

A los/as miembros del tribunal, Dra. Luciana Maldonado, Ing. Rosana Rossi, Ing. Marcelo Maldonado por aceptar la corrección de la tesis y por tomarse el tiempo de realizar aportes fundamentales en el cierre de esta etapa.

Al equipo docente y no docente de la Universidad Nacional de Villa María y el I.A.P.C. Básicas y Aplicadas por tantos años con excelentes aprendizajes, vivencias y acompañamiento.

A las becarias y compañeras del laboratorio 5 y personal de apoyo, que ayudaron a recolectar las muestras en las diferentes estaciones: Fernanda, Paulina y Azul.

A la Universidad Nacional de Río Cuarto, en particular a Dr. Miguel Mancini, Vet. Victor Salinas y Vet. Juan, por ser parte de una de las campañas de monitoreo de esta forma fomentar la vinculación entre universidades públicas.

A la Universidad Nacional de Córdoba, Dra. Magdalena Monferran y Dra. Julieta Griboff, por permitir utilizar su equipo y de esta forma obtener resultados fundamentales, por la buena onda y ser parte de este equipo interdisciplinario maravilloso.

Al equipo técnico Ingenieras Graciela Marín, Camila Bellotti y Sofía Bruno del laboratorio de la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional de Villa María.

A la directora del proyecto que engloba las investigaciones realizadas por el equipo, la Dra. Carolina Morgante, quien estuvo pendiente en cada detalle y fue un gran aporte para lograr los resultados esperados para dar fin a la carrera.

Mi familia Fernanda, Mónica, Fernando, Eloy, mi sobrina Alfonsina.

Mis amigos y compañeros, por tantos años viviendo diferentes experiencias y por lograr grandes amistades, las cuales se afianzaron y consolidaron.

A mi amor, quien fue partícipe del comienzo y cierre de esta hermosa etapa, acompañando con tanto cariño y atención.

...Gracias a todos y cada uno...!

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE SIGLAS	X
RESUMEN	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.El agua como recurso limitado	4
2.2.Calidad del agua	5
2.3. Parámetros que definen la calidad del agua para diversos usos	6
2.3.1. Parámetros físicos	6
2.3.2. Parámetros químicos	7
2.3.2.1. Metales y metaloides	9
2.3.3. Parámetros microbiológicos	10
2.3.4. Índices para evaluar la calidad del agua y sedimentos	11
2.4.Contaminación del agua superficial	12
2.5.Comportamiento de los contaminantes en el ambiente	13
2.6.Situación actual y caracterización de los recursos hídricos en la provincia de Córdoba	14
2.7.Marco legal de la calidad del agua	15
3. OBJETIVOS	18
3.1.Objetivos generales	18
3.2.Objetivos específicos	18
4. MATERIALES Y MÉTODOS	19
4.1.Caracterización del área de estudio	19
4.2.Caracterización del entorno urbano y productivo	20

4.3.Recolección de muestras de agua superficial y sedimentos	21
4.4.Análisis microbiológicos de agua superficial	21
4.4.1. Recuento de BAM	21
4.4.2. Cuantificación de CT y CF	22
4.4.3. Determinación de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	23
4.5.Análisis fisicoquímicos	24
4.6.Cuantificación de metales y metaloides en agua y sedimentos	24
4.7.Estimación del índice de calidad de agua (WQI)	26
4.8.Estimación del índice de riesgo no cancerígeno (HI)	28
4.9.Estimación del índice de enriquecimiento de fondo	29
4.10. Análisis estadísticos	29
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
5.1.Caracterización del entorno urbano y productivo de la cuenca media del río Ctalamochita	31
5.2.Calidad del agua superficial en la cuenca media del río Ctalamochita	33
5.2.1. Calidad fisicoquímica	33
5.2.2. Calidad microbiológica	36
5.2.3. Detección de metales y metaloides	37
5.2.4. Aptitud del agua del río Ctalamochita para consumo humano, recreativo y vida acuática	39
5.3.Índices de calidad de agua (WQI) para sus diversos usos	40
5.4.Índices de riesgo no cancerígeno en muestras de agua superficial	42
5.5.Determinación de metales y metaloides en sedimentos de la cuenca media del río Ctalamochita	46
5.5.1. Aptitud de los sedimentos del río Ctalamochita para vida acuática	46
5.5.2. Índice de geoacumulación (Igeo) en sedimentos	49
5.6.Análisis de correlación y de cluster	50
6. CONCLUSIONES	53
7. BIBLIOGRAFÍA	55

8. ANEXOS	66
Anexo I.	66
Anexo II.	67
Anexo III.	68
Anexo IV.	69
Anexo V.	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Normativas internacionales, nacionales, provinciales y municipales que regulan el recurso hídrico para diferentes usos.....	16
Tabla 2. Coordenadas geográficas de sitios de monitoreo en ambas campañas (estación húmeda y seca).....	20
Tabla 3. Categorización del índice de calidad de agua.....	26
Tabla 4. Estadísticos descriptivos de parámetros fisicoquímicos en agua superficial de la cuenca del río Ctalamochita.....	34
Tabla 5. Resultados microbiológicos en agua superficial de la cuenca media-baja del río Ctalamochita.....	36
Tabla 6. Estadísticos descriptivos para metales y metaloides en agua superficial de la cuenca media-baja del río Ctalamochita.....	38
Tabla 7. Clasificación de los sitios de monitoreo según el WQI para los diferentes usos del agua superficial.....	41
Tabla 8. Evaluación de la ingesta diaria crónica (CDI) y del índice de riesgo no cancerígeno (HQ) para metales y metaloides en agua de consumo humano del río Ctalamochita.....	46
Tabla 9. Estadísticos resumen para metales y metaloides en sedimentos de la cuenca media-baja del río Ctalamochita.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución del agua en la Tierra.....	4
Figura 2. Relación entre la disponibilidad de agua y población por continente....	5
Figura 3. Sitios de monitoreo de agua superficial de la cuenca media-baja del río Ctalamochita, Córdoba.....	20
Figura 4. Distribución de las principales actividades económicas de la ciudad de Villa María.....	31
Figura 5. WQI de la cuenca media-baja del río Ctalamochita durante la estación húmeda y seca para los posibles usos.....	43
Figura 6. Análisis ANOVA y kruskal wallis para evaluar diferencias en los valores del WQI en la estación húmeda y seca para los posibles usos.....	44
Figura 7. Comparación estacional de los valores del índice de geoacumulación (Igeo) de sedimentos del río Ctalamochita.....	48
Figura 8. Análisis de cluster de los sitios monitoreados en la cuenca del río Ctalamochita.....	51

ABREVIATURAS Y SIGLAS

ANOVA	Análisis de la varianza de una vía
AT	Alcalinidad total
ATSDR	Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades
BAM	Bacterias aerobias mesófilas
Bn:	Línea de base para sedimento
C	Concentración metal/metaloide
CAA	Código Alimentario Argentino
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
IDC	Ingesta diaria crónica
CE	Conductividad eléctrica
CF	Coliformes fecales
Cn	Concentración de un elemento
CONAMA	Consejo Nacional del Medio Ambiente
CONICET	Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
CT	Coliformes totales
D.E.	Desvío estándar
DBO5	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DT	Dureza total
E.H.	Estación húmeda
E.S.	Estación seca
EMB	Agar eosina azul de metileno
HI	Índice de riesgo
HQ	Cociente de riesgo
Igeo	Índices de geoacumulación
IMI	Instituto Municipal de Inversión
IMITAB	Instituto Multidisciplinario de Investigación y Transferencia Agroalimentarias y Biotecnológicas
INDEC	Instituto Nacional de Estadísticas y Censos
K	Factor de corrección de la matriz de fondo
Máx.	Máximo
Mín.	Mínimo
MRC	Material de referencia certificado
NMP	Número más probable
NRC	National Research Council

OD	Oxígeno disuelto
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PCA	Agar para recuento en placa
pH	Potencial Hidrógeno
PTWI	Ingesta semanal tolerable provisional
RfD	Dosis oral de referencia
SAS	Subsecretaría de Ambiente y Saneamientos
SDT	Sólidos disueltos totales
Sne	Suma normalizada de las excursiones
TB	Turbiedad
UFC	Unidades formadoras de colonias
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
UNVM	Universidad Nacional de Villa María
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
V	Volumen
VM	Villa María
VN	Villa Nueva
WQI	Índice de calidad de agua

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA SUPERFICIAL Y SEDIMENTOS DE LA CUENCA MEDIA-BAJA DEL RÍO CTALAMOCHITA, CÓRDOBA

Autora: Michelle Biolé

Directora: Dra. Romina Bachetti

Co-directora: Dra. Noelia Urseler

RESUMEN

El agua superficial es uno de los recursos hídricos más importantes de la provincia de Córdoba. El presente trabajo final de grado propone evaluar el impacto de las actividades productivas y los centros urbanos sobre la calidad fisicoquímica y microbiológica del agua superficial en la cuenca media-baja del río Ctalamochita, Córdoba. Se recolectaron muestras de agua y sedimentos en cinco sitios del río Ctalamochita durante dos estaciones (húmeda y seca) y se analizaron parámetros fisicoquímicos, microbiológicos, metales y metaloides. Se estimó el índice de calidad de agua (WQI), los índices de riesgo no cancerígeno para consumo humano (HQ y HI) y el índice de geoacumulación (Igeo) de metales en sedimentos. Los resultados indicaron una marcada alteración en la calidad del agua del recurso hídrico a medida que transita por los conglomerados urbanos, principalmente en relación a los elevados valores de sólidos disueltos totales, nitratos, amonio, demanda biológica de oxígeno, demanda química de oxígeno, recuentos de bacterias aerobias mesófilas y coliformes totales. Los metales y metaloides que presentaron mayor concentración fueron: Cr, Ni, Fe, Co, Se, Cd, Ag y Hg en agua superficial y Al, Fe, Mn, Zn, Sr y Ba en sedimentos. No se observaron diferencias estadísticamente significativas entre las estaciones para los parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y metales. El WQI permitió clasificar a las muestras de agua como “marginales” a “pobre” para consumo humano y en “excelente” a “buena” para uso recreativo y vida acuática. Los índices HQ y HI indicaron que el agua superficial del río Ctalamochita no presentan riesgo de producir cáncer. Los valores del Igeo mostraron altos niveles de contaminación para Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn. La información obtenida en este trabajo permite afirmar que las actividades antrópicas afectan la calidad del agua considerando sus múltiples usos en la región en estudio.

Palabras claves: Agua superficial, calidad fisicoquímica y microbiológica, metales y metaloides, aptitud de uso, Córdoba.

SURFACE WATER AND SEDIMENT QUALITY EVALUATION OF THE MIDDLE-LOWER BASIN OF THE CTALAMOCHITA RIVER, CÓRDOBA

Autora: Michelle Biolé

Directora: Dra. Romina Bachetti

Co-directora: Dra. Noelia Urseler

ABSTRACT

Surface water is one of the most important water resources in the province of Córdoba. This final thesis proposes to evaluate the impact of productive activities and urban centers on the physicochemical and microbiological quality of surface water in the middle-lower basin of the Ctalamochita River, Córdoba. Water and sediment samples were collected at five sites of the Ctalamochita river during two seasons (wet and dry) and physicochemical, microbiological, metal and metalloid parameters were analyzed. The water quality index (WQI), the non-carcinogenic risk indexes for human consumption (HQ and HI) and the geoaccumulation index (Igeo) of metals in sediments were estimated. The results indicated a marked alteration in the water quality of the water resource as it passes through the urban conglomerates, mainly in relation to elevated values of total dissolved solids, nitrates, ammonium, biological oxygen demand, chemical oxygen demand, mesophilic aerobic bacteria counts and total coliforms. The metals and metalloids with the highest concentrations were Cr, Ni, Fe, Co, Se, Cd, Ag and Hg in surface water and Al, Fe, Mn, Zn, Sr and Ba in sediments. No statistically significant differences were observed between stations for physicochemical, microbiological and metal parameters. The WQI allowed classifying water samples as "marginal" to "poor" for human consumption and "excellent" to "good" for recreational use and aquatic life. The HQ and HI indices indicated that the surface water of the Ctalamochita River does not present a cancer risk. The Igeo values showed high levels of contamination for Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn. The information obtained in this work allows us to affirm that anthropic activities affect water quality considering its multiple uses in the region under study.

Key words: Surface water, physicochemical and microbiological quality, metals, metalloids, suitability for use, Córdoba

1. INTRODUCCIÓN

Los ríos son sistemas hídricos naturales multifuncionales que poseen múltiples redes de drenaje con un elevado grado de heterogeneidad ambiental (Gualderón, 2016). Sin embargo, la industrialización, la agricultura intensiva y la rápida urbanización de las cuencas hidrográficas de ríos y lagos han provocado la contaminación del ecosistema acuático. En los últimos años, los recursos hídricos han sufrido importantes alteraciones debido a múltiples factores naturales y antrópicos, entre ellos la deforestación de bosques asociados a cuerpos de agua, lo que ha generado la alteración del paisaje y la falta de adaptación de las cuencas hidrográficas. Como consecuencia, se ha producido un incremento de sedimentos en los sistemas hídricos alterándose las propiedades naturales del agua y contribuyendo a su contaminación física, química y biológica.

La calidad del agua, de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud se define a como un conjunto de condiciones, entendidas como los niveles aceptables que deben cumplirse para asegurar la protección del recurso hídrico y la salud de la población en un territorio dado. Para evaluar la calidad del agua del río se deben considerar parámetros fisicoquímicos tales como: turbiedad, sólidos disueltos, conductividad, fósforo total, sulfatos, cloruros; y microbiológicos, principalmente coliformes totales y fecales, los cuales se asocian a las características de los sedimentos y al impacto antrópico (Carnicelli y col., 2018). Los valores permitidos para diversos metales en agua y sedimentos se encuentran regulados por normativas internacionales (CONAMA, 2005; CCME, 2006; USEPA, 2009; OMEW, 2016), nacionales (CAA, 2012; Ley 24051/92) y provinciales (DEC. PROV. 847/16). Los aceptables de estos parámetros dependen del uso al cual se destinará el agua. Dentro de los parámetros químicos, se deben considerar los metales y metaloides.

La presencia de metales y metaloides en recursos hídricos superficiales se ha incrementado a nivel mundial (Griboff y col., 2018). Diversos estudios han demostrado la contaminación por metales pesados y metaloides en diversos ambientes en todo el mundo. Los sistemas acuáticos se han vuelto de gran interés debido al incremento de contaminantes provocados a partir de actividades antrópicas como la agricultura y la industria (Avigliano y col., 2019a, Avigliano y Schenone, 2015). Las máximas concentraciones que se admiten según su uso están fijadas en función de su toxicidad.

Por otra parte, una vez que los metales y metaloides llegan al medio acuático tienden a ser acumulados en los sedimentos, quedando directamente disponibles para la fauna bentónica o liberados a la columna de agua por diferentes vías, aumentando la concentración disuelta en Pekey y col. (2004). Posteriormente, pueden ingresar a la

red trófica a través de organismos que los incorporan como parte de la dieta (zooplancton, fitoplancton y bentos) o por absorción a través de superficies corporales o respiratorias (Ahmed y Wanganeu, 2015). De esta manera, se bioacumulan y biomagnifican lo largo de las cadenas tróficas de ecosistemas acuáticos (Monferrán y col., 2016; Jara-Marini y col., 2020; Córdoba-Tovar y col., 2022)

Planificar los posibles usos de los recursos hídricos es un proceso dinámico y complejo que permite prevenir conflictos entre usuarios y jurisdicciones, asegurar su inocuidad para las futuras generaciones, y reducir situaciones de emergencia por faltante de agua, ya sea por estar contaminada o ser un recurso escaso (Miranda y col., 2016). En las últimas décadas, se intentó establecer un nuevo paradigma, que posee dos visiones: en primer lugar, constituir autoridades de cuenca, quienes se encargarán de gestionar los recursos hídricos optimizando el uso del mismo a partir de normas y obras y; en segundo lugar, generar conciencia de que el agua es un bien limitado (Cuestión del agua, 2011).

Los índices de calidad de agua (WQI, por sus siglas en inglés) son una herramienta fundamental al momento de tomar decisiones respecto a la planificación y manejo de los recursos hídricos superficiales. Estos índices permiten determinar la calidad del agua en un sistema a partir del análisis de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos, los cuales se expresan en diferentes rangos y unidades relacionando las concentraciones con los posibles impactos generados en función de los diferentes usos (Miranda y col., 2016). Diversos trabajos utilizan los WQI, HQ e Igeo, dependiendo de la zona de estudio, las variables analizadas, los muestreos realizados y el índice elegido (USEPA, 2009; 2010; Carnicelli y col., 2018; Olcelli y Battisti, 2020; Rolón y col., 2021; Marín y col., 2023).

En la provincia de Córdoba, la cuenca del río Ctlamochita se considera un sistema pluvial permanente con una superficie de 9.580 km² (Díaz Lozada y col., 2015). Durante su recorrido, el río atraviesa numerosas localidades turísticas con balnearios, centros poblados, industrias, campos agrícolas y ganaderos; cuya economía y desarrollo requieren del uso de agua de buena calidad. Además, actúa como cuerpo receptor de aguas residuales domésticas e industriales, esorrentía de los campos agrícolas y de efluentes provenientes de la actividad ganadera (Carnicelli y col., 2018; Urseler y col., 2019; Bachetti y col., 2021). Por otra parte, es importante destacar que el río Ctlamochita es la principal fuente de agua potable en la zona centro-sur de Córdoba (Harguinteguy y col., 2018). Existen estudios previos que demuestran la presencia de metales y metaloides en diferentes ríos y lagos de la provincia de Córdoba (Monferrán y col., 2016a; b; Bertrand y col., 2018; Gribboff y col.,

2018). Sin embargo, en la zona de estudio existe escasa información sobre el estado de contaminación del recurso hídrico. En ese sentido, el presente trabajo se destaca ya que pretende estimar índices de calidad a partir de concentraciones de metales y metaloides detectados en agua y sedimentos del río Ctalamochita. Dicha información resulta esencial para realizar una evaluación integral del ambiente analizado y determinar posibles soluciones a las problemáticas observadas en dicho estudio.

El grupo de investigación dirigido por la Dra. Carolina Morgante del IMITAB-CONICET de la Universidad Nacional de Villa María (UNVM) en el cual se inserta el presente Trabajo Final de Grado estudia desde hace varios años el impacto de las actividades agroproductivas e industriales sobre la calidad del agua superficial y subterránea de la cuenca del río Ctalamochita. Desde el año 2010, Bachetti y col. (2021) detectaron en sucesivos monitoreos en agua superficial residuos del herbicida atrazina en concentraciones de hasta 6 µg/L, superando el máximo permisible para agua de bebida de 0,1 µg/L establecido por la directiva de la Comunidad Europea (Directiva 98/83/EC) y el valor máximo de 1,8 µg/L considerado perjudicial para los organismos acuáticos por la *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, por sus siglas en inglés) (1999). Además, se evaluó la contaminación fisicoquímica y microbiológica del agua subterránea en establecimientos agropecuarios de la región centro-sur de Córdoba encontrándose contaminantes (nitratos, sulfatos, coliformes fecales, *Pseudomonas aeruginosa*, entre otros) provenientes de la actividad antrópica (Urseler y col., 2019; Urseler y col., 2022)

En base a los antecedentes expuestos, queda en evidencia la necesidad de continuar con monitoreos periódicos sobre la calidad fisicoquímica y microbiológica del agua superficial de la cuenca media-baja del río Ctalamochita, haciendo énfasis en el monitoreo de las concentraciones de metales y metaloides, que hasta el momento no fueron evaluados. Además, resultará de gran importancia estimar el WQI para los diversos usos a los que se destina el agua y los índices de geoacumulación (Igeo) e índices de riesgo no cancerígeno. En conjunto, la evaluación de diferentes parámetros del recurso hídrico superficial permitirá conocer de manera integral la calidad del agua, su posible correlación con las actividades productivas de la región en estudio y generar conocimientos relevantes para ser empleados en el establecimiento de normativas y en la construcción de políticas públicas futuras de protección, control y/o saneamiento de estas importantes reservas de agua.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. El agua como recurso limitado

Actualmente la Tierra es el único planeta del Sistema Solar que posee vida gracias a la presencia de la atmósfera, que funciona como regulador de los rayos provenientes del sol y proporciona el oxígeno necesario para la respiración de los organismos, y a la presencia de agua. La hidrósfera se define según el diccionario de la Real Academia de las Ciencias Exactas, Físicas y Naturales como el conjunto de las aguas que cubren parte de la superficie terrestre, encontrándose en los diferentes estados: líquido, sólido y gaseoso (RAE, 2022). El agua es el compuesto químico más abundante en la superficie de la Tierra, formada a nivel molecular por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (Revelli y col., 2002). Por muchos años, este recurso se consideró con disponibilidad ilimitada para la diversidad de usos que el hombre requería, sin evaluar su calidad o las necesidades para los usos naturales, la vida acuática y la infinidad de ciclos en los que esta interfiere.

La distribución del agua en la tierra es desigual (**Figura 1**). El 97% del agua se encuentra en estado líquido en océanos y mares salados; el 3% restante está subdividido en hielo polar y glaciares (79%), aguas subterráneas (20%) y agua superficial accesible (1%). De este 1% de agua superficial accesible, el 52% se encuentra en lagos, el 38% en la humedad del suelo, el 8% en la humedad de la atmósfera, el 1% en ríos y el 1% restante en el agua de los organismos vivos.

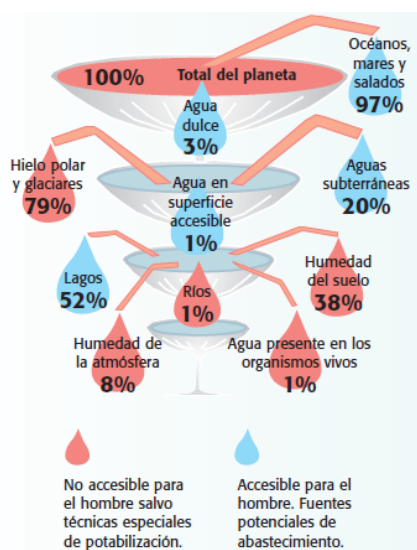


Figura 1. Distribución del agua en la Tierra. Tomado de Blarasín y Cabrera (2005).

Fernández-Jauregui (2008) analiza la relación entre la disponibilidad de agua y la población por continente (**Figura 2**). Se estima que el 36% del agua se encuentra en Asia, el 26% en América del Sur, el 15% en América del Norte, el 11% en África, el 8% en Europa y el 1% restante en Australia y Oceanía.

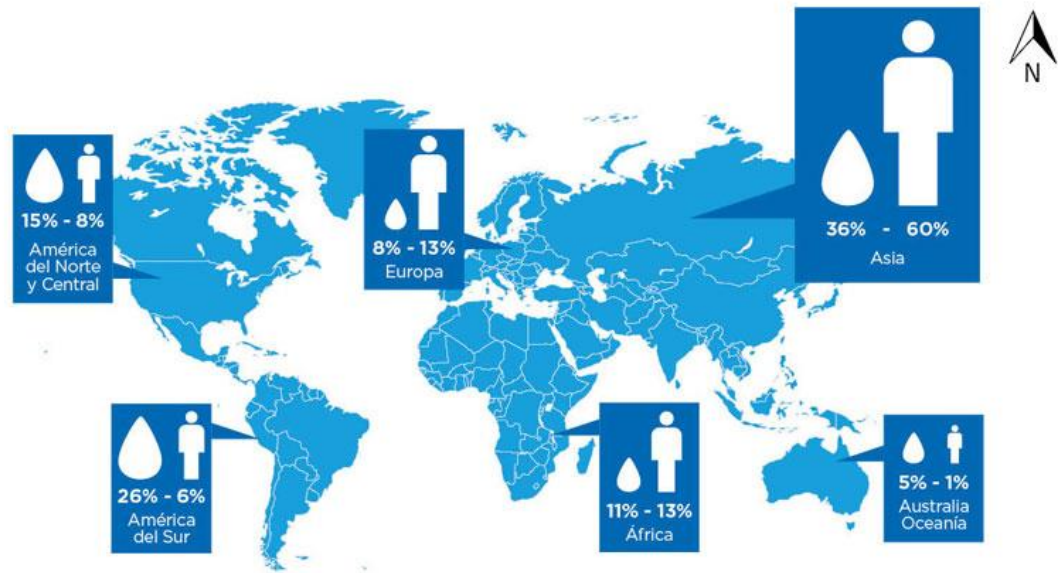


Figura 2. Relación entre la disponibilidad de agua y población por continente. Tomado de UNESCO, 2010.

2.2. Calidad del agua

De acuerdo a la OMS se denomina como un conjunto de condiciones que se entienden como niveles aceptables, los cuales deben ser cumplimentados para asegurar la protección del recurso y la salud de la población.

Los sistemas lóticos como los ríos y arroyos se caracterizan por presentar una heterogeneidad espacio-temporal y su estructura y características son influenciadas por un gran número de factores. Las variaciones espacio-temporales del curso de agua tienen influencia directa sobre la dinámica de nutrientes. Las propiedades físicas y biológicas de estos sistemas reflejan las características del clima, de la geología, de las particularidades de la cuenca, de la vegetación circundante y de la acción antrópica (Moscuza y col., 2017).

La calidad del agua se puede determinar y definir de diversos modos dependiendo el estudio realizado o los parámetros analizados. Se asocia a la

capacidad que tiene un cuerpo de agua para tolerar los usos benéficos para la vida humana o silvestre, funcionando como bebida o hábitat (López Pasquali y col., 2010). Existen normativas que determinan la inocuidad del agua que se destina a los diferentes usos estableciendo valores límites para sus posibles componentes (OMS, 2011). Los usos que pueden tener los recursos hídricos están determinados por la calidad del agua que presentan. Así, de acuerdo a su calidad puede permitir un uso para potabilización, riego, bebida animal, etc. Esto significa que, acorde a las características o propiedades fisicoquímicas del cuerpo o masa de agua (calidad), se le asocian determinados usos.

El agua es la materia prima esencial y fundamental para las diversas actividades humanas, tales como (La cuestión del agua, 2011):

- Agricultura y ganadería, de las dos actividades, la primera a través del riego en cultivos es la que más agua utiliza, aproximadamente el 70% de agua dulce.
- Industrial, el volumen utilizado se incrementa según el nivel de ingresos del país, resultando mayor en países con mayores ingresos.
- La obtención de energía hidráulica que se fue incrementado con el paso de los años y actualmente se considera una fuente alternativa para reemplazar los combustibles fósiles.
- Uso doméstico, se refiere al agua utilizada en domicilios particulares, destinada a bebida, lavado, cocción de alimentos e higiene personal (Urrutia y col., 2003).
- La pesca considerada como actividad de subsistencia, pero además como actividad, comercial o recreacional y atractivo turístico.

2.3. Parámetros que definen la calidad del agua para diversos usos

Considerando la diversidad de elementos que se pueden encontrar en el agua, que pueden tener un origen natural o antrópico, se han establecido tres tipos de parámetros para el análisis de la calidad de agua: físicos, químicos y microbiológicos. De esta forma, se puede simplificar la información que brindan los análisis, clasificar al agua según los límites establecidos por las normativas y definir los usos para la cual se considera apta (recreativo, consumo humano y vida acuática) (Collazo y Montaña, 2012).

2.3.1 Parámetros físicos

La calidad física del agua hace referencia a propiedades tales como: temperatura, conductividad eléctrica (CE), pH, dureza total (DT), turbiedad, olor, sabor, color, entre otros, que determinan de forma cualitativa el estado y tipo de agua (Zhen Wu, 2009).

Las características físicas que se evalúan son:

- **Turbiedad:** se utiliza principalmente en aguas naturales para determinar la presencia de sólidos, especialmente coloides. Pueden provenir de la erosión y transporte de materia coloidal como arcillas, fragmentos de roca, componentes del lecho y otras. En el recorrido de los ríos se pueden identificar aportes como fibras vegetales y de aguas residuales domésticas o industriales, entre otros (Fernández-Cirelli, 2012).
- **Características organolépticas:** hacen referencia al olor, sabor y color del agua. Al evaluar la causa del olor y sabor, se puede señalar que contienen compuestos disueltos que otorgan dichas características. Se consideran parámetros sensibles dependiendo de apreciaciones personales y sin forma de sistematizar mediciones. Por otro lado, encontramos sustancias extrañas que otorgan color al agua, las mismas se deben a materia en suspensión o presencia de compuestos orgánicos de origen natural (ácidos, taninos, húmicos) o artificial por vertidos de industrias (Fernández-Cirelli, 2012).
- **Temperatura:** relaciona directamente con la solubilidad de los gases disueltos en la misma (Fernández-Cirelli, 2012). Las variaciones bruscas de temperatura afectan los procesos biológicos que se producen en los ecosistemas acuáticos, tales como microorganismos y la tasa de fotosíntesis de las plantas acuáticas (Salari y col., 2020).
- **Conductividad Eléctrica (CE):** es la capacidad que presenta el agua para conducir la corriente eléctrica a través de iones disueltos (Zamora, 2009). Este parámetro se encuentra afectado por el tipo de terreno que el río atraviesa y la presencia de vertidos de aguas residuales; por ejemplo determina la posibilidad de utilizar el agua para riego (Fernández-Cirelli, 2012).

2.3.2. Parámetros químicos

Las características químicas que se evalúan son las siguientes (Orozco Barrenetxea y col., 2003):

- **Sólidos disueltos totales (SDT):** comprenden las sales inorgánicas (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) y pequeñas cantidades de materia orgánica que se disuelven en el agua.

- **Dureza Total (DT):** denota la presencia de los cationes alcalinotérreos Ca^{2+} y Mg^{2+} ; y otros metales menos abundantes como Fe y Mn. Se puede clasificar en: dureza total, es la suma de las concentraciones de sales de Ca^{2+} y Mg^{2+} ; Según la *National Research Council* (NRC, 1980) la DT puede clasificarse según la concentración de CaCO_3 en: blandas (0-60 mg/L), ligeramente duras (61-120 mg/L), duras (121-180 mg/L) y muy duras (>180 mg/L).
- **pH:** indica la concentración de protones (H^+) determinando la acidez o alcalinidad del agua. Se considera de vital importancia para que la vida acuática pueda prosperar, además se comprobó que influye en diversos procesos químicos y biológicos.
- **Oxígeno Disuelto (OD):** denota la cantidad de este elemento en los cuerpos de agua, se relaciona de forma directa con su contaminación. Un incremento en los niveles de OD indica alta tasa fotosintética por parte de los organismos fotosintéticos acuáticos (Valencia, 2011).
- **Fosfatos (PO_4^{3-}):** provienen del vertido de detergentes sintéticos, ya que poseen aproximadamente un 12% de PO_4^{3-} en su composición. Dicho parámetro influye directamente en el proceso de eutrofización de los cuerpos de agua (Sierra, 2011).
- **Nitrato (NO_3^-):** se considera un nutriente esencial para las plantas y sus niveles en recursos hídricos superficiales en general son bajos. Un incremento de este compuesto indica la descomposición de materia orgánica animal y/o vegetal (Pérez y Restrepo, 2008). Asimismo, los NO_3^- son una forma intermedia de nitrógeno de corta duración, ya que, se oxida prontamente a NO_2^- (APHA. AWWA.WPCF, 2017).
- **Sulfato (SO_4):** un incremento en las concentraciones puede deberse a efluentes industriales o dependiendo de la región si se encuentran minerales de sulfatos en la composición del suelo (Chapman y col., 1992).
- **Cloruro (Cl^-):** su presencia en aguas naturales puede deberse, a las disoluciones de minerales o de sales, también pueden provenir de efluentes de industrias químicas, descarga de líquidos cloacales e infiltración de vertederos de desechos urbanos (Baumgarten y Pozza y col., 2001).
- **Demanda química de oxígeno (DQO):** es el oxígeno que consumen los cuerpos reductores sin intervención de microorganismos.

- **Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅):** definido como el oxígeno necesario para la respiración microbiana al degradar la materia orgánica (Sierra, 2011).

2.3.2.1. Metales y metaloides

Existen 94 elementos naturales, 70 son metales, definidos ampliamente como elementos que son buenos conductores de la electricidad y el calor, que forman cationes por pérdida de electrones y que producen óxidos e hidróxidos básicos. Algunos otros, incluidos el Se y el As, son metales honorarios ("metaloides") que comparten algunas, pero no todas, las propiedades de los metales verdaderos (Wood y col., 2012).

Los metales como cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), rubidio (Rb), vanadio (V) y zinc (Zn) se clasifican como esenciales, es decir, absolutamente necesarios en cantidades mínimas para la vida biológica debido a su participación en las reacciones metabólicas (por ejemplo, cofactores enzimáticos o partes integrales de las enzimas, síntesis de proteínas y hormonas, asimilación de otros nutrientes), entre otros (Jeffery, 2001; Wood y col., 2012). Sin embargo, el consumo por encima de las concentraciones umbral puede causar efectos tóxicos en el organismo (Govind y Madhuri, 2014; La Colla y col., 2016). Por otro lado, el As y los metales como el cadmio (Cd), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y estroncio (Sr) se clasifican como "no esenciales". Esto significa que no existen mecanismos fisiológicos para absorber específicamente dichos metales en un organismo y, por lo tanto, pueden producir efectos tóxicos para la salud incluso cuando se consumen en bajas concentraciones (Walker y col., 2012; Cardoso y col., 2019). En particular, el As, es un metaloide caracterizado por su toxicidad carcinógena (Chou y De Rosa, 2003; ATSDR, 2007).

Los metales no se pueden crear ni destruir, por lo que una vez que se extraen de los minerales, se dispersan en el medio ambiente. La gran mayoría de esta extracción y dispersión ("producción") ha ocurrido desde 1900, con un incremento casi exponencial en las tasas de producción a lo largo del último siglo. A nivel mundial, los flujos de metales antropogénicos a través del medio ambiente representan aproximadamente la mitad de todos los flujos de metales, y la mayoría de los metales se "producen" a un ritmo que es varios órdenes de magnitud más alto que el ritmo natural de renovación en la corteza terrestre (afloramiento de núcleo fundido y deposición de meteoritos) (Rauch y Graedel, 2007; Rauch y Pacyna, 2009).

En los organismos acuáticos, los metales entran y salen por vías específicas que están sujetas a regulación fisiológica. Estas vías reguladoras pueden ser aquellas

dedicadas a la absorción de metales esenciales (por ejemplo: transportadores específicos de Cu, Fe o Zn) o aquellas en las que los metales imitan a iones de nutrientes ("mimetismo iónico", por ejemplo: Cu y Ag imitan al Na^+ ; el Co, Zn, Pb, Sr y Cd imitan al Ca^{2+} ; el Ni imita al Mg^{2+}). Internamente, los mecanismos homeostáticos incluyen almacenamiento y desintoxicación regulados (por ejemplo: metalotioneínas, glutatión, formación de gránulos) y vehículos proteicos para transportar metales por el cuerpo en la circulación (por ejemplo: ceruloplasmina, transferrina).

2.3.3. Parámetros microbiológicos

El agua superficial, por estar expuesta al ambiente, es hábitat de una gran diversidad de microorganismos, tales como bacterias, hongos y protozoos. Muchos de estos microorganismos se consideran patógenos para los humanos y animales. El mayor riesgo de contaminación microbiana procede del consumo de agua contaminada con patógenos procedentes de heces humanas o animales (Carr y Neary, 2008). Las principales vías de ingreso de estos microorganismos en un cuerpo de agua son a través de heces y restos orgánicos de personas y animales. Debe ser estricta y rigurosa la normativa que establezca los límites de estos parámetros, ya que, en países en vías de desarrollo es preocupante la ausencia de agua potable y saneamiento deficiente (ONU, 2023)

Existe una gran diversidad de microorganismos patógenos que pueden estar presentes en el agua superficial, por esto, se utilizan microorganismos indicadores para definir la calidad del agua. De esta forma se evalúan:

- **Bacterias aerobias mesófilas (BAM):** estas proporcionan información sobre la calidad bacteriológica general del agua (Aurazo de Zumaeta, 2004)
- **Bacterias coliformes:** pertenecen a la familia *Enterobacteriaceae*, son bacilos gramnegativos, anaerobios facultativos, fermentadores de lactosa (producción de gas a 35 °C) y comprenden específicamente a los géneros *Escherichia*, *Klebsiella*, *Enterobacter* y *Citobacter* (Arcos Pulido y col., 2005). Los coliformes pueden existir como saprofitas independientes, o como microorganismos intestinales, excepto el género *Escherichia* cuyo origen es sólo fecal. De esta forma, podemos distinguir entre coliformes totales (CT) (grupo que incluye coliformes de cualquier origen) y coliformes fecales (CF) (incluye a coliformes de origen intestinal). Para determinar presencia de contaminación microbiológica nos referimos a los coliformes fecales, mientras que la presencia de CT indica contaminación, pero no asegura origen.
- ***Escherichia coli*:** son bacilos gramnegativos y habitantes normales del intestino humano, por esto son utilizados para indicar contaminación fecal en agua.

Las cepas patógenas de *E. coli* causan infecciones del tracto intestinal y no presentan mayores complicaciones, excepto en niños y adultos con deficiente nutrición.

- ***Pseudomonas* sp.:** son bacilos gramnegativos, psicrófilos, productores de pigmentos (verde, azul verdoso, rojo, marrón). (Aurazo de Zumaeta, 2004). La especie con mayor relevancia sanitaria es *Pseudomonas aeruginosa*, un patógeno oportunista por excelencia y el agente etiológico principal de infecciones en vías urinaria, intestino, oído y heridas (Apella y Araujo, 2005). Son bacterias de amplia distribución ambiental, por lo cual es esperable su presencia en agua superficial.

2.3.4. Índices para evaluar la calidad de agua y sedimentos

Los índices de calidad resumen gran cantidad de información, detallando finalmente un valor que se clasifica por categorías y de esta forma es utilizado por empresas y entidades gubernamentales/no gubernamentales en función de llevar un control y manejo del recurso. Los índices facilitan la comunicación e interpretación del público en general (Torres y col., 2010). Por lo que, en dicho trabajo se consideran los siguientes índices:

- El WQI (sus siglas en inglés), establecido por el *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), permite determinar la calidad del agua en diferentes usos (consumo humano, recreativo y vida acuática), a través de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos seleccionados. Además realiza la caracterización por rangos que pertenecen a diversas categorías. Según Balmaseda Espinosa y García Hidalgo (2014) el índice de calidad de agua posee múltiples ventajas, como la capacidad de resumir y simplificar datos complejos, sus resultados pueden ser considerado en tomas de decisiones y son de fácil comprensión para la población en general (CCME, 2006).
- El cociente de peligrosidad (HQ) y el cociente de peligrosidad total (HI) son conceptos muy importantes para evaluar el riesgo químico asociado a la ingesta de uno o varios contaminantes por parte de la población. El HQ indica la relación entre la exposición potencial a una sustancia y el nivel en el que no se esperan efectos adversos sobre la salud. Mientras que HI, es la suma de los cocientes de peligrosidad de las sustancias que afectan al mismo órgano o sistema de órganos objetivos. Un valor de HQ y HI menor o igual a 1 indica que no es probable que se produzcan efectos adversos, por lo que puede considerarse que su peligrosidad es insignificante (Rolón y col., 2021).
- El Igeo es un indicador utilizado para evaluar la presencia e intensidad de la deposición antropogénica o natural de contaminantes en sedimentos que conforman el

lecho del río. También, permite identificar, numéricamente, sedimentos con niveles de contaminación y se calcula sobre la fracción intercambiable del sedimento porque representa la fracción biodisponible. Por lo tanto, el contenido de metales y metaloides biodisponibles en sedimentos del río ejerce un impacto sobre la calidad del agua y en la micro y/o meso fauna de este ecosistema (Barbieri, 2016).

2.4. Contaminación del agua superficial

Al evaluar el ciclo del agua se puede considerar a este recurso como renovable. Sin embargo, dependiendo de los diferentes tiempos de renovación en cada ambiente hidrológico este recurso puede llegar a agotarse o a dejar de estar disponible para su uso. La intervención del hombre modificó el ciclo del agua, ya que se extrae el agua de fuentes naturales y habitualmente se devuelve al cuerpo de agua con su calidad deteriorada (Blarasin y Cabrera, 2005).

La contaminación del agua, se define como la acción de introducir algún material en el agua alterando su calidad y su composición química, causando algún efecto dañino en cualquier ser vivo que la consuma o utilice (Sharma y col., 2019). En la actualidad, el crecimiento exponencial de la población y la intensificación de las diversas actividades productivas han favorecido la alteración de los cuerpos de agua superficiales, incrementando su vulnerabilidad a problemas de contaminación (Bazán, 2006; Bachetti y col., 2021). En general, estos recursos hídricos están sometidos a procesos de contaminación de origen natural y antrópico, causados por la llegada de contaminantes orgánicos, inorgánicos y microorganismos desde distintas fuentes (Carnicelli y col., 2018).

Se pueden identificar dos tipos de fuentes de contaminación: a) fuentes puntuales, que descargan agentes contaminantes en lugares específicos, por ejemplo industrias que vierten sin tratamiento al río, y b) fuentes difusas, que no se pueden localizar fácilmente, por ejemplo la escorrentía en zonas agrícolas, industriales o procesos de tratamientos en plantas depuradores ineficientes (González Estévez, 2008).

Los principales contaminantes que se pueden encontrar en el agua son: agentes patógenos (virus, bacterias y protozoos), materia orgánica que demanda oxígeno para lograr su descomposición, sustancias químicas inorgánicas (ácidos, metales tóxicos), sustancias químicas orgánicas complejas (petróleo, plásticos, plaguicidas y detergentes) y sedimentos o material suspendido, entre otras (Guadarrama y col., 2016).

Un ecosistema acuático es un hábitat para los organismos acuáticos y también un reservorio de posibles sustancias químicas persistentes (Achary y col., 2017). El avance de la tecnología, la cantidad cada vez mayor de materiales de desecho y el aumento de la población a menudo han resultado en la transformación de lagos, ríos y aguas costeras en depósitos de desechos, donde el equilibrio natural se altera gravemente y, en algunos casos, se interrumpe por completo (Sharma, 2014).

2.5. Comportamiento de los contaminantes en el ambiente

En los ambientes lóticos, el transporte y destino de los metales es controlado por un balance entre los mecanismos que afectan su movilidad y que permiten un intercambio de solutos entre el sedimento y la columna de agua. Estos mecanismos incluyen procesos de difusión molecular, perturbaciones físicas como las turbulencias, perturbaciones biológicas como la biodifusión y remineralización (Jiann y col., 2009). La movilidad de los metales es también dependiente de varios factores, como pH, salinidad, condiciones redox, re suspensión de sedimentos, floculación, coagulación de material coloidal y material particulado en suspensión (Oursel y col., 2014; Zwolsman y Van Eck, 1999). Una gran proporción de metales se deposita e incorpora al sedimento junto con la materia orgánica, óxidos de Fe/Mn, sulfuros y arcillas (Wang y Chen, 2000). Mayoritariamente, los sedimentos actúan como un sumidero final de los metales que ingresan al ambiente acuático, debido a la precipitación de los metales como sólidos, a su adsorción a partículas suspendidas y a la deposición de estas partículas como sedimento (Atkinson y col., 2007; Gavriil y Angelidis, 2005). Sin embargo, estos metales no pueden ser retenidos permanentemente, aun cuando las concentraciones de metales disueltos en el agua superficial suelen ser bajas, algunos metales asociados al sedimento se liberan al cuerpo de agua a través de procesos de removilización (Ruilian y col., 2008).

Algunos de los contaminantes que han llamado más atención son los metales y el metaloide As. Éstos revisten de especial atención, debido a su potencial efecto tóxico, persistencia y capacidad de bioacumulación en los ecosistemas acuáticos (Hall, 2002; David y col., 2012; Batvari y col., 2015). Estos pueden llegar al sistema acuático por diversas fuentes, tales como depósitos naturales a través de actividades antropogénicas (Ekeanyanwu y col., 2010; Merciai y col., 2014). Estos últimos pueden provenir de los procesos de fundición, la combustión de combustibles fósiles que los introduce al sistema a través de la precipitación atmosférica, efluentes y actividades de vertido, de la escorrentía de los sistemas terrestres, la aplicación al suelo de materiales de alcantarillado y la lixiviación de basura (Cataldo y col., 2001; Bazán,

2010; Huber, 2010; Carnicelli y col., 2018). Los metales y As tienden a quedar atrapados en el ambiente acuático acumulándose en los sedimentos, quedando directamente disponibles para los organismos o liberados a la columna de agua por diferentes vías, aumentando la concentración disuelta en el ambiente acuático (Pekey y col., 2004). Desde los sedimentos y el agua, este tipo de elementos pueden ingresar a la red trófica a través de organismos que conforman los primeros eslabones de estas cadenas (zooplancton, fitoplancton y bentos) y luego a través de la dieta o por absorción a través de las branquias y la piel, acumularse potencialmente en peces comestibles (Ahmed y col., 2015).

2.6. Situación actual y caracterización de los recursos hídricos en la provincia de Córdoba

La provincia de Córdoba se conforma por una región de cruce, contrastes y variaciones, puntos de encuentro entre acontecimientos originados en sitios opuestos: llanuras al Este, montañas al Oeste; zonas secas, semi-desérticas, húmedas y anegadizas. Cuenta con espejos de aguas dulces (naturales y artificiales) y agua salada; río de cuencas endorreicas (Suquía, Xanaes y Cruz del Eje), entre otros y ríos que integran la cuenca del Plata (Ctalamochita y Chocancharava). Recibe masas de aire provenientes del océano Atlántico y del Pacífico y cuenta con vegetación chaqueña, de estepa y andino-patagónica y fauna de estirpes originarias del Norte y del Sur del continente. Además, posee una diversidad de suelos correspondiente a las características climáticas, de materiales y de relieves (Moreyra, 2008). A lo largo de los años, la geografía de la provincia fue modificada por la acción antrópica, debido a ocupaciones en el territorio para diversos fines, uno de los más preocupantes es la explotación agropecuaria ya que ha ocasionado la degradación del suelo a partir de desmontes, contaminación por agroquímicos y los incendios que, en conjunto, produjeron impactos negativos en los sistemas naturales (Agencia Córdoba D.A.C. y T., 2003).

En particular, el río Ctalamochita es un sistema hídrico natural multifuncional que posee numerosas redes de drenaje con un elevado grado de heterogeneidad ambiental. La cuenca alta se extiende desde sus nacientes hasta los embalses. La cuenca media se extiende desde Almafuerte hasta unos km más al este de la localidad de Pampayasta. La zona de Villa María correspondería a la cuenca media-baja y se extiende hasta que se une con el río Saladillo donde forma el río Carcaraña. Además, cuenta con un indicador fundamental en caso de inundaciones que es la pendiente del cauce principal, ésta es la que determina a partir de una tormenta la

respuesta que dicha cuenca posee. La pendiente varía a lo largo del cauce, la cuenca alta es de aproximadamente el 2%, posterior al Embalse y hasta la ciudad de Villa María la pendiente es de 0,7% y luego disminuye hasta el 0,13% hasta que el río Ctlamochita se une con el río Saladillo. (Gualderón, 2016)

Aproximadamente medio millón de habitantes utilizan agua del río Ctlamochita para diferentes usos: volcado de efluentes, extracción de áridos, abastecimiento de agua potable, riego, recreación entre otros. Además, en sus márgenes se encuentran numerosos centros poblados (Almafuerte, Río Tercero, Villa Ascasubi, Pampayasta, Villa María y Bell Ville, etc). Por esto se considera necesario establecer la calidad del agua del río Ctlamochita principalmente por ser destinada a consumo humano en el sudeste de la provincia de Córdoba (Moreyra, 2008).

En relación a los estudios realizados con anterioridad podemos encontrar trabajos de la cuenca del río Ctlamochita (Bazan y col., 2018; Bertrand y col., 2018; Lupi y col., 2019), en los cuales se identifican posibles fuentes de contaminación del recurso entre las que se detectan: tratamiento deficiente de plantas depuradoras en diferentes conglomerados, escurrimiento superficial en zonas inundables, descarga de aguas subterráneas, descargas industriales y domésticas.

Estudios realizados en proximidades del conglomerado Villa María (VM) – Villa Nueva (VN), detectaron que desde la misma disminuye abruptamente el WQI por el incremento de diversas sustancias, lo cual permite el uso recreativo con contacto directo en el río Ctlamochita Olcelli y Batistti (2020). Sin embargo, el agua puede ser consumida aplicando tratamientos convencionales (Carnicelli y col., 2018). Respecto al estudio llevado a cabo, se ampliaron las determinaciones de parámetros (metales y metaloides) en otros usos (vida acuática y consumo humano).

2.7. Marco legal de la calidad del agua

En las últimas décadas, el conocimiento de la presencia de una gran diversidad de contaminantes en los sistemas hídricos de todo el mundo ha llevado a la creación de marcos regulatorios con el fin de proteger las fuentes de agua potable y a los seres vivos que habitan estos recursos. En base a investigaciones científicas relacionadas con efectos sobre la salud, numerosos organismos internacionales y nacionales han establecido límites (**Tabla 1**) para regular los niveles de contaminantes tanto en agua destinada al consumo humano como en aguas ambientales.

Tabla 1. Normativas internacionales, nacionales, provinciales y municipales que regulan el recurso hídrico para diferentes usos.

Normativas	Alcance	Organismo	Marco regulatorio	Parámetros regulados
Internacionales	Mundial	Organización Mundial de la Salud	OMS	Guías para la calidad del agua de consumo humano
	EEUU	Agencia de Protección Ambiental	USEPA	Estándares para proteger el agua potable
	Canadá	Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente	CCME	Estándares para proteger la vida acuática
		Ministerio de Medio Ambiente de Ontario	OMEW	Metales y metaloides en sedimentos
	Brasil	Consejo Nacional de Medio Ambiente	CONAMA	Establece normas y criterios de actividades efectivas o potencialmente contaminantes
Nacionales	Argentina	Código Alimentario Argentino	CAA	Estándares de calidad de agua
		Ley de Residuos Peligrosos	Ley N° 24.051/93	Estándares de elementos considerados residuos peligrosos
		Ley General del Ambiente	Ley N° 25.675	Presupuestos mínimos para una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica
		Ley Nacional sobre recursos hídricos	Ley N° 25.688	Presupuestos mínimos para preservar las aguas, su aprovechamiento y uso
Provinciales	Provincia de Córdoba	Código de aguas	Ley N° 5.589	Conservación , defensa y uso contra efectos nocivos de las aguas, álveos, obras hidráulicas
		Secretaría de recursos hídricos	Decreto 847/16	Fija estándares tecnológicos y ambientales para vertido de efluentes líquidos a cuerpos receptores
			Resolución 174/16	Normas Provinciales de Calidad y Control de Aguas para bebida
Municipales	Villa María	Subsecretaría de Ambiente y Saneamiento	Ordenanza Municipal N° 6.271	Adhiere al Decreto Provincial 847/16
			Ordenanza Municipal N° 7.044	Creación de Comité de Cuenca Municipal del río Ctalamochita

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Evaluar el impacto de las actividades productivas y los centros urbanos sobre la calidad del agua superficial en la cuenca media-baja del río Ctalamochita, Córdoba.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar el entorno urbano y productivo de la cuenca media-baja del río Ctalamochita, considerando aspectos geográficos, económicos y socio-productivos.
- Analizar los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del agua del río Ctalamochita.
- Cuantificar la concentración de metales y metaloides en muestras de agua superficial y sedimentos del río Ctalamochita.
- Estimar el índice de calidad de agua (WQI) para sus diversos usos (recreativo, consumo humano y vida acuática) considerando la normativa nacional e internacional.
- Estimar el índice de riesgo no cancerígeno (HI) a partir de la concentración de metales y metaloides registrados en el agua del río.
- Estimar el índice de geoacumulación (Igeo) a partir de las concentraciones de metales y metaloides registradas en los sedimentos del río.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Caracterización del área de estudio

La región en estudio se ubica dentro de la eco región “El Espinal” en el “Distrito del Algarrobo”. Se caracteriza por el desarrollo actividades agrícolas, ganaderas e industriales, las cuales favorecen la llegada de diferentes contaminantes a los cursos de agua superficiales. Las principales actividades agropecuarias consisten en el cultivo de maíz, soja y trigo y la producción lechera. También hay áreas menores destinadas a usos urbanos, recreativos e industriales (Cabrera, 1971).

El clima es templado subhúmedo a húmedo, las precipitaciones varían desde 700 a 900 mm (Blarasin y col., 2005). Las temperaturas medias anuales oscilan entre los 17 a los 19°C de este a oeste (Garreaud y col., 2009; Piovano y col., 2009). En referencia a la geomorfología, abarca dos provincias geológicas, en primer lugar las Sierras Pampeanas Orientales, conformada por un macizo antiguo fracturado y elevado diferencialmente en bloques basculados con depresiones intermontanas y en segundo lugar la Llanura Chaco-Pampeana, conformada por un extenso ámbito de sedimentación continental en el cual se pueden reconocer tres sistemas morfo-sedimentarios principales: áreas pedemontanas, planicies de agradación fluvial y planicies de agradación eólica. Los suelos pertenecen al orden de los molisoles asociados a alfisoles y en menor proporción entisoles, debido a esto se puede considerar un uso de suelo agrícola-ganadero. Por último, se considera al río Ctalamochita como el más caudaloso de la provincia, con un módulo de 27,6 m³/s (Moreyra, 2008).

Se realizaron dos campañas de monitoreo estacionales (estación húmeda y seca). Se tomaron muestras de agua superficial y sedimentos en 5 sitios de muestreo a lo largo de la cuenca media-baja del río Ctalamochita (**Figura3**) y las coordenadas geográficas se detallan en la **Tabla 2**.



Figura 3. Sitios de monitoreo de agua superficial de la cuenca media-baja del río Ctlamochita, Córdoba.

Tabla 2. Coordenadas geográficas de sitios de monitoreo en ambas campañas (estación húmeda y seca).

Sitios		Latitud sur	Latitud oeste
AS1	Aguas arriba de Villa María	32°23'28,79"	63°24'03,28"
AS2	Villa María	32°25'05,49"	63°18'10,03"
AS3	Villa María	32°24'27,00"	63°14'25,00"
AS4	Aguas abajode Villa María	32°27'40,38"	63°11'32,10"
AS5	Villa María	32°27'40,38"	63°11'32,10"

4.2. Caracterización del entorno urbano y productivo

Se realizó un relevamiento integral de las actividades industriales, empresas, estaciones de servicio, producción agrícola y ganadera, tratamiento de aguas en plantas depuradoras, vertederos de residuos a cielo abierto, entre otras. La caracterización de la región en estudio permite conocer el impacto de la actividad antrópica sobre los ecosistemas acuáticos y establecer posibles normativas que regulan su uso para la vida humana y animal. Además, se contemplaron características hidrológicas, geográficas y usos del suelo en el territorio estudiado, para lograr una visión integral del ambiente estudiado. De esta manera se aplicaron los conocimientos adquiridos durante la formación académica en la Licenciatura en Ambiente y Energías Renovables.

Para obtener dicha información se recurrió al Instituto Municipal de Inversión (IMI) y a la Subsecretaría de Ambiente y Saneamientos (SAS) de la Municipalidad de Villa María. El IMI ente regula lo relacionado a la inserción de nuevos establecimientos dentro del ejido urbano y el SAS se instaure como ente de control y cumplimiento de las normativas ambientales a las cuales se adhieren las ordenanzas municipales.

4.3. Recolección de muestras de agua superficial y sedimentos

Para los análisis microbiológicos las muestras fueron recolectadas en frascos de vidrio estériles y con tapa hermética. Las muestras se mantuvieron refrigeradas a 4 °C hasta su procesamiento.

Para los análisis fisicoquímicos, las muestras de agua fueron recolectadas en envases de 1,5 L de plástico transparente, con buen cierre, nuevos o que hayan contenido agua mineral. Antes de coleccionar la muestra en el recipiente se enjuagó al menos tres veces con el agua a muestrear. Las mismas se mantuvieron refrigeradas a 4 °C y al resguardo de la luz hasta su procedimiento, ya que, algunas especies químicas pueden sufrir transformaciones por acción microbiana.

Para la determinación de metales y metaloides, las muestras de agua superficial fueron coleccionadas en botellas de plástico de 500 mL previamente lavadas con HNO₃ (10% v/v) y se mantuvieron refrigeradas a 4 °C hasta la determinación de los elementos traza. Mientras que las muestras de sedimentos del río fueron coleccionadas con una cuchara de plástico (0-15 cm de profundidad) en bolsas plásticas limpias.

4.4. Análisis microbiológicos de agua superficial

Los análisis microbiológicos del agua se realizaron en los laboratorios del Instituto Multidisciplinario de Investigación y Transferencia Agroalimentaria y Biotecnológica de la Universidad Nacional de Villa María (IMITAB-UNVM). Se evaluaron indicadores de contaminación microbiológica mediante recuento de BAM, la estimación del número CT y CF y la presencia de *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*. Estas determinaciones se realizaron según las metodologías establecidas por el manual de técnicas y procedimientos analíticos del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017), según se detalla a continuación.

4.4.1. Recuento de BAM: se realizó mediante siembra en placa en profundidad utilizando agar para recuento en placa (PCA) (Biokardiagnostics, Argentina), cuya composición es la siguiente.

Triptona	5 g
Extracto de levadura	2,5 g
Glucosa	1 g
Agar	15 g
Agua destilada c.s.p	1000

Los resultados se expresaron como Unidades Formadoras de Colonias (UFC) por mL.

4.4.2. Cuantificación de CT: se realizó mediante la técnica de fermentación en tubos múltiples. Para cada muestra se inocularon tres series de cinco tubos con caldo Lauril Sulfato (Britania, Argentina) cuya composición se detalla a continuación.

Triptosa	20 g
Lactosa	5 g
Cloruro de sodio	5 g
Lauril sulfato de sodio	0,1
Fosfato dipotásico	2,75 g
Fosfato monopotásico	2,75 g
Agua destilada c.s.p	1000 mL
pH final: 6,8 ± 0,2	

Los tubos se incubaron a 35 ± 1 °C durante 24 – 48 h. Los tubos que presentaron crecimiento y producción de gas fueron considerados positivos para CT. El resultado se expresó como el número más probable (NMP) por 100 mL.

Cuantificación de CF: se realizó también mediante la técnica de fermentación en tubos múltiples. Se tomó una asada de los tubos positivos, se inocularon en tubos de medio EC (Britania, Argentina), cuya composición es la siguiente.

Triptosa	20 g
Lactosa	5 g
Sales biliares N° 3	1,5 g
Fosfato dipotásico	4 g
Fosfato monopotásico	1,5 g
Cloruro de sodio	5 g
Agua destilada c.s.p	1000 mL
pH final: 6,9 ± 0,2	

Se incubaron a 44,5 ± 1 °C durante 24 h. El resultado se expresó como NMP/100mL. En cada muestra positiva de CF se determinó la presencia de *E. coli* mediante siembra en placas de agar eosina azul de metileno (EMB, Britania, Argentina), que se incubaron a 37 °C durante 24 h. Las colonias de color negro azulado con brillo metálico se consideraron positivas para *E. coli*.

4.4.3. Determinación de la presencia de *Pseudomonas aeruginosa*: fue por adición de 100 mL de muestra a igual volumen de caldo asparagina (doble concentración) conteniendo (por litro):

Asparagina, DL	3 g
K ₂ HPO ₄	1 g
MgSO ₄ + 7H ₂ O	0,5 g
Agua destilada c.s.p	1000 mL

Se incubó a 35 ± 2 °C por 24 h. La confirmación fue realizada en agar acetamida conteniendo:

Acetamida	10 g
NaCl	5 g
K ₂ HPO ₄	1,39 g
KH ₂ PO ₄	0,73
MgSO ₄ + 7H ₂ O	0,5 g
Rojo fenol	0,012 g
Agua destilada c.s.p	1000 mL

Las colonias que produjeron el viraje del medio a color rosado se consideraron positivas.

4.5. Análisis fisicoquímicos

En cada sitio se registraron mediciones *in situ*: temperatura, pH, CE y OD, potencial óxido-reducción, resistividad, SDT, presión atmosférica mediante el uso de una sonda multi paramétrica (Hanna Instrument Modelo: HI98194). Las determinaciones de los parámetros fisicoquímicos se realizaron en los laboratorios de la Universidad Nacional de Villa María y la Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Villa María. Todos los análisis se realizaron según la metodología propuesta por el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* APHA, (2017). Los parámetros evaluados fueron los siguientes: turbiedad (TB; medida en turbidímetro, unidad: UNT), los SDT, alcalinidad total (AT), DT, el calcio (Ca^{+}) y el cloruro (Cl^{-}) los cuales fueron determinados por titulación volumétrica. Los Carbonatos (CO_3^{-2}), bicarbonatos (HCO_3^{-}) y magnesio (Mg^{+}) por diferencia de DT y Ca^{+} , por otro lado, los sulfato (SO_4^{-}), nitratos (NO_3^{-}), nitritos (NO_2^{-}), amonio (NH_4^{+}) y fluoruros (F^{-}) fueron medidos bajo técnica espectrofotométrica. La demanda biológica de oxígeno (DBO_5) se analizó mediante un sistema de sensores digitales “BOD Sensor System” y la demanda química de oxígeno (DQO) en primer lugar, se colocó en un bloque calefactor por 2 h a 150 °C y luego se utilizó la técnica espectrofotométrica.

La biodegradabilidad se entiende como la descomposición aeróbica o anaeróbica de un material por acción enzimática de microorganismos tales como bacterias, hongos y algas bajo condiciones normales del medio ambiente (Manser y Kelling, 1996). En este sentido, se calculó el índice de biodegradabilidad a partir de la relación DBO_5/DQO , el cual indica el valor de biodegradabilidad de un cuerpo de agua. Valores por debajo de 0,2 indican aguas no biodegradables, entre 0,2 y 0,4 son consideradas aguas poco biodegradables y valores $<0,4$ se consideran aguas biodegradables.

4.6. Cuantificación de metales y metaloides en agua y sedimentos

Las muestras de agua fueron filtradas al vacío utilizando filtros de acetato de celulosa (0,45 μm) y acidificadas al 0,2% (v/v) con HNO_3 (Merck Pro-Analysis) (APHA, 2012).

Las muestras de sedimentos se secaron en el laboratorio en estufa a 45 °C durante 48 hs hasta peso constante y se tamizaron a 63 μm utilizando mallas acrílicas previamente lavadas con HNO_3 (10% v/v) y enjuagados con agua ultrapura (Milli-Q). A

continuación, se procedió a realizar una digestión débil para obtener los metales biodisponibles en el sedimento (USEPA, 1996). Se pesaron 2,5 g del material seco < 63 μm , se adicionaron 25 mL de HCl ultrapuro 0,5 N y se mantuvo en campana durante 12 h a temperatura ambiente (cubierto con cápsula de Petri). Luego las digestiones se filtraron con filtros de nitrocelulosa de 0,45 μm y se enrasaron en matraz de 25 mL (Monferrán y col., 2011). Para la cuantificación de los metales y metaloides se realizó una dilución 1/10 del digerido (1 mL muestra/9 mL de HNO_3 0,2%). Los blancos se prepararon utilizando el mismo protocolo sin sedimento.

En cada matriz (agua y sedimento) se cuantificaron 17 metales: plata (Ag), aluminio (Al), bario (Ba), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), mercurio (Hg), níquel (Ni), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), plomo (Pb), rubidio (Rb), estroncio (Sr), vanadio (V) y zinc (Zn) y el metaloide: arsénico (As) utilizando un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), (Agilent Technology 7500 cx Series, California), equipado con un automuestreador ASX-100 (CETAC Technologies, EE. UU., Omaha, NE). Estos elementos fueron seleccionados de acuerdo con el uso del suelo, las características de la cuenca y los estudios previos de la región (O'Mill, 2012; Bertrand y col., 2018). Con el objetivo de respaldar la calidad de las mediciones de los elementos analizados, se utilizó el material de referencia certificado (MRC) NIST-1640a (material de referencia de agua dulce para elementos traza, *National Institute of Standards and Technology*, USA). Los porcentajes de recuperación obtenidos fueron confiables y aceptables para todos los elementos y los mismos oscilaron entre 89% y 122%.

El límite de detección (LD) del método es la concentración mínima de un elemento que, una vez procesado mediante el método completo, puede ser distinguida del blanco o la señal de fondo con un nivel de confianza del 99%, pero dicha señal no permite cuantificar la concentración del elemento de interés. Para determinar el LD de cada elemento traza se trabajó con los resultados de la concentración de los diferentes elementos obtenidos a partir de repetidas mediciones del blanco (5-10 veces), sometidos a los mismos pasos de procesamiento de las muestras. Se estimaron las desviaciones estándar (DE) de los blancos para cada elemento y el LD se estimó como: blanco elemento + 3*DE.

Para los análisis estadísticos, cuando los resultados se hallaron por debajo del LD se reemplazaron por los valores correspondientes en cada caso. Sin embargo, los elementos con más del 40% de las mediciones por debajo del LD se descartaron de los análisis posteriores.

4.7. Estimación del índice de calidad de agua (WQI)

El WQI establecido por las Guías Canadienses de Calidad Ambiental de la CCME (2006) para determinar calidad del agua para los diferentes usos (consumo humano, recreativo y vida acuática), a partir de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos seleccionados y de las normativas que se utilizaron como guías. Además establece diferentes categorías en función del valor índice comprendido en el rango entre cero y cien (**Tabla 3**).

Tabla 3. Categorización del índice de calidad de agua (Tomado de CCME, 2001).

VALOR DEL ÍNDICE	CATEGORÍA
95-100: libre de contaminantes que la deterioren. Cerca de las condiciones de agua pura.	EXCELENTE
80-94: cercana a las condiciones naturales o los niveles de calidad deseables.	BUENA
65-79: agua de calidad regular. En ocasiones alejada de los criterios deseables de calidad.	ACEPTABLE
45-64: agua contaminada. Calidad deteriorada o amenazada.	MARGINAL
0-44: agua de muy baja calidad. Fuera de los criterios deseables en todo momento.	POBRE

Luego de definir los sitios en el área de estudio, obtener los resultados fisicoquímicos y microbiológicos y los valores de referencia de las diferentes normativas se procedió a calcular el WQI a partir de tres factores:

El **alcance (F1)** representa el porcentaje de parámetros que no cumplen con el valor de referencia (el mismo varía dependiendo el uso del agua), en el período de tiempo analizado (parámetros fallidos), con respecto al número total de parámetros empleados (ecuación 1).

$$F1 = \frac{n^{\circ} \text{ de parámetros fallidos}}{n^{\circ} \text{ total de parámetros}} \quad (1)$$

La **frecuencia (F2)** indica el porcentaje de ensayos individuales que dieron resultados diferentes a la guía (ensayos fallidos), del total de ensayos realizados con el período estudiado. Con ensayo se refiere a los análisis de laboratorio realizados para cada parámetro (ecuación 2).

$$F2 = \frac{n^{\circ} \text{ de ensayos fallidos}}{n^{\circ} \text{ total de ensayos realizados}} \quad (2)$$

La **amplitud (F3)** manifiesta la magnitud con la cual el resultado de cada ensayo se desvía del criterio de conformidad o valor límite. Determinar dicho factor conlleva una serie de pasos anteriores, los cuales son, calcular las excusiones (ecuaciones 3 y 4) lo cual representa el número de veces que el valor de un parámetro no cumple con su valor de referencia. Se presentan las siguientes situaciones y se debe seleccionar la adecuada según se considere:

Si el parámetro no debe exceder un valor límite, la excusión se calcula mediante la ecuación 3:

$$exc = \frac{\text{valor inaceptable}}{\text{valor límite}} - 1 \quad (3)$$

Si el parámetro no debe ser inferior a un valor límite, la excusión se calcula con la ecuación 4:

$$exc = \frac{\text{valor límite}}{\text{valor inaceptable}} - 1 \quad (4)$$

Luego se debe realizar la suma normalizada de las excusiones (sne), la cual representa la magnitud colectiva por la que las mediciones individuales no cumplen sus objetivos (ecuación 5).

$$sne = \frac{\sum exc}{n^{\circ} \text{ total de ensayos realizados}} \quad (5)$$

Por último, con los datos adquiridos se puede calcular la amplitud (ecuación 6):

$$F3 = \frac{sne}{0,01 sne + 0,01} \quad (6)$$

Finalmente, se cuantificó el índice a partir de los factores calculados con anterioridad a partir de la siguiente ecuación 7:

$$WQI = 100 - \frac{(\sqrt{F1^2 + F2^2 + F3^2}) * 100}{173,2} \quad (7)$$

4.8. Estimación del índice de riesgo no cancerígeno (HI)

El riesgo no cancerígeno para la salud humana relacionado con el consumo de agua se evaluó mediante la estimación del Cociente de riesgo (HQ), calculado como el cociente entre la ingesta diaria crónica (CDI, siglas en inglés) y la dosis oral de referencia (RfD, siglas en inglés). El CDI indica la cantidad de sustancia química ingerida y se calculó mediante la siguiente ecuación 8 (USEPA, 2009; 2010).

$$CDI = C \times IngR \times EF \times ED / WB \times AT \quad (8)$$

dónde C es la concentración del metal y metaloide en el agua ($\mu\text{g/L}$). Los valores y la descripción de los diferentes parámetros se resumen en la **Tabla 7**. Teniendo en cuenta lo anterior, el Cociente de riesgo (HQ) se calculó mediante la siguiente ecuación 9:

$$HQ = CDI / RfD \quad (9)$$

dónde CDI es la ingesta diaria crónica y RfD (siglas en inglés) las dosis de referencia diarias. Las RfD utilizadas para calcular los valores de HQ fueron ($\mu\text{g/kg/día}$): 9, 3, 140, 10.000, 0,3, 3, 40, 300, 0,3, 5, 600, 5.000, 500, 210 para V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd y Ba, respectivamente (USEPA 1999; 2014). La USEPA no ha proporcionado valores de RfD oral para Al y Pb. Los niveles de ingesta semanal tolerable provisional (PTWI, siglas en inglés) establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS, año) y la FAO/OMS se utilizaron en lugar de las RfD para la evaluación del riesgo no cancerígeno. Los valores PTWI utilizados fueron 1.000 ($\mu\text{g/kg/día}$) para el Al (OMS, 1989) y 3,6 ($\mu\text{g/kg/día}$) para el Pb (JECFA, 1993).

El índice de riesgo (HI), que se define como el riesgo total, se obtuvo sumando los HQ de cada elemento y se muestra mediante la siguiente ecuación (10) (USEPA, 2010):

$$HI = \sum HQ_i \quad (10)$$

dónde i representa el HQ de cada elemento.

Los cálculos se realizaron para la población general (adultos) (Del Pino y col., 2005). Se supone que la población expuesta a metales y metaloides es segura cuando HQ o $HI < 1$.

4.9. Estimación del índice de enriquecimiento de fondo

El grado de contaminación por metales en los sedimentos se evaluó mediante un índice de enriquecimiento de fondo (comparación con diferentes niveles de referencia o niveles de fondo conocidos) descrito por Caeiro y col., (2005). El índice de geoacumulación (I_{geo}) es utilizado para elementos individuales se indica una evidencia global sobre el estado de contaminación de los sedimentos (Ali y col., 2016; Islam y col., 2015a). El I_{geo} se calculó a partir de la siguiente ecuación (11):

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{K \cdot B_n} \quad (11)$$

donde C_n es la concentración de un elemento “n” en la fracción de sedimento, y B_n es el valor de sedimento “línea de base” correspondiente. En este estudio, los valores promedio de Cu, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn encontrados en el sedimento de un arroyo del sistema del río Suquía durante ambos periodos (Icho Cruz, Córdoba) se utilizaron como B_n para cada elemento (Gaiero y col., 1997: Cu: 9,95 µg/g, Ni: 0,7 µg/g, Pb: 2,7 µg/g, Zn: 13,5 µg/g, Fe: 1986 µg/g, Mn: 23 µg/g). Los valores de Cd y Cr se obtuvieron de un afloramiento loésicos (Monte Ralo, Córdoba) y evaluado como fondos litogénicos regionales (Castro y col., 2018: Cd: 1,3 µg/g, Cr: 49 µg/g). El factor de corrección de la matriz de fondo (K) es 1,5 y fue utilizado para corregir las posibles variaciones de los bajos niveles de metales en la corteza terrestre.

Los valores de I_{geo} se definieron siete categorías: $I_{geo} < 0$ indica sedimento no contaminado; $0 < I_{geo} < 1$, sedimento no contaminado a moderado; $1 < I_{geo} < 2$, sedimento moderadamente contaminado; $2 < I_{geo} < 3$, sedimento moderado a fuertemente contaminado; $3 < I_{geo} < 4$, sedimento muy contaminado; $4 < I_{geo} < 5$, sedimento muy contaminado a contaminación extrema; y $5 > I_{geo}$, sedimento con contaminación extrema (Islam y col., 2015a).

4.10. Análisis estadístico

Se informaron los estadísticos descriptivos (media, mediana, desvío estándar, mínimo y máximo) de las variables fisicoquímicas, microbiológicas, metales y metaloides del agua y sedimento para cada sitio y estación estudiada. Se probó la normalidad y la homogeneidad de varianza de todas las variables estudiadas (fisicoquímicas, microbiológicas y metales y metaloides) usando el test de Shapiro-Wilk y el test de Levene, respectivamente. Posteriormente, en el caso que se cumplieron los supuestos se realizó un análisis de la varianza de una vía (ANOVA)

para evaluar la existencia de diferencias significativas entre las estaciones (húmeda y seca); mientras que, si al menos uno de los supuestos no se cumplieron, se realizó un ANOVA no paramétrico de Kruskal Wallis. Las diferencias fueron probadas a una significancia (α) de 0,05.

Se aplicó análisis de cluster, el cual se define como una técnica de análisis multivariado que divide los parámetros en distintos conglomerados y los agrupa en función de sus características subyacentes (Rousseeuw, 1987). El objetivo principal es determinar las similitudes o distancias/cercanías entre los sitios analizados, cuanto menor sea la distancia entre dos conglomerados significa que, más próximos estarán entre sí.

Por último, se aplicó análisis de correlación para determinar en qué medida un conjunto de mediciones estaba relacionado con otro y para determinar los atributos concretos responsables de las relaciones.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización del entorno urbano y productivo de la cuenca media-baja del río Ctalamochita

En su recorrido por la llanura de Córdoba, el río Ctalamochita (río Tercero) atraviesa numerosos centros poblados. Específicamente en su cuenca media-baja, el conglomerado Villa María (VM)-Villa Nueva (VN) constituye el centro poblado más relevante en cuanto al número de habitantes y concentración de actividades productivas. Ambas ciudades se encuentran atravesadas geográfica y socialmente por el río Ctalamochita, ya que un sinnúmero de actividades se concentra en sus márgenes.

Villa María es cabecera del departamento General San Martín de la provincia de Córdoba, Argentina. Según el Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC) posee 88.600 habitantes (INDEC, 2023). La ciudad presenta una costanera sobre el río Ctalamochita de más de 15 km de longitud, con diferentes espacios verdes, playas, lago artificial, etc. Las playas se ubican en zonas alejadas de la ciudad (aguas arriba y aguas abajo) son utilizadas para extraer áridos, ya sea mediante extracciones manuales con tracción animal en carretas o con grandes máquinas de dragado.

Según el Instituto Municipal de Inversiones (IMI, 2018) en la ciudad de Villa María se encuentran empadronadas 516 industrias, 3.476 comercios y 1.551 empresas de servicios, representando el 9%, 63% y 28% de la actividad económica, respectivamente (**Figura 4**).

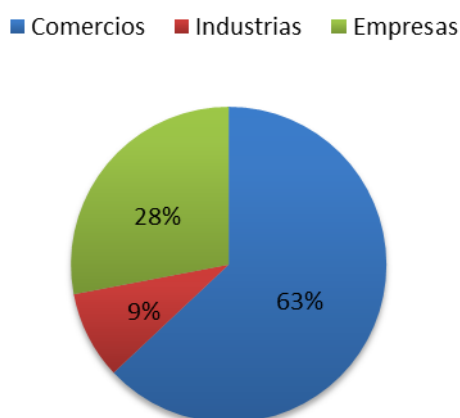


Figura 4. Distribución de las principales actividades económicas de la ciudad de Villa María. Elaboración propia.

La ciudad de Villa María se considera la cabecera de la cuenca lechera del mismo nombre, reconocida a nivel nacional como el tercer conglomerado lechero, en términos de importancia, por su nivel de productividad y calidad de la leche (Taverna y Fariña, 2014). Además, posee industrias que acompañan a esta actividad, encontrándose una importante cantidad de industrias lácteas con diferentes volúmenes de producción. También, se diversifica incorporando industrias metalmecánicas livianas, textiles, cementeras, químicas, entre otras. Muchas industrias se encuentran en la cercanía del río Ctlamochita, y en muchos casos vierten sus efluentes directamente a este cuerpo de agua. Además, la ciudad cuenta con la Fábrica Militar de Pólvora y Explosivos, dedicada a producir elementos de uso civil y pacífico y con un Parque Industrial, Logístico y Tecnológico, donde diversas empresas/industrias se establecieron para llevar a cabo su actividad. Hasta el año 2021 el mismo contaba con 106 empresas radicadas (IMI, 2018).

Por otra parte, la ciudad de Villa María posee un sistema de desagües cloacales que son tratados en la planta depuradora de líquidos cloacales operada por la Cooperativa de Trabajo 15 de Mayo Ltda., mediante diferentes sistemas de tratamientos preliminares, primarios, secundarios y desinfección final. El agua obtenida luego de transitar por los correspondientes tratamientos es vertida al río Ctlamochita.

Por su parte, la ciudad de Villa Nueva posee 19.362 habitantes (INDEC, 2023), se encuentra también a orillas del río Ctlamochita. En ésta se encuentra el Parque Hipólito Yrigoyen que es considerado un pulmón verde de la ciudad y la región, que ocupa gran parte de la vera del río siendo utilizado como entretenimiento y paseo saludable; además de diferentes balnearios municipales.

Desde hace dos décadas la Cooperativa de Agua Potable, otros Servicios y Vivienda de Villa Nueva Ltda. (CAPyCLO) lleva a cabo la fundamental tarea del tratamiento de efluentes cloacales (ingreso promedio de 3.300.000 L/día) a través del Programa Socioecológico de Saneamiento Urbano (Prosesur), los cuales no se vierten en el río Ctlamochita, son infiltrados en plantación de árboles.

Se debe considerar que la planta de tratamiento de efluentes pertenecientes a Villa María se ubica en los márgenes del río y vierte sus efluentes al río debiendo cumplir con los límites permisibles establecidos por la Secretaría de Recursos Hídricos de Córdoba, a partir del Decreto 847/16. Es de destacar que solo la localidad de Villa María cuenta con una Ordenanza municipal que adhiere al Decreto y regula el vuelco de los efluentes a la red cloacal y de esta forma prolonga el tiempo de tratamiento de la Planta Depuradora (Ordenanza Municipal N° 6271).

5.2. Calidad del agua superficial en la cuenca media-baja del río Ctalamochita.

El monitoreo de la calidad del agua superficial en la cuenca media-baja del río Ctalamochita resulta de gran relevancia para reconocer cambios ambientales o prevenir posibles problemas generados por la actividad del hombre. De acuerdo a lo mencionado en materiales y métodos (sección 4.1.) durante el año 2022 se tomaron muestras de agua superficial en 5 sitios de monitoreo (**Figura 3; Tabla 2**) de la cuenca media-baja del río Ctalamochita, entre las localidades de Villa María y Villa Nueva. Además, se consideraron dos períodos de monitoreo: noviembre de 2021 (estación húmeda) y junio de 2022 (estación seca).

5.2.1. Calidad fisicoquímica

Los valores de pH de las muestras de agua oscilaron entre 6,00 y 7,00 en la estación húmeda, resultando levemente ácidas a neutras, y entre 7,24 a 7,94 en la estación seca, por lo que resultaron neutras a levemente alcalinas. Estos resultados coinciden con los reportados por Marin y col. (2023) en sitios del río Ctalamochita. Es importante remarcar que aguas con pH ácidos pueden aumentar la solubilidad de los metales (Balintova y Petrilakova, 2011).

Los sólidos disueltos totales (SDT) son un indicador del grado de salinidad del agua. En este estudio, el contenido de SDT se encontró en un rango de 247 a 271 mg/L en la estación húmeda y de 252 a 348 mg/L en la estación seca (**Tabla 4**), observándose un aumento en función de la dirección al flujo de agua (zona de descarga). (**Anexo I**). Marin y col. (2023) reportaron valores similares (entre 215 y 294 mg/L) en la misma zona de muestreo, detectando valores superiores en octubre de 2017.

En cuanto a la dureza total (DT), los valores medios fueron de 71,6 mg/L en la estación húmeda y 87,0 mg/L en la estación seca. Según la clasificación propuesta por la NRC (1980) citada en revisión bibliográfica (sección 2.3.2) el 100% de las muestras se clasifican como “ligeramente duras”, en cuanto al contenido de CaCO_3 .

Tabla 4. Estadísticos descriptivos de parámetros fisicoquímicos en agua superficial de la cuenca del río Ctalamochita.

		TB (NTU)	pH (20°C)	SDT (mg/L)	AT (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	DT (mg/L)	Ca ⁺² (mg/L)	Mg ⁺² (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	OD (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	
Estación húmeda (n=5)	Media	9,7	6,6	257,4	86,4	52,4	71,6	17,4	7,0	31,8	22,6	4,6	0,1	0,1	0,4	10,6	5,5	38,8	
	Mediana	9,2	7,0	252,0	86,0	52,0	71,0	18,0	7,0	32,0	23,0	4,0	<LD	0,1	0,4	8,4	5,0	37,0	
	D.E.	4,0	0,6	10,1	3,3	2,1	3,6	1,3	1,0	1,6	1,1	0,9	0,1	0,0	0,0	4,1	2,4	14,0	
	Mín.	4,7	6,0	247,0	84,0	51,0	68,0	15,0	6,0	29,0	21,0	4,0	<LD	0,1	0,4	6,8	2,1	20,0	
	Máx.	14,2	7,0	271,0	92,0	56,0	77,0	18,0	8,0	33,0	24,0	6,0	0,2	0,1	0,5	15,8	8,7	54,0	
Estación seca (n=5)	Media	6,1	7,6	298,0	98,2	59,2	87,0	18,8	8,4	44,2	35,4	5,6	0,1	0,2	0,5	8,7	1,0	6,2	
	Mediana	5,9	7,7	296,0	96,0	56,0	89,0	20,0	7,0	41,0	34,0	5,0	0,1	0,1	0,5	8,7	<LD	3,0	
	D.E.	1,2	0,3	34,1	7,3	4,6	8,7	4,8	2,0	6,4	3,7	0,9	0,1	0,4	0,1	0,4	1,9	6,1	
	Mín.	5,0	7,2	252,0	92,0	56,0	76,0	11,0	7,0	37,0	32,0	5,0	<LD	0,1	0,4	8,0	<LD	3,0	
	Máx.	8,0	7,9	348,0	109,0	66,0	96,0	24,0	11,0	51,0	41,0	7,0	0,1	0,9	0,6	9,0	4,3	17,0	
CAA (2012)		3	6,5-8,5				400			350		400	45	0					
CCME (2006)		6,5-8,5									250	500				1,5			
USEPA (2009)		6,5-8,5									250	250	10	1		4			

TB: turbiedad; SDT: sólidos disueltos totales; AT: alcalinidad total; DT: dureza total; OD: oxígeno disuelto; DBO₅: demanda biológica de oxígeno; DQO: demanda química de oxígeno; D.E.: desvío estándar; Min.: mínimo; Max.: máximo; CAA: Código Alimentario Argentino; CCME: Directrices Canadienses de Calidad Ambiental; USEPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

En la zona de estudio, las concentraciones de nitratos (NO_3^-) detectadas se encontraron entre 4,00 y 6,00 mg/L en la estación húmeda y entre 5,00 y 7,00 mg/L en la estación seca, mostrando además una alta variabilidad espacial entre los puntos de muestreo. Marin y col. (2023) obtuvieron valores similares a los reportados en este estudio (3,22 y 7,00 mg/L) en el río Ctlamochita. Mientras que Bertrand y col. (2018) reportaron concentraciones menores para NO_3^- (2,50 mg/L) NO_2^- (0,15 mg/L) y NH_4^+ (0,05 mg/L) en muestras de agua del río Ctlamochita. Además, la totalidad de las muestras analizadas en ambas estaciones ($n = 10$) se encontraron entre el rango propuesto por Loucif y col. (2020) para agua prístinas (1,00 a 15,00 mg/L).

Respecto a las concentraciones de oxígeno disuelto (OD) detectadas, los valores fueron superiores en la estación húmeda (6,8 a 15,8 mg/L) con respecto a la estación seca (7,96 a 9,03 mg/L). Se obtuvieron valores extremos en los sitios AS1 (14,2 mg/L) y AS3 (15,8 mg/L) durante la estación húmeda. AS1 es un sitio de extracción de áridos, en el cual se produce un gran movimiento de los sedimentos y gran incorporación de oxígeno por turbulencia, mientras que el sitio AS3 se encuentra en una zona de meandros del río Ctlamochita. En general, los altos niveles de OD detectados en la estación húmeda pueden justificarse debido al incremento de caudal por las precipitaciones que ocasionan zonas de alta turbulencia; o a partir de la fotosíntesis de bacterias, algas y plantas acuáticas (Salami y col., 2020). Niveles similares a este estudio fueron encontrados por Marin y col. (2023) en muestras de agua superficiales del río Ctlamochita (9,8 y 10,3 mg/L).

Con respecto a la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), los valores obtenidos se encontraron entre 2,1 y 8,7 mgO_2/L para la estación húmeda y entre $<\text{LD}$ y 4,3 mgO_2/L para la estación seca. Marin y col. (2023) reportaron valores más elevados ($<\text{LD}$ y 5,4 mgO_2/L) que los obtenidos en este estudio durante la estación húmeda. Respecto a la demanda química de oxígeno (DQO), se obtuvieron mayores en la estación húmeda, de 20 a 54 mg/L que en la estación seca (3 a 17 mg/L). Lo cual puede deberse a una mayor llegada de materia orgánica a los ríos por escorrentía.

El índice de biodegradabilidad se obtuvo a partir de la relación de DBO_5 y DQO, evidenciando valores inferiores a 0,2 en la mayoría de los puntos, lo que indica una baja biodegradabilidad. El sitio AS3 fue el que mostró un mayor valor de biodegradabilidad (0,86) en la estación seca, indicando alta biodegradabilidad en este sitio. Estos resultados demuestran que la calidad del agua de la cuenca media-baja del río Ctlamochita se encuentra alterada por la llegada de contaminantes de origen natural y antrópico.

5.2.2. Calidad microbiológica

Los parámetros microbiológicos son fundamentales para definir la calidad del agua, ya que dan una idea de su seguridad principalmente para el consumo humano y animal. En la **Tabla 5** se indican los valores para los parámetros microbiológicos analizados en agua superficial de los 5 sitios de monitoreo del río Ctalamochita.

Tabla 5. Resultados microbiológicos en agua superficial del río Ctalamochita.

	BAM (UFC/mL)	CT (NMP/100mL)	CF	<i>E. coli</i> (Ausencia/Presencia)	<i>P. aeruginosa</i> (Ausencia/Presencia)
Estación Húmeda (n=5)					
AS1	6,02x10 ³	6,76x10 ²	0	Ausencia	Presencia
AS2	6,40x10 ³	5,50x10 ²	0	Ausencia	Presencia
AS3	4,78x10 ³	6,03x10 ²	0	Ausencia	Presencia
AS4	0	80	0	Ausencia	Presencia
AS5	1,30x10 ⁴	1,60 x10 ³	0	Ausencia	Presencia
Estación Seca (n=5)					
AS1	6,81x10 ⁵	7,22x10 ²	6	Presencia	Presencia
AS2	2,90x10 ⁵	80	2	Ausencia	Presencia
AS3	8,03x10 ⁵	8,95x10 ²	11	Presencia	Presencia
AS4	2,20x10 ⁴	50	4	Ausencia	Presencia
AS5	1,94x10 ⁶	1,80x10 ³	9	Presencia	Presencia

BAM: bacterias aerobias mesófilas; CT: coliformes totales; CF: coliformes fecales; UFC: unidades formadoras de colonia; NMP: número más probable.

El recuento de BAM indica la calidad microbiológica general del agua porque estima la cantidad total de un amplio grupo de bacterias presentes en una muestra del recurso hídrico. En los sitios analizados, se obtuvieron recuentos de BAM de 0 a 1,30x10⁴ UFC/mL en la estación húmeda y 2,90x10⁵ a 1,94x10⁶ UFC/mL para la estación seca, respectivamente. Si bien se obtuvieron mayores recuentos en la estación seca, lo que podría atribuirse a una disminución del caudal en esta estación, no se observaron diferencias significativas (p -valor > 0,05) entre ambas estaciones.

En referencia a los CT, se obtuvieron valores de 80 a 1,6x10³ NMP/mL en la estación húmeda y de 50 a 1,8x10³ NMP/mL en la estación seca, no observándose diferencias significativas entre ambas estaciones. Marin y col. (2023) detectaron valores

similares en un sitio aguas abajo del conglomerado VM - VN (barrancas del río). Respecto a los CF, no se detectó presencia de este grupo bacteriano en la estación húmeda, mientras que, por el contrario, en la estación seca se obtuvieron recuentos de entre 2 a 11NMP/mL.

La presencia de *E. coli* permitió confirmar el origen fecal de la contaminación en 3 sitios (AS1, AS3 y AS4) durante la estación seca, mientras que en la estación húmeda no se detectó esta bacteria. La mayor incidencia de *E. coli* en la estación seca puede deberse a una menor dilución de los contaminantes provenientes de las descargas puntuales. *P. aeruginosa* fue detectada en el 100% de los sitios monitoreados durante ambas estaciones de muestreo (húmeda y seca). Estos resultados son esperables debido a que es una bacteria ubicua que habita normalmente el suelo y el agua, y es capaz de adaptarse a una gran diversidad de condiciones ambientales.

En general, los mayores recuentos de BAM, CT y CF obtenidos en los monitoreos correspondientes a la estación seca podrían atribuirse al hecho de que la población de la región practica las mismas actividades a lo largo del año, favoreciendo la deposición de residuos cloacales y sedimentos en épocas donde el caudal del río disminuye.

5.2.3.Detección de metales y metaloides

Los metales y metaloides son importantes contaminantes que se detectan frecuentemente en los recursos hídricos. En la **Tabla 6** se indican los estadísticos descriptivos para los metales y metaloides detectados en las muestras de agua del río Ctalamochita durante las dos estaciones monitoreadas. Se observó que los elementos Ag y Hg se encontraron por debajo del LD en todas las muestras analizadas (n = 10). Por el contrario, Cr, Ni, Fe, Co, Se y Cd se encontraron por debajo del LD sólo en algunos sitios de las estaciones monitoreadas (**Anexo II**). Estudios realizados en el río Ctalamochita por Bertrand y col. (2018) detectaron un incremento de los niveles de Al, As, Ba, Co, Fe, Mn, Mo, Rb, Sr y V desde la localidad de Almafuerte, Río Tercero, Villa María y Villa Nueva.

Tabla 6. Estadísticos descriptivos para metales y metaloides en agua superficial de la cuenca media-baja del río Ctalamochita. Unidad µg/L.

		Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Ba	Hg	Pb
Estación Húmeda (n=5)	Media	41,9	5,8	0,1	4,0	2,3	<LD	2,5	17,1	22,3	2,5	<LD	1,7	147,4	1,7	<LD	0,0	26,4	<LD	7,2
	Mediana	37,1	5,1	<LD	4,3	<LD	<LD	<LD	14,9	16,5	2,1	<LD	1,6	145,6	1,7	<LD	<LD	26,4	<LD	7,2
	D.E.	23,0	1,7	0,1	2,4	5,2	<LD	3,5	7,3	11,9	0,8	<LD	0,3	5,2	0,2	<LD	0,0	0,5	<LD	0,2
	Mín.	22,8	4,3	<LD	1,2	<LD	<LD	<LD	10,3	12,0	2,0	<LD	1,4	143,3	1,6	<LD	<LD	25,7	<LD	7,0
	Máx.	81,5	8,6	0,2	7,1	11,6	<LD	7,2	26,6	39,2	3,9	<LD	2,1	155,6	2,0	<LD	0,0	27,0	<LD	7,4
Estación Seca (n=5)	Media	0,0	3,9	0,4	4,6	6,3	0,0	0,2	10,9	87,1	1,9	0,2	1,2	130,4	1,2	<LD	<LD	24,3	<LD	13,8
	Mediana	16,7	3,2	0,5	4,2	7,0	0,0	0,2	11,9	33,6	1,6	0,1	1,1	126,4	1,2	<LD	<LD	23,9	<LD	5,1
	D.E.	14,0	1,4	0,1	2,9	1,3	0,0	0,1	3,5	93,6	0,8	0,1	0,3	9,1	0,1	<LD	0,0	1,7	<LD	15,6
	Mín.	10,6	2,7	0,3	1,8	4,8	0,0	0,1	5,6	21,9	1,4	0,1	0,9	123,3	1,1	<LD	<LD	22,9	<LD	2,8
	Máx.	45,6	6,1	0,5	9,3	7,5	0,1	0,4	14,5	243,4	3,3	0,3	1,7	146,1	1,3	<LD	<LD	27,2	<LD	40,1
CAA (2012)		0,2		0,05	0,1	0,3		0,02	1,0	5,0	0,01	0,01				0,05	0,005		0,001	0,05
CCME (2006)				1	430			25-150	2,4	30	5,0	1				0,1	0,017			1-7
USEPA (2009)				16				470	2,0	120	3,4					3,2	2			65

D.E.: desvío estándar; Min.: mínimo; Max.: máximo; CAA: Código Alimentario Argentino; CCME: Directrices Canadienses de Calidad Ambiental; USEPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. LD: límite de detección (µg/L): Cr: 0,0002; Se: 0,0009; Hg: 0,21; Fe, Co, Ni, Ag y Cd: 0,075.

En relación a las concentraciones de los elementos analizados, las tendencias en orden creciente fueron: Cd<Cr<Rb<Mo<Fe<Ni<As<Mn<V<Pb<Cu<Zn<Ba<Al<Sr para la estación húmeda y Co<Se<Ni<Cr<Rb<Mo<As<V<Mn<Fe<Cu<Pb<Al<Ba<Zn<Sr para la estación seca. Por lo tanto, en función de lo que se detalló con anterioridad, se visualizan variaciones de las concentraciones de los metales y metaloides estudiados, con una tendencia a incrementarse en los sitios aguas abajo del conglomerado VM-VN (**Anexo II**). En un estudio realizado por Harguinteguy y col. (2019) en el río Ctlamochita obtuvieron mayores concentraciones de As, Co, Cr, Fe, Pb, V y Zn (concentraciones de 46, 3, 7, 13, 94, 5, 6, 50, y 30 µg/L) aguas abajo de la ciudad de Río Tercero. Los elementos detectados en mayores concentraciones fueron el Sr y el Zn, con medias de 147 µg/L y 22,3 µg/L en la estación húmeda, respectivamente, y 130 µg/L y 87,1 µg/L en la estación seca, respectivamente. Kumar y col. (2019) postularon que estos elementos se asocian a vertidos industriales, aguas residuales y escorrentías superficiales que llegan al recurso hídrico. Dadas las características del entorno socio-productivo descripto previamente, éstas resultarían posibles fuentes de contaminación del río Ctlamochita.

5.2.4. Aptitud del agua del río Ctlamochita para consumo humano, recreativo y vida acuática

En función de los resultados descriptos en los apartados anteriores, en este estudio se evaluaron además diferentes aptitudes de uso del agua según normativas establecidas, a saber: consumo humano (CAA, 2012), recreación (CONAMA, 2005) y vida acuática (CCME, 2006). Es interesante destacar que los resultados permitieron establecer que ninguna de las muestras colectadas resultó apta para estos usos, por no cumplir con al menos uno de los parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y presencia de metales/metaloides estudiados.

En referencia al consumo humano, si bien los parámetros fisicoquímicos se encontraron por debajo de los límites establecidos por el CAA (2012) (**Tabla 4; Anexo I**), los valores de los parámetros microbiológicos excedieron los límites establecidos por esta normativa. En este sentido, se destaca una alta prevalencia de *P. aeruginosa* y valores elevados de CT (>3 NMP/100 mL). Además, los recuentos de BAM superaron los valores límites (500 UFC/mL) en los sitios AS1, AS2, AS3 y AS4 durante la estación húmeda y en la totalidad de los sitios a la estación seca (**Tabla 5**). Sin embargo, cabe aclarar que en caso de ser destinada a consumo humano, el agua de río es sometida a procesos de potabilización que garantizan su aptitud para consumo humano. Con respecto a metales/metaloides, las concentraciones de As, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se y Pb

excedieron los límites en la totalidad de las muestras analizadas (n=10) (**Tabla 6; Anexo II**)

Por otro lado, cuando se analizaron las aptitudes para uso recreativo y para la vida acuática se observó que OD y DBO₅ resultaron los principales parámetros que excedieron los límites establecidos por las normativas internacionales (CONAMA, 2005; CCME, 2006) en ambas estaciones de monitoreo (**Tabla 4; Anexo I**). Además, se detectaron ciertos metales tales como Zn que excedió el límite permitido para vida acuática según CCME (30 µg/L) en AS1 y AS4 para la estación húmeda y AS1, AS3, AS4 y AS5 para la estación seca; y el Pb excedió el límite permitido por CCME (7 µg/L) en los sitios AS4 y AS5 de la estación seca (**Tabla 6; Anexo II**).

5.3. Índices de calidad de agua (WQI) para sus diversos usos

Los Índices de calidad de agua son de gran importancia al momento de tomar decisiones respecto a la planificación y manejo de los recursos hídricos superficiales. En este trabajo se calculó el WQI según la CCME (2006) a partir de los límites permitidos para algunos parámetros fisicoquímicos (pH, SDT, SO₄⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, F⁻, OD, DBO₅) y microbiológicos (CT y BAM) según las normativas consultadas para ambos períodos de muestreo. Sin embargo, se desestimó BAM para uso recreativo y vida acuática, ya que las normativas utilizadas no indican valores límites. En referencia al consumo humano, los valores del WQI oscilaron entre 42,7 a 53,01 (**Anexo IV**) por lo que las muestras de agua clasificaron en la categoría de aguas “pobres” a “marginales”. En ambas estaciones de muestreo (húmedo y seco) se observó una disminución del WQI aguas abajo del conglomerado VM-VN, coincidiendo con los datos reportados anteriormente.

Con respecto al uso recreativo, los valores de WQI para los puntos monitoreados en ambas estaciones se encontraron entre 84,3 a 96,8, por lo que las muestras de agua se clasificaron en las categorías de “buena” a “excelente”. En la estación húmeda, los valores de WQI decrecen aguas abajo del conglomerado VM-VN, lo contrario sucede en la estación seca, donde la mayor parte de los WQI calculados pertenecen a la categoría “excelente” y solo el sitio AS3 clasificó como “buena” para uso recreativo (**Tabla 7**). Los resultados obtenidos difieren a los obtenidos por Marin y col. (2023) en la cuenca del río Ctalamochita, donde los valores WQI oscilaron entre 62,25 y 89,79, clasificando como “buena” a “marginal”.

Los valores del WQI para vida acuática presentaron valores entre 84,28 y 96,77, resultando similares a los obtenidos para uso recreativo (**Anexo IV**). Para vida acuática, en

la estación húmeda la calidad del agua pudo clasificarse como “buena” (AS1, AS2, AS4, AS5) y “excelente” (AS3). Respecto al uso recreativo en la estación seca “excelente” (AS1, AS2, AS4, AS5) y “buena” (AS3). Respecto al uso recreativo en la estación húmeda clasificaron como “buena” la totalidad de los sitios y la estación seca el 80% clasificó como “excelente” a excepción del sitio AS3 (**Tabla 7**).

Tabla 7. Clasificación de los sitios de monitoreo según el WQI para los diferentes usos del agua superficial.

Estaciones	Sitios	Categorías del WQI		
		Consumo humano	Recreativo	Vida acuática
Húmedo	AS1	Pobre	Buena	Buena
	AS2	Marginal	Buena	Buena
	AS3	Pobre	Excelente	Buena
	AS4	Marginal	Buena	Buena
	AS5	Pobre	Buena	Buena
Seco	AS1	Marginal	Excelente	Excelente
	AS2	Marginal	Excelente	Excelente
	AS3	Pobre	Buena	Buena
	AS4	Pobre	Excelente	Excelente
	AS5	Pobre	Excelente	Excelente

WQI: índice de calidad de agua.

Los análisis estadísticos (ANOVA, Krsukal Wallis) indicaron que los valores de WQI no presentaron diferencias significativas ($H = 0,27$; $p\text{-valor} = 0,69$) entre las estaciones (húmeda y seca) para consumo humano. Sin embargo, para uso recreativo y vida acuática los valores de WQI mostraron diferencias significativas ($H: 5,77$; $p\text{-valor}: 0,01$ y $H: 6,82$; $p\text{-valor} < 0,01$, respectivamente) (**Figura 6**). Estos resultados indicarían una disminución en la calidad del agua superficial del río Ctalamochita durante la estación seca, lo que puede deberse en primer lugar a la disminución de caudal en el río donde se observa que disminuye el poder de disolución que tiene naturalmente, también debido al vertido de efluentes de industrias ubicadas en la zona de estudio y coincidiendo con el aporte antrópico sobre el recurso en cuestión. Dicha observación coincide con lo evidenciado por Bertrand y col. (2018).

5.4. Índices de riesgo no cancerígeno en muestras de agua superficial

Los índices de evaluación de riesgo no cancerígeno (HQ y HI) para los habitantes que consumen agua del río Ctalamochita en ambas estaciones de monitoreo (húmeda y seca) se indican en la **Tabla 8**. Los valores medios de HQ para los elementos analizados se ordenaron del siguiente modo: As > Pb > Ni > Cu = V > Sr > Ba > Zn > Al > Mn > Cr > Mo > Fe en la estación húmeda y As > Pb > V > Cr = Ni = Cu = Sr > Ba > Co = Ni > Se > Al > Mn > Fe > Mo en la estación seca (**Tabla 8**). Estos resultados demuestran que el As y el Pb son los contaminantes que generarían mayor impacto en la salud de la población. El As es un contaminante principalmente de origen natural detectado en diversos recursos hídricos superficial y subterráneo de la Argentina (Rosso y col. 2011; Urseler y col. 2022) y su presencia se asocia al tipo de sedimentos loésicos que conforman los suelos de la llanura pampeana (Litter y col. 2019). He y col. (2004) y Wu y col. (2009) sugirieron que las aguas residuales domésticas y las prácticas agrícolas como fertilizantes y plaguicidas, y la escorrentía de las zonas de cultivo extensivo tienden a incrementar la concentración de Pb, Zn, Fe y Mn de las aguas superficiales, afectando la calidad del agua y la biodiversidad del ecosistema. Sin embargo, resulta fundamental resaltar que los valores medios de HQ para todos los elementos analizados se encontraron por debajo de 1 (**Tabla 8**), lo que indica que la exposición a estos metales y metaloides por ingesta del agua superficial no supondría un riesgo para la salud de población local.

Los valores de HI para los sitios AS1, AS2, AS3, AS4 y AS5 fueron de: 0,35, 0,45, 0,36, 0,53 y 0,59 en la estación húmeda (respectivamente) y de 0,27, 0,23, 0,31, 0,66 y 0,62 en la estación seca (respectivamente), lo que coincide con lo indicado en el WQI discutido previamente en este trabajo y con estudios realizados en este ecosistema acuático (Bertrand y col., 2018; Harguinteguy y col., 2019) que detectan una mayor contaminación por metales aguas abajo de VM-VN sobre el río Ctalamochita. Finalmente, los resultados sugieren que todos los elementos analizados encada sitio monitoreado no representan un riesgo por el consumo directo y crónico de agua para la población general (HI < 1). Resultados similares fueron registrados en 24 ríos de la selva atlántica meridional de Sudamérica (Argentina, Paraguay y Brasil) y en aguas del arroyo Ramos (Misiones, Argentina) mostrando valores de HQ y HI con valores inferiores a 1 para los elementos analizados (Avigliano y Schenone, 2015; Rolón y col., 2021).

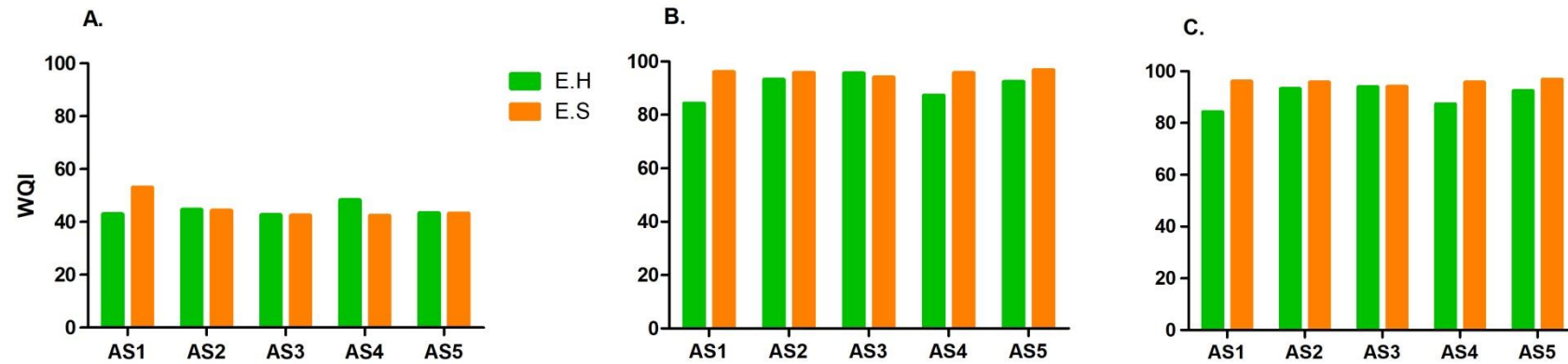


Figura 5. WQI de la cuenca media-baja del río Ctalamochita durante la estación húmeda (E.H) y seca (E.S) para los posibles usos: **A.** Consumo humano, **B.** Recreativo y **C.** Vida acuática.

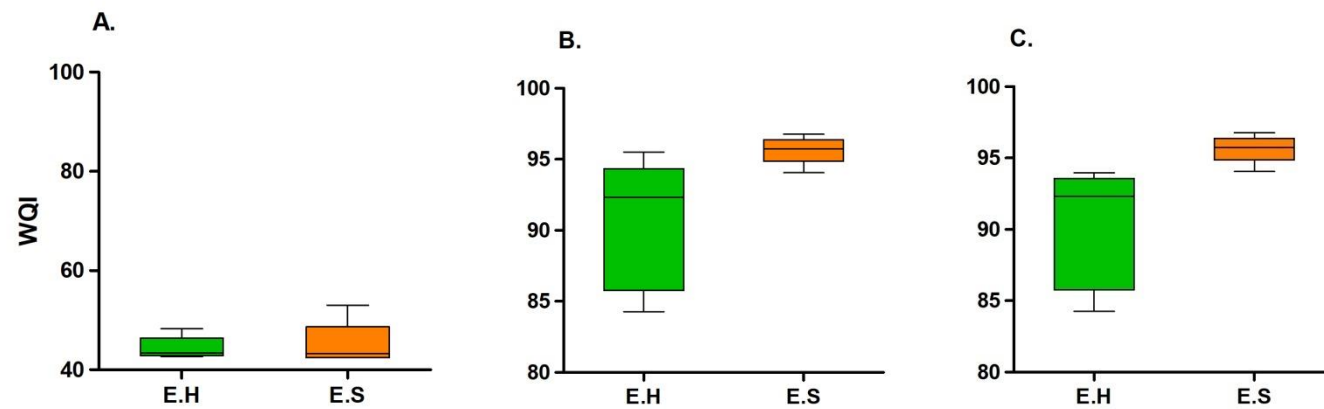


Figura 6. Análisis ANOVA y Kruskal Wallis para evaluar diferencias en los valores del WQI en la estación húmeda (E.H) y seca (E.S) para los posibles usos: **A.** Consumo humano, **B.** Recreativo y **C.** Vida acuática.

5.5. Determinación de metales y metaloides en sedimentos de la cuenca media-baja del río Ctalamochita.

Los estadísticos descriptivos obtenidos para los metales y metaloides en las muestras de sedimento del río Ctalamochita se muestran en la **Tabla 9**. En general, se observó que las mayores concentraciones de los elementos analizados se encontraban en los sitios AS3 y AS4 durante la estación húmeda y seca. Estos resultados podrían demostrar el impacto de las actividades urbanas e industriales del conglomerado VM-VN sobre la calidad del río Ctalamochita. A modo específico, las concentraciones de Al y Fe se encontraron por encima de los 1000 µg/L, las de Mn, Zn, Sr y Ba entre 100-1000 µg/L y las de V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Cd y Pb por debajo de 100 µg/L. Por otro lado, el Mo, Ag y Hg se hallaron por debajo del LD en los sitios estudiados (LD: Mo y Ag = 0,033 µg/L; Hg = 0,017 µg/L) (**Anexo 3**). Otros estudios realizados en la cuenca del río Ctalamochita arrojaron concentraciones elevadas de Hg (1-5,5µg/L) aguas arriba y abajo de la ciudad de Villa María (Bertrand y col., 2018).

Al comparar las concentraciones de los diferentes elementos durante las estaciones monitoreadas (húmeda y seca), los análisis de ANOVA no arrojaron diferencias significativas en la concentración de Zn ($F=2,36$; $p\text{-valor}=0,16$) y V ($F= 4,13$; $p\text{-valor}=0,07$). Del mismo modo, el análisis Kruskal Wallis no mostró diferencias significativas de las concentraciones de Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Ba, Hg y Pb ($0,01 > H < 70,4$; $0,64 > p < 0,99$) entre las estaciones.

5.5.1. Aptitud de los sedimentos del río Ctalamochita para vida acuática

Según los valores establecidos por la CCME (2006) y la OMEW (1992) para la vida acuática, ninguno de los elementos analizados presentó concentraciones superiores a los límites establecidos por las normativas. Por lo tanto, los metales y metaloides presentes en los sedimentos del río Ctalamochita no representan un riesgo para la vida de los organismos que habitan este ambiente. Por el contrario, otro estudio realizado en sedimentos del río Ctalamochita, indicó que las concentraciones de As, Cr, Cu y Zn presentaron niveles por encima de lo establecido por la CCME (2006) (Harguinteguy y col., 2019).

Tabla 8. Evaluación de la ingesta diaria crónica (CDI) y del índice de riesgo no cancerígeno (HQ) para metales y metaloides en agua de consumo humano del río Ctalamochita.

Estación	Índices		Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Ba	Pb
Húmeda	CDI	Media	1,48	0,20	2,0E-03	0,14	0,08	NE	0,09	0,60	0,79	0,09	NE	5,21	0,06	0,93	0,25
		Mediana	1,31	0,18	<LD	0,15	<LD	NE	<LD	0,53	0,58	0,08	NE	5,15	0,06	0,93	0,25
		D.E.	0,81	0,06	4,5E-03	0,08	0,18	NE	0,12	0,26	0,42	0,03	NE	0,18	4,5E-03	0,02	0,01
		Mín.	0,81	0,15	<LD	0,04	<LD	NE	<LD	0,36	0,42	0,07	NE	5,07	0,06	0,91	0,25
		Máx.	2,88	0,3	0,01	0,25	0,41	NE	0,25	0,94	1,39	0,14	NE	5,50	0,07	0,96	0,26
	HQ	Media	1,4E-03	0,02	6,0E-04	1,0E-03	8,2E-06	NE	0,03	0,02	2,8E-03	0,30	NE	0,01	1,2E-05	4,4E-03	0,07
		Mediana	1,0E-03	0,02	<LD	1,0E-03	<LD	NE	<LD	0,01	2,0E-03	0,25	NE	0,01	1,2E-05	4,0E-03	0,07
		D.E.	8,9E-04	0,01	8,9E-04	7,1E-04	1,8E-05	NE	0,04	0,01	1,6E-03	0,09	NE	5,5E-04	1,3E-06	5,5E-04	1,6E-03
		Mín.	1,0E-03	0,02	<LD	<LD	<LD	NE	0,00	0,01	1,0E-03	0,23	NE	0,01	1,1E-05	4,0E-03	0,07
		Máx.	3,0E-03	0,03	2,0E-03	2,0E-03	4,1E-05	NE	0,08	0,02	0,01	0,46	NE	0,01	1,4E-05	0,01	0,07
Seca	CDI	Media	0,75	0,14	0,02	0,16	0,22	8,1E-04	0,01	0,39	3,08	0,07	0,01	4,61	0,04	0,86	0,49
		Mediana	0,59	0,11	0,02	0,15	0,25	6,4E-04	0,01	0,42	1,19	0,06	2,9E-03	4,47	0,04	0,85	0,18
		D.E.	0,49	0,05	0,01	0,10	0,05	5,3E-04	4,3E-03	0,12	3,31	0,03	3,6E-03	0,32	4,5E-03	0,06	0,55
		Mín.	0,37	0,10	0,01	0,07	0,17	4,5E-04	3,1E-03	0,2	0,77	0,05	2,5E-03	4,36	0,04	0,81	0,1
		Máx.	1,61	0,21	0,02	0,33	0,26	1,7E-03	0,02	0,51	8,61	0,12	0,01	5,17	0,05	0,96	1,42
	HQ	Media	1,0E-03	0,02	0,01	1,0E-03	2,2E-05	2,8E-03	2,8E-03	0,01	0,01	0,22	1,4E-03	0,01	8,0E-06	4,2E-03	0,14
		Mediana	1,0E-03	0,01	0,01	1,0E-03	2,5E-05	2,0E-03	3,0E-03	0,01	4,0E-03	0,18	1,0E-03	0,01	8,0E-06	4,0E-03	0,05
		D.E.	7,1E-04	0,01	8,4E-04	7,1E-04	4,6E-06	1,8E-03	1,5E-03	3,3E-03	0,01	0,09	5,5E-04	8,9E-04	7,1E-07	4,5E-04	0,15
		Mín.	<LD	0,01	4,0E-03	<LD	1,7E-05	2,0E-03	1,0E-03	0,01	3,0E-03	0,16	1,0E-03	0,01	7,0E-06	4,0E-03	0,03
		Máx.	2,0E-03	0,02	0,01	2,0E-03	2,6E-05	0,01	0,01	0,01	0,03	0,39	2,0E-03	0,01	9,0E-06	0,01	0,39

Tabla 9. Estadísticos resumen para metales y metaloides en sedimentos de la cuenca media-baja del río Ctalamochita. Unidad µg/g.

		Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Ba	Hg	Pb
	Media	1658,2	5,9	1,0	216,5	1214,5	2,0	1,7	6,5	22,8	0,7	1,2	0,5	22,6	<LD	<LD	0,2	58,3	<LD	7,8
Estación	Mediana	1368,7	5,5	1,0	212,9	1117,1	1,7	1,5	3,7	22,4	0,7	1,1	0,6	17,4	<LD	<LD	0,1	48,5	<LD	6,6
Húmeda	D.E.	531,3	1,9	0,3	137,1	330,8	0,9	0,6	4,4	10,9	0,2	0,3	0,1	13,1	<LD	<LD	0,1	22,7	<LD	2,8
(n=5)	Mín.	1192,4	3,7	0,5	85,3	862,5	1,2	1,0	3,4	8,3	0,5	0,9	0,4	13,7	<LD	<LD	0,1	37,1	<LD	5,7
	Máx.	2435,6	8,8	1,3	410,1	1628,2	3,2	2,4	13,4	38,6	0,9	1,5	0,7	45,3	<LD	<LD	0,4	87,1	<LD	12,4
	Media	1644,0	5,9	1,0	221,8	1240,0	2,0	1,9	6,2	20,1	0,7	1,0	0,7	21,3	<LD	<LD	0,1	53,2	<LD	7,9
Estación	Mediana	1530,8	6,2	1,1	208,3	1229,2	2,0	1,9	5,3	21,7	0,8	0,9	0,6	18,7	<LD	<LD	0,1	52,2	<LD	8,2
Seca	D.E.	475,6	1,7	0,4	77,4	378,5	0,5	0,5	3,8	7,0	0,2	0,3	0,3	6,0	<LD	<LD	0,1	14,3	<LD	1,8
(n=5)	Mín.	1187,9	3,5	0,6	115,7	678,6	1,5	1,3	2,6	9,9	0,5	0,8	0,4	15,8	<LD	<LD	0,0	39,8	<LD	4,9
	Máx.	2452,4	8,2	1,3	326,5	1707,5	2,7	2,7	12,7	28,4	0,9	1,5	1,1	30,1	<LD	<LD	0,2	73,2	<LD	9,3
CCME (2006)				37,3					35,7	123	5,9						0,6		0,17	35
OMEW (1993)				26	460			16	16	120	6						0,6		0,2	31

D.E.: desvío estándar; Min.: mínimo; Max.: máximo; CCME: Directrices Canadienses de Calidad Ambiental; OMEW: Ministerio de Ambiente de Ontario. LD: límite de detección (µg/g) Hg: 0,02, Mo y Ag: 0,03.

5.5.2. Índice de geoacumulación (Igeo) en sedimentos

El grado de contaminación por metales y metaloides en los sedimentos del río Ctlamochita se evaluó mediante el Igeo (**Figura 7**). Los valores del Igeo oscilaron entre -5,11 a 21,11 en ambas estaciones (**Anexo IV**).

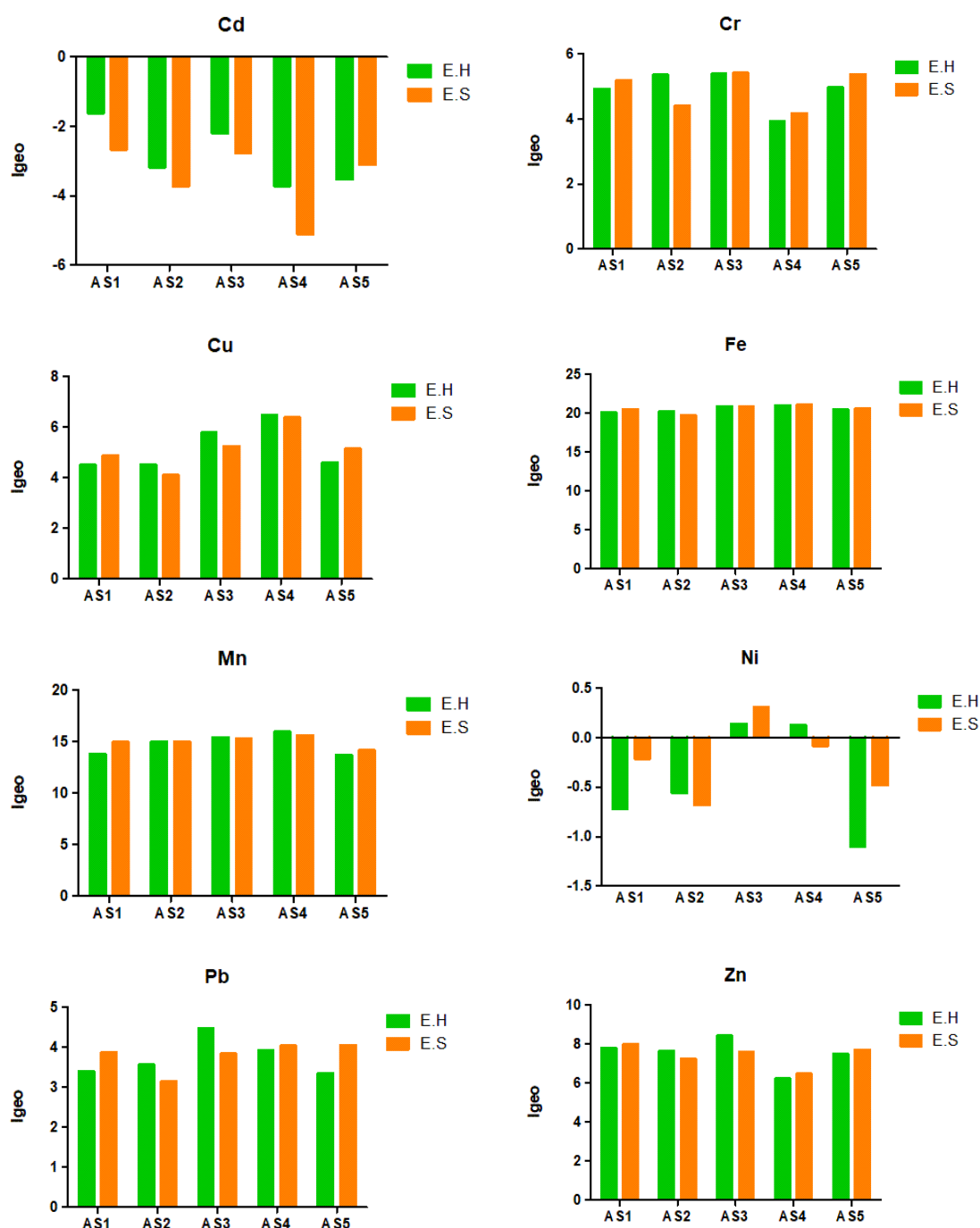


Figura 7. Comparación de los valores del índice de geoacumulación (Igeo) de sedimentos del río Ctlamochita durante estación húmeda (E.H) y seca (E.S).

Al comparar los valores de Igeo para los diferentes elementos analizados se observó que el Cd presentó valores negativos en todos los sitios y para ambas estaciones (húmeda y seca). En el caso del Ni y Cd, el 63% y el 100% de los sitios, respectivamente, presentaron valores negativos durante la estación húmeda y seca. Estos resultados indicarían ausencia de contaminación con Cd y Ni en sedimentos obtenidos de determinados sitios del río Ctlamochita. Por otro lado, los valores de Igeo para Cr y Pb variaron desde 3 a 4 y 4 a 5, respectivamente, indicando sedimentos “muy contaminados” a “contaminación extrema”. Los valores obtenidos de Pb fueron superiores a los obtenidos por La Colla y col. (2021) quienes clasificaron los sedimentos como “contaminados” a “moderadamente contaminados”. En el caso del Cu, todos los valores de Igeo variaron entre 4 a 6. Los mayores niveles de contaminación de los sedimentos fueron para: $Fe > Mn > Zn$. Según Lupi y col. (2019), elementos como el Fe y Al son abundantes en la corteza terrestre de forma natural, en referencia al Co, Zn y Pb se consideran provenientes de fuentes antrópicas como minería antigua o por industrias que producen metal.

5.6. Análisis de correlación y de cluster

Con la finalidad de evaluar la asociación entre los parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y metales presentes en el agua superficial del río Ctlamochita se realizó el análisis del coeficiente de correlación de Pearson.

En la estación húmeda, se observó una correlación negativa y significativa entre los SDT y el Ba ($r = -0,95$; p -valor = 0,01). La evaporación de las aguas superficiales poco profundas podría ser importante para elevar las concentraciones de constituyentes disueltos en el agua (Kshetrimayum y Hegeu, 2016). El pH se correlacionó negativamente con el Cd ($r = -0,95$; p -valor = 0,01). Estudios realizados por Mills y col. (1985) demostraron que la precipitación del Cd en cuerpos de agua está regulada por el pH, valores próximos a 6,9 producen la precipitación del Cd, mientras que valores inferiores hacen que predomine la forma iónica libre. El As presentó correlación con el Mo ($r = 0,97$; p -valor = 0,01) y el Cd ($r = 1$; p -valor < 0,01). Por otra parte, el Fe se correlacionó de manera positiva con Al ($r = 0,96$; p -valor: 0,01). Estas fuertes correlaciones entre los elementos mencionados indican claramente que tienen fuentes antropogénicas similares, representadas principalmente por la actividad industrial (Winterbourn y col., 2000; Pekey y col., 2004). La correlación positiva del F^-

con los HCO_3^- ($r = 0,97$; $p\text{-valor} = 0,01$) y la AT ($r = 0,95$; $p\text{-valor} = 0,01$) puede deberse a que la elevada concentración de HCO_3^- en las aguas, favorecen la sustitución del F^- de las superficies minerales (Gupta y col., 1998). Chandra y col. (1981) y Teotia y col. (1981) han informado que la presencia de flúor se ve favorecida en aguas que son más alcalinas. En la estación seca se observó una correlación significativa entre los SDT y el Mn ($r = 0,92$; $p\text{-valor} = 0,03$), el Rb ($r = 0,97$; $p\text{-valor} = 0,01$) y el As ($r = 0,98$; $p\text{-valor} < 0,01$). Estas correlaciones pueden indicar que la elevada fuerza iónica y el complejo inorgánico pueden favorecer la presencia de iones Mn, Rb y As a la solución (Stumm y Morgan, 1981). Mientras que el recuento de BAM se correlacionó con los NO_3^- ($r = 0,99$; $p\text{-valor} < 0,01$), HCO_3^- ($r = 0,99$; $p\text{-valor} < 0,01$) y AT ($r = 0,96$; $p\text{-valor} = 0,01$). Estos resultados permiten demostrar que la densidad bacteriana puede ser afectada por la concentración de nutrientes presentes en la fuente de agua (Rosenfeld y col., 2006).

El análisis de cluster permite organizar las entidades de muestreo en grupos discretos, de forma que se maximiza la similitud dentro de un grupo y se minimiza la similitud entre grupos de acuerdo con algunos criterios de clasificación (McGarral y col., 2000). Con respecto al dendograma obtenido para la estación húmeda y seca, los sitios de muestreo se agruparon en dos conglomerados estadísticamente significativos (**Figura 8**). El clúster 1 agrupó los sitios de muestreo AS1, AS2, AS3 y AS4, mientras que el clúster 2 incluyó sólo al sitio AS5. Se observa que el cluster 1 presentó una mayor distancia euclidiana al cluster 2. Sin embargo, presentaron diferencias en la distribución de los conglomerados obtenidos para ambas estaciones, indicando la variación en la calidad de agua durante los períodos monitoreados. Estos resultados coinciden con los reportados anteriormente, ya que la mayoría de los parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y de metales y metaloides presentaron concentraciones superiores a medida que transcurrían por la ciudad. Estos resultados reforzarían la hipótesis de que existen mayores problemas de contaminación aguas abajo del conglomerado VM-VN sobre el río Ctalamochita. Por otra parte, el análisis de cluster resultó una herramienta útil en la clasificación del agua de río en la región de estudio.

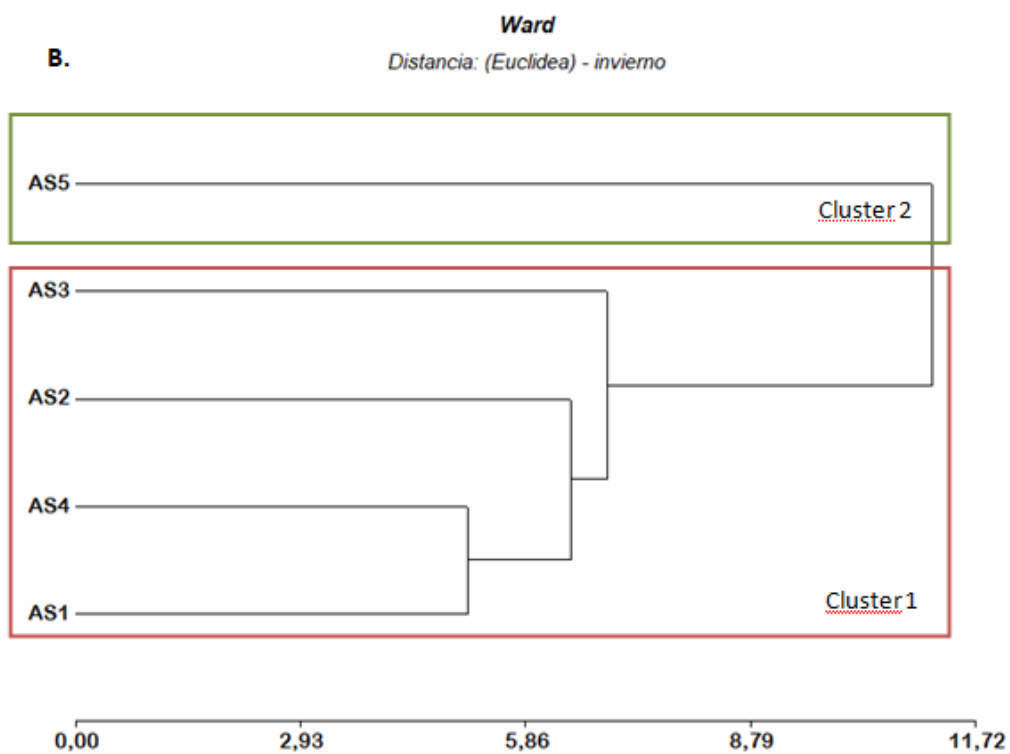
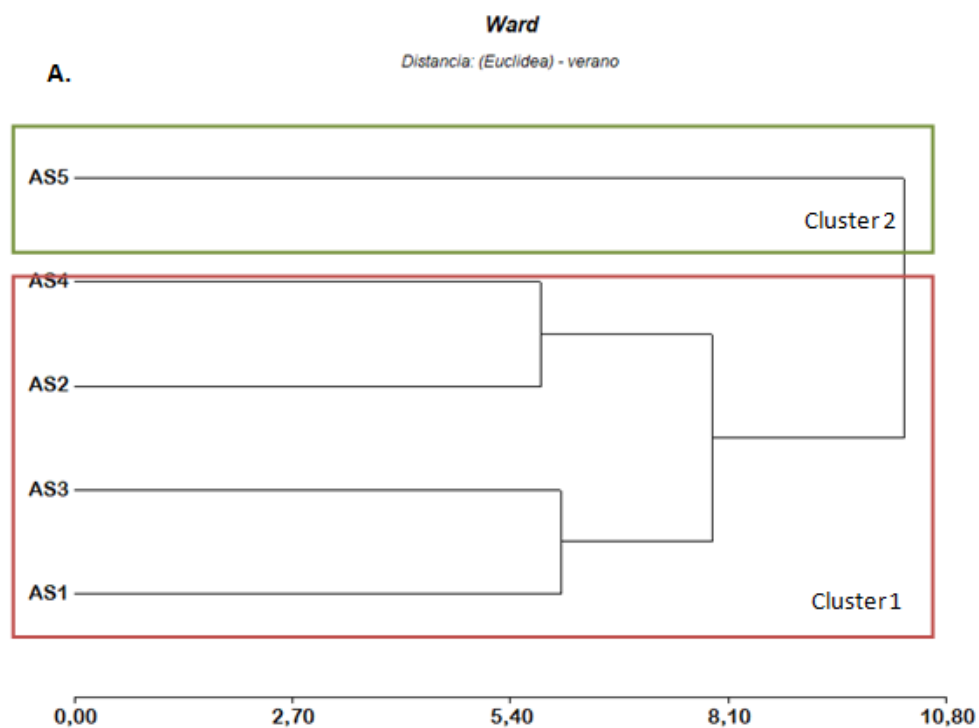


Figura 8. Análisis de cluster de los sitios monitoreados en la cuenca del río Ctalamochita. **A)** estación húmeda y **B)** estación seca.

6. CONCLUSIONES

El agua superficial constituye uno de los recursos hídricos más importantes en la provincia de Córdoba, por lo que resulta importante conocer su calidad y el impacto que las actividades humanas generan sobre estos ambientes. En este trabajo se monitoreó la calidad fisicoquímica, microbiológica y se evaluó la presencia de metales y metaloides en agua superficial y sedimentos en diferentes sitios del río Ctlamochita.

Los resultados revelaron variaciones espaciales para algunos parámetros fisicoquímicos y microbiológicos analizados en las muestras de agua

El aumento en la concentración de la mayor parte de los parámetro estudiados (turbiedad, pH, SDT, AT, DT, SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , OD, DBO_5 , DQO, BAM, CT) en los sitios de muestreo ubicados en VM y aguas abajo, responden al vertido de aguas residuales e industriales, descargas agrícolas directas o difusas, escorrentía superficial, entre otras.

El agua del río Ctlamochita se considera no apta para consumo humano, lo cual evidencian los parámetros como el pH, OD, DBO_5 , CT, BAM y *Pseudomonas aeruginosa* cuyos valores superaron los límites establecidos por CAA. Además, evidenció no aptitud para uso recreacional y de la vida acuática, debido a que parámetros como pH, NO_2^- , OD, DBO_5 , BAM y CT presentaron valores que superaron los establecidos por las normativas empleadas (CONAMA y CCME).

Los resultados de metales y metaloides mostraron un incremento en la concentración de V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Cd, y Pb en el agua superficial y de Cr, Zn, As, Cd y Pb en los sedimentos del río Ctlamochita, especialmente en los sitios aguas abajo. La presencia de estos elementos en las muestras de agua y sedimentos puede atribuirse a la: precipitación atmosférica directa, meteorización geológica o por descargas de residuos agrícolas, municipales, domésticos o industriales.

El WQI de agua permitió de manera muy útil y sencilla establecer categorías o rangos para los posibles usos del agua superficial y conocer la situación actual de este recurso. Los valores de WQI permitieron clasificar las muestras de agua como “pobre” a “marginal” para consumo humano y en “buena” a “excelente” para uso recreacional y vida acuática.

En base a los valores obtenidos para los índices HQ y HI, se comprobó que los elementos analizados en cada sitio monitoreado no presentaron riesgo para consumo directo y crónico de agua en la población. Por otro lado, el Igeo calculado a partir de los sedimentos demostró ausencia de contaminación por Ni y Cd debido a los valores

negativos. Mientras que Fe, Mn y Zn presentaron altos niveles de contaminación que puede deberse a la abundancia en la corteza terrestre (fuente natural en el caso del Fe) y minería antigua o industria metalúrgica (fuentes antrópicas en el caso del Zn).

Los resultados obtenidos en este estudio proveen conocimiento científico sobre la calidad fisicoquímica, microbiológica y la presencia de metales y metaloides en muestras de agua y sedimentos del río Ctalamochita, principal reserva de agua superficial de la región. La información da un indicio sobre la calidad del agua superficial de la región en estudio y su posible asociación con las actividades productivas del conglomerado Villa María-Villa Nueva.

BIBLIOGRAFÍA

- Academias Nacionales de Ingeniería, Ciencias Económicas y Ciencias Exactas, Físicas y Naturales: La cuestión del agua: consideraciones sobre el estado de situación de los recursos hídricos de la Argentina . - 1a ed. - La Plata: Universitaria de La Plata, 2011. 128 p.
- Agencia Córdoba D.A.C. y T.-Dirección de Ambiente. 2003. (Regiones Naturales de la Provincia de Córdoba). Córdoba Argentina. 103pp.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2017.
- Ahmed, A. y Wanganeu, A. (2015). *Environ monitor and assess* 187(4), 1-12. doi.org/10.1007/s10661-015-4410-0
- Ali, M.M., Ali, M.L., Islam, M.S., Rahman, M.Z., 2016. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 5, 27–35.
- Alloway, B. J. (2013). Sources of heavy metals and metalloids in soils. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, 11-50.
- Angel.L Cabrera (1971) Fitogeografía de la república Argentina pag 6/15-18.
- Apella, M.C.; Araujo, P.Z. 2005. Microbiología del agua: conceptos básicos. Disponible en: www.ine.es.
- APHA AWWA. (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 23 Th Ed, EE UU.
- Arcos Pulido, M.; Ávila de Navia, S.; Esupiñan Torres, S.; Gómez Prieto, A. 2005. Indicadores microbiológicos de contaminación de las guentes de agua. Nova – Publicación Científica; vol. 3 N° 4: 69 – 79. ISSN: 1794-2470. Disponible en: www.unicolmayor.edu.co.
- Atkinson, C.A., Jolley, D.F., Simpson, S.L. (2007). Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere* 69, 1428–1437.
- ATSDR. (2007a). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Arsenic. U.S. Public Health Service. Centres for Diseases Control Department of Health and Humans Services, Atlanta, GA.
- ATSDR. (2007b). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Barium. U.S. Public Health Service. Centres for Diseases Control Department of Health and Humans Services, Atlanta, GA.

- Aurazo de Zumaeta, M. 2004. Manual para análisis básicos de calidad del agua de bebida. OMS. Lima, Perú. Disponible en: www.cepis.ops-oms.org.
- Avigliano, E., & Schenone, N. F. (2015). Human health risk assessment and environmental distribution of trace elements, glyphosate, fecal coliform and total coliform in Atlantic Rainforest mountain rivers (South America). *Microchemical Journal*, 122, 149-158.
- Avigliano, E., Monferrán, M. V., Sánchez, S., Wunderlin, D. A., Gastaminza, J., & Volpedo, A. V. (2019). Distribution and bioaccumulation of 12 trace elements in water, sediment and tissues of the main fishery from different environments of the La Plata basin (South America): Risk assessment for human consumption. *Chemosphere*, 236, 124394.
- Bachetti, R.A., Urseler, N., Morgante, V., Damilano, G., Porporatto, C., Agostini, E., Morgante, C. (2021). *Bull of Environ Contam. and Toxicol*, 1-7. doi.org/10.1007/s00128-021-03264-x
- Balintova, M., & Petrilakova, A. (2011). Study of pH influence on selective precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Chemical Engineering Transactions*, 25, 1-6.
- Barbieri, M. J. J. G. G. (2016). The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *J Geol Geophys*, 5(1), 1-4.
- Batvari, B.P.D., Kamalakannan, S., Krishnamurthy, R.R., 2015. Heavy metals accumulation in two fish species (*Labeo rohita* and *Cirrhina mrigala*) from Pulicat Lake, North of Chennai, Southeast Coast of India 7, 951–956.
- Bazán, G. I. (2010). Tesis de doctorado. Universidad Nacional del Río Cuarto: Río Cuarto, Argentina.
- Bazán, R. (2006). Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. UNC.
- Bertrand, L., Monferrán, M.V., Mouneyrac, C., Amé, M.V. (2018). *Chemosphere*, 206:265-277.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.002
- Blarasin, M., Degiovanni, S., Cabrera, A., & Villegas, M. (2005). Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Córdoba: una perspectiva geoambiental. *Ed. Universidad Nacional de Río Cuarto*, 320.
- Boletín oficial de la Provincia de Córdoba (BOE). (2016). Ministerio de agua, ambiente y servicios públicos. Secretaría de Recursos Hídricos. Disponible en: <https://boletinoficial.cba.gov.ar/>
- CAA (Código Alimentario Argentino). Actuación 2012. Cap. XII, 982-1078.

Disponible en: www.anmat.gov.ar.

- Caeiro, S., Costa, MH, Ramos, TB, Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., ... & Painho, M. (2005). Evaluación de la contaminación por metales pesados en los sedimentos del estuario del Sado: un enfoque de análisis de índice. *Indicadores ecológicos*, 5 (2), 151-169.
- Cardoso, M., de Faria Barbosa, R., Torrente-Vilara, G., Guanaz, G., De Jesus, E. F. O., Mársico, E. T., Resende Ribeiro, R. & Gusmão, F. (2019). Multielemental composition and consumption risk characterization of three commercial marine fish species. *Environmental pollution*, 252, 1026-1034.
- Carnicelli, G., Cossavella, A., Lubrina, E., OMill, P., Rodriguez, I., & Roqué, M. 2018. Estudio de calidad de agua para diversos usos en el Río Tercero (Ctalamochita) Córdoba.
- Carr, G. M., & Neary, J. P. (2008). *Water quality for ecosystem and human health*. UNEP/Earthprint.
- Castro, L. N., Rendina, A. E., & Orgeira, M. J. (2018). Assessment of toxic metal contamination using a regional lithogenic geochemical background, Pampean area river basin, Argentina. *Science of the Total Environment*, 627, 125-133.
- Cataldo D, Colombo JC, Boltovskoy D, Bilos C, Landoni P (2001) Environmental toxicity assessment in the Paraná river delta
- Chandra, S., Thergaonkar, V. P. and Sharma, R.: 1981, Water quality and dental fluorosis, *Ind. J. Publ. Health*. 25, 47–51.
- Chapman, D. (2021). *Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. CRC Press.
- Chou, C. H., & De Rosa, C. T. (2003). Case studies--arsenic. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 206(4-5), 381-386.
- Cirelli, A. F. (2012). El agua: un recurso esencial. *Química viva*, 11(3), 147-170.
- Collazo Caraballo, M.P.; Montaña Xavier, J. 2012. Manual de Agua Subterránea. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca. Montevideo, Uruguay. 1° edición. ISBN: 978-9974-594-09-8.
- Córdoba-Tovar, L., Marrugo-Negrete, J., Barón, P. R., & Díez, S. (2022). Drivers of biomagnification of Hg, As and Se in aquatic food webs: A review. *Environmental Research*, 204, 112226.
- Cunha, D. G. F., Calijuri, M. D. C., Lamparelli, M. C., & Menegon Jr, N. (2013). Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em

rios e reservatórios do estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005-2009). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 18, 159-168.

- David, I. G.; Department of Chemistry, Division of Analytical Chemistry, University of Bucharest, 90-92 Panduri Street, Romania; email:media@portiledefier © Copyright 2020 Elsevier B.V., All rights reserved.
- Díaz Lozada, J.M., Barchiesi, G.M., Herrero, H., García, C. M., Castello, E., Romagnoli, M., Portapila, M. (2015). *Rev. de la Fac. de Cs Exactas, Fís y Nat*, 2(1), 59-72.
- Directiva Europea 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. L 330/32 de 5/12/1998.
- Ekeanyanwu, C.R., Ogbuinyi, C.A., Etienajirhewwe, O.F., 2010. Trace metals distribution in fish tissues, bottom sediments and water from Okumeshi River in Delta State, Nigeria. *Ethiop. J. Environ. Stud. Manag.* 3, 12–17.
- Garreaud, R.D., Vuille, M., Compagnucci, R. y Marengo, J. (2009). Presentday South American Climate (LOTRED South America). *PALAEO* 3 281: 180–195.
- Gavriil, A.M, Angelidis, M.O. (2005). Metal and organic carbon distribution in water column of a shallow enclosed Bay at the Aegean Sea Archipelago: Kalloni Bay, island of Lesbos, Greece. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 64, 200-210.
- González Estévez, M. 2008. Evaluación del peligro de contaminación del acuífero del Arroyo Alamar, Tijuana, Baja California. Tijuana, México. Disponible en: <http://www.colef.mx>.
- Griboff, J., Horacek, M., Wunderlin, D.A., Monferrán, M.V. (2018). *Ecotoxicol/EnvironSaf*, 148: 275-284. doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.028
- Griboff, J., Horacek, M., Wunderlin, D.A., Monferrán, M.V. (2018). *Ecotoxicol/EnvironSaf*, 148: 275-284. doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.028
- Guadarrama-Tejas, R., Kido Miranda, J., Roldan Antunez, G., & Salas Salgado, M. (2016). Contaminación del agua. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 2(5), 1-10.
- Gualdrón Durán, L. E. (2016). Evaluación de la calidad de agua de ríos de Colombia usando parámetros fisicoquímicos y biológicos.
- Gualdrón Durán, L. E. (2016). Evaluación de la calidad de agua de ríos de Colombia usando parámetros fisicoquímicos y biológicos.
- Gupta, M. K., Singh, V., Rajwanshi, P., Agarwal, M., Rai, K., Srivastava, S., ... & Dass, S. (1999). Groundwater quality assessment of Tehsil Kheragarh, Agra (India)

with special reference to fluoride. *Environmental Monitoring and Assessment*, 59, 275-285.

- Hall, J., 2002. Bioconcentration, bioaccumulation, and biomagnification in puget sound biota, assessing the ecological risk of chemical contaminants in Puget Sound. Univ. Washing. Tacoma 1–19
- Harguinteguy, C. A., Gudiño, G. L., Arán, D. S., Pignata, M. L., & Fernández-Cirelli, A. (2019). Comparison between two submerged macrophytes as biomonitors of trace elements related to anthropogenic activities in the Ctalamochita River, Argentina. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 102, 105-114.
- Harguinteguy, C.A., Gudiño, G.L., Arán, D.S., Pignata, M.L., Fernández-Cirelli, A. (2018). *Bull EnvironContamToxicol*, 102(1): 105-114. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2499-x>
- HE Z., ZHANG M., CALVERT D., STOFFELLA P., YANG X., YU S. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, (5), 1662, 2004.
- Huber, M. P. (2010). Tesis de licenciatura en Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Río Cuarto: Río Cuarto, Argentina.
- Instituto Mmunicipal de Inversión (IMI). 2018. Municipalidad de Villa María.
- Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC). 2023. Censo poblacional 2022 de la República Argentina. Disponible en: <https://www.indec.gob.ar/g>.
- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Habibullah-Al-Mamun, M., Masunaga, S., 2015b. Assessment of trace metals in fish species of urban rivers in Bangladesh and health implications. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 39 (1), 347–357.
- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., Islam, M.K., 2015a. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecol. Indicat.* 48, 282–291.
- Jara-Marini, M. E., Molina-García, A., Martínez-Durazo, Á., & Páez-Osuna, F. (2020). Trace metal trophic transference and biomagnification in a semiarid coastal lagoon impacted by agriculture and shrimp aquaculture. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 5323-5336.
- Jáuregui, C. F., & Milliet, A. C. (2008). El agua, recurso único de *El derecho humano al agua: situación actual y retos de futuro*, 19-38.
- Jeffery, W. G. (2001). *A World of Metals: Finding, Making, and Using Metals* (2nd edn.). International Council on Metals in the Environment, Ottawa.

- Jiann, K.T., Wen, L.S., Gong, G.C. (2009). Distribution and Behaviors of Cd, Cu, and Ni in the East China Sea Surface Water off the Changjiang Estuary. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences* 20 (2), 433-443.
- La Colla, N. S. (2016). Bioacumulación de metales en peces marinos y su distribución en columna de agua, bajo diferentes gradientes en el estuario de Bahía Blanca.
- Litter, M. I., Ingallinella, A. M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., ... & Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Science of the Total Environment*, 676, 756-766.
- Lopez Pasquali, C.; Montenegro de Siquot, O.; Tevez, H.; Rondano, K.; Galiano, J.; Ferreira, G.; Mellano, F.; Acosta, A. 2010. El agua que has de beber. Universidad de Santiago del Estero, Santiago del Estero. 1° edición. Lucrecia Editorial.
- Loucif, K., Neffar, S., Menasria, T., Maazi, MC, Houhamdi, M. y Chenchouni, H. (2020). Evaluación de la calidad fisicoquímica y bacteriológica de las aguas superficiales del lago Tonga en Argelia. *Nanotecnología ambiental, monitoreo y gestión* , 13 , 100284.
- Lupi, L., Bertrand, L., Monferrán, M. V., Amé, M. V., & del Pilar Diaz, M. (2019). Multilevel and structural equation modeling approach to identify spatiotemporal patterns and source characterization of metals and metalloids in surface water and sediment of the Ctalamochita River in Pampa region, Argentina. *Journal of Hydrology*, 572, 403-413.
- Manser, A. G. R., y Kelling, A. A., Practical handbook of processing and recycling municipal waste, pp 557, Lewis, Boca Raton, Fla, USA, (1996).
- Marin, G., Moyano, S., Biolé, F., Debernardi, P. (2023). Calidad de agua para uso recreativo del Río Ctalamochita en Villa María, Córdoba, Argentina. DOI: 10.24850/j-tyca-14-6-6
- McGarigal, K., Tagil, S. y Cushman, SA (2009). Métricas de superficie: una alternativa a las métricas de parche para la cuantificación de la estructura del paisaje. *Ecología del paisaje* , 24 , 433-450.
- Miranda, J. P. R., Mosquera, J. A. S., & Céspedes, J. M. S. (2016). Índices de calidad en cuerpos de agua superficiales en la planificación de los recursos hídricos. *Revista Logos, Ciencia & Tecnología*, 8(1), 159-167
- Monferrán, M. V., Garnero, P. L., Wunderlin, D.A., Bistoni, M.A. (2016b). *Ecotoxicol/EnvironSaf*, 129: 302-310. doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.03.030

- Monferrán, M.V., Garnero, P., Bistoni, M. A, Anbar, A.A., Gordon, G.W., Wunderlin, D.A. (2016a). *EcolInd*, 63: 48-60.doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.11.048
- Moreyra, F. 2008. Aspectos Medioambientales de la cuenca del Río Tercero (Ctalamochita) y su relación con la calidad del agua. Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba.
- Moscuza C., Ojeda C., Fernandez Cirelli A. – Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Área de Química Orgánica y Área de Clínica de Rumiantes – Facultad de Ciencias Universitarias, UBA. (2001) (Calidad de Agua en el Río Salado en relación con el tipo de Efluentes Vertidos). Buenos Aires, Argentina.
- National Research Council (NRC). 1980. Mineral Tolerance of Domestic Animals. Washington, DC.: National Academic Science.
- Olcelli J. y Battisti I. (2020). Caracterización de la calidad del agua del río Ctalamochita para uso recreativo en las ciudades de Villa Nueva y Villa María. Trabajo final de Grado. UNVM.pp 140. Inédito.
- Organización de las Naciones Unidas (ONU). Desafíos globales: Agua. Disponible en: <https://www.un.org/es/global-issues/water>. Visitado diciembre 2022.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2011. Guidelines for Drinking-water Quality. 4° edition. ISBN: 978-92-4-154815-1.
- Orozco Barrenetxea C.; Pérez Serrano, A.; González Delgado, M. N; Rodríguez Vidal, F. J.; Alfayate Blanco, J. M. (2003). *Contaminación Ambiental: una visión desde la química*. Madrid: Thomson-Paraninfo.
- Oursel, B., Garnier, C., Pairaud, I., Omanovic, D., Durrieu, G., Syakti, A.D., Le Poupon, C., Thouvenin, B., Lucas, Y. (2014). Behaviour and fate of urban particles in coastal waters: Settling rate, size distribution and metals contamination characterization. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 138, 14-26.
- Oursel, B., Garnier, C., Pairaud, I., Omanović, D., Durrieu, G., Syakti, A. D., ... & Lucas, Y. (2014). Behaviour and fate of urban particles in coastal waters: Settling rate, size distribution and metals contamination characterization. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 138, 14-26.
 - Paleoenvironmental Research Series (DPER), 323–351.
- Pekey, H., Karakaş, D., & Bakoglu, M. (2004). Source apportionment of trace metals in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses. *Marine Pollution Bulletin*, 49(9-10), 809-818.

- Pekey, H., Karakas, D., Bakoglu, M., 2004. Source apportionment of trace metals in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses. *Mar. Pollut. Bull.* 49, 809–818.
- Pérez, G. R., & Restrepo, J. J. R. (2008). *Fundamentos de limnología neotropical*. Universidad de Antioquia.
- Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A (1992) Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Ontario Ministry of the Environment, Water Resources Branch, Toronto, In.
- Piovano, E., Ariztegui, D., Córdoba, F., Cioccale, M. y Sylvestre, F. (2009). Hydrological variability in South America below the Tropic of Capricorn (Pampas and eastern Patagonia, Argentina) during the last 13.0 ka. En: Vimeux, F., Sylvestre, F., Khodri, M. (Eds.) *Past climate variability from the Last Glacial Maximum to the Holocene in South America and Surrounding regions: From the Last Glacial Maximum to the Holocene*. Springer - Developments in
- Rauch, J. N., & Graedel, T. E. (2007). Earth's anthropobiogeochemical copper cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2).
- Rauch, J. N., & Pacyna, J. M. (2009). Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2).
- Ravelli, G.R.; Sbodio, O.A.; Tercero, E.J.; Uberti, M. 2002. Impacto de la calidad de agua para bebida animal en relación a parámetros productivos, composicionales y reproductivos. *Revista FAVE – Ciencias Veterinarias*. Disponible en: www.bibliotecavirtual.unl.edu.ar.
- Real Academia Española (RAE). Definición de Hidrósfera. Disponible en: <https://dle.rae.es/>.
- Rolón, E., Avigliano, E., Rosso, J. J., Tripodi, P., Bavio, M., Bidone, C., & Volpedo, A. V. (2021). Metals and metalloids in a first order stream of the Atlantic rainforest: abiotic matrices, bioaccumulation in fishes and human health risk assessment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 68, 126866.

- Rondón R, R. (2015). *Proyecto de educación ambiental “Agua esperanza de vida”: una propuesta curricular*. Universidad Nacional, Abierta y a Distancia, La Dorada, Colombia.
- Rosso, J. J., Puntoriero, M. L., Troncoso, J. J., Volpedo, A. V., & Fernández Cirelli, A. (2011). Occurrence of fluoride in arsenic-rich surface waters: a case study in the Pampa Plain, Argentina. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 87, 409-413.
- Rousseeuw, P. J. (1987). Silhouettes: a graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *Journal of computational and applied mathematics*, 20, 53-65.
- Ruilian, Y., Xing, Y., Yuanhui, Z., Gongren, H., Xianglin, T. (2008). Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences* 20, 664–669.
- Salari, E., Salari, M., Sheibani, S. N., HosseiniKheirabad, M., & Teymouri, E. (2020). Dataset on the assessments the rate of changing of dissolved oxygen and temperature of surface water, case study: California, USA. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 7(3), 843-852.
- Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, Argentina, 1991. Ley N° 24.051 de Desechos Peligrosos (decreto reglamentario 831/93).
- Sharma A, Kumar V, Shahzad B, Tanveer M, Sidhu GPS, Handa N, Thukral AK (2019) Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. *SN Appl Sci* 1:1-16.
- Sharma, H.R.; Kaushik, A.; C.P. 2007. Pesticide residues in bovine milk from a predonimantly agricultural state of Haryana, India. *Environment Monitoring Assessment*, 129 (1-3): 349-357.
- Sierra Ramírez, C. A. (2011). *Calidad del agua: Evaluacion y diagnóstico*. SPSS. (2012). SPSS Statistics 22.0 Command Syntax Reference. *SPSS Inc.* US-EPA. (2001). Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring.
- Stumm W, Morgan JJ (1981) Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley, New York, p 554
- Subsecretaria de Ambiente y Saneamiento (SAS). 2020. Municipalidad de Villa María.
- Taverna, M.; Fariña, S. 2014. La producción de leche en Argentina. Fundación para la Promoción y el Desarrollo de la Cadena Láctea Argentina. Capítulo 1. Disponible en: www.vet.unicen.edu.ar, consultado en Junio de 2014.

- Teotia, S. P. S., Teotia, M. and Singh, R. K.: 1981, Hydrogeochemical aspects of endemic skeletal fluorosis in India – an epidemiological study, *Fluoride* 14, 69–74
- Torres, P.; Cruz H.; Patiño P. J. (2009). “Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano: Una revisión crítica”. *Revista Ingeniería Universidad de Medellín*, vol. 8, No. 15 especial pp. 79-94.
- Urrutia P, R.; Barrientos P, O.; Acuña C, A. 2003. Los Recursos Hídricos: Una perspectiva global e integral. Colección Educar para el Ambiente. Publicado en Buenos Aires. Impresión Overprint Grupo Impresiones SRL.
- Urseler N., Bachetti R.A., Damilano G., Morgante V., Ingaramo R.N., Saino V., Morgante C.A. (2019). Calidad microbiológica y usos del agua subterránea en establecimientos agropecuarios del centro-sur de Córdoba, Argentina. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 35(4), 839-848. <https://doi.org/10.20937/rica.2019.35.04.06>
- Urseler, N., Bachetti, R., Biolé, F., Morgante, V., & Morgante, C. (2022). Atrazine pollution in groundwater and raw bovine milk: Water quality, bioaccumulation and human risk assessment. *Science of the Total Environment*, 852, 158498.
- Urseler, N., Bachetti, R., Morgante, V., Agostini, E., & Morgante, C. (2022). Groundwater quality and vulnerability in farms from agricultural-dairy basin of the Argentine Pampas. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20073-9>
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2009. Reglamento Nacional de Agua Potable Primaria. Disponible en: www.water.epa.gov.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency, Quantitative Uncertainty Analysis of Super Fund Residential Risk Path Way Models for Soil and Ground Water: White Paper, Office of Health and Environmental Assessment. OakRidge, TN, USA, 1996.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. Risk-based Concentration Table. Region 3, Philadelphia, USA, 2010.
- Valencia E, D. M. (2011). *Macroinvertebrados acuáticos epicontinentales y la calidad biológica del agua del río Jordán, Jamundí (Valle del Cauca)*. Universidad Autónoma de Occidente, Santiago de Cali.
- Walker, C.H., Sibly, R.M., Hopkin, S.P., Peakall, D.B., 2012. Principles of Ecotoxicology, fourth ed. CRC Press.
- Wang, F., Chen, J.S. (2000). Relation of sediment characteristics to trace metal concentration: a statistical study. *Water Research* 34, 694–698.

- Winterbourn, M. J., McDiffett, W. F., & Eppley, S. J. (2000). Aluminium and iron burdens of aquatic biota in New Zealand streams contaminated by acid mine drainage: effects of trophic level. *Science of the total Environment*, 254(1), 45-54.
- Wood, C.M., Farrell, A.P., Brauner, C.J., 2012. Homeostasis And Toxicology of Essential Metals. In: *Fish Physiology Series*, 31A. Elsevier, New York.
- WU B., ZHAO D. Y., JIA H. Y., ZHANG Y., ZHANG X. X., CHENG S. P. Preliminary Risk Assessment of Trace Metal Pollution in Surface Water from Yangtze River in Nanjing Section, China. *B. Environ. Contam. Tox.* 82, (4), 405, 2009.
- Zamora, M. D., & Costa, J. (2009). Conductividad eléctrica aparente del suelo, altimetría y variabilidad de la respuesta del trigo a nitrógeno. *Carpeta de actualización técnica para profesionales. Cosecha fina*, 10(1), 2010.
- Zhen-Wu, B. Y. (2010). Índices de calidad del agua en la microcuenca de la quebrada Victoria, Guanacaste, Costa Rica (2007-2008). *UNED Research Journal/Cuadernos de Investigación UNED*, 2(1), 45-61.
- Zhou, F., Lu, X., Chen, F., Zhu, Q., Meng, Y., Chen, C., ... & Zhang, S. (2020). Spatial-Monthly Variations and Influencing Factors of Dissolved Oxygen in Surface Water of Zhanjiang Bay, China. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(6), 403.

7. ANEXOS

Anexo I. Resultados de los parámetros fisicoquímicos en agua superficial del río Ctalamochita.

Estación	Sitio	TB (UNT)	pH 20°C	SDT (mg/L)	AT (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	DT (mg/L)	Ca ⁺² (mg/L)	Mg ⁺² (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	OD (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)
Húmedo	AS1	7,19	7,00	271,00	84,00	51,00	77,00	18,00	8,00	29,00	21,00	4,00	0,02	0,05	0,40	14,20	8,70	54,00
	AS2	13,00	7,00	252,00	84,00	51,00	73,00	18,00	7,00	33,00	23,00	4,00	0,01	0,05	0,40	8,36	5,00	37,00
	AS3	4,73	7,00	247,00	86,00	52,00	71,00	15,00	8,00	32,00	23,00	5,00	0,03	0,06	0,40	15,80	2,10	20,00
	AS4	14,20	6,00	252,00	92,00	56,00	69,00	18,00	6,00	33,00	24,00	6,00	0,22	0,06	0,50	6,80	5,00	32,00
	AS5	9,17	6,00	265,00	86,00	52,00	68,00	18,00	6,00	32,00	22,00	4,00	0,03	0,11	0,40	7,81	6,50	51,00
Seco	AS1	6,35	7,91	252,00	92,00	56,00	94,00	20,00	10,00	41,00	34,00	5,00	<0,005	<0,05	0,50	8,72	0,00	17,00
	AS2	5,02	7,53	300,00	96,00	56,00	96,00	11,00	11,00	51,00	37,00	5,00	<0,005	<0,05	0,40	9,03	0,00	3,00
	AS3	5,94	7,75	296,00	102,00	62,00	80,00	20,00	7,00	37,00	33,00	6,00	0,01	<0,05	0,50	8,98	4,30	5,00
	AS4	7,96	7,24	348,00	109,00	66,00	89,00	24,00	7,00	51,00	41,00	7,00	0,11	0,86	0,60	7,96	0,50	3,00
	AS5	4,99	7,73	294,00	92,00	56,00	76,00	19,00	7,00	41,00	32,00	5,00	<0,005	<0,05	0,40	8,58	0,00	3,00

TB: turbiedad; SDT: solidos disueltos totales; AT: alcalinidad total; DT: dureza total; OD: oxígeno disuelto; DBO5: demanda biológica de oxígeno; DQO: demanda química de oxígeno.

Anexo II. Resultados de los metales y metaloides en agua superficial del río Ctalamochita.

Estación	Sitio	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Ba	Hg	Pb
Húmedo	AS1	29,56	4,29	<LD	2,17	<LD	<LD	<LD	10,90	16,46	1,98	<LD	1,44	143,32	1,58	<LD	<LD	25,73	<LD	7,04
	AS2	81,47	4,92	0,05	4,25	11,57	<LD	5,28	22,65	39,21	2,13	<LD	1,53	143,41	1,61	<LD	<LD	26,40	<LD	7,43
	AS3	37,08	5,07	<LD	5,29	<LD	<LD	<LD	14,93	13,64	2,03	<LD	1,78	145,56	1,67	<LD	<LD	27,02	<LD	7,20
	AS4	38,33	6,34	<LD	1,18	<LD	<LD	7,15	26,63	30,17	2,63	<LD	1,60	149,30	1,77	<LD	0,01	26,84	<LD	7,31
	AS5	22,83	8,55	0,21	7,12	<LD	<LD	<LD	10,30	11,98	3,89	<LD	2,11	155,56	2,03	<LD	0,02	26,14	<LD	7,13
Seco	AS1	14,18	3,06	0,50	4,16	4,90	0,01	0,09	5,55	30,92	1,50	0,29	0,94	125,89	1,18	<LD	<LD	23,92	<LD	5,03
	AS2	10,58	2,70	0,33	1,84	4,78	0,01	0,22	13,08	21,87	1,35	0,22	1,01	123,30	1,06	<LD	<LD	22,85	<LD	2,80
	AS3	16,65	4,28	0,46	3,12	7,01	0,02	0,19	9,54	33,60	1,79	0,07	1,05	130,41	1,16	<LD	<LD	23,42	<LD	5,08
	AS4	45,61	3,17	0,50	4,37	7,45	0,02	0,42	11,94	243,38	1,56	0,08	1,05	126,42	1,11	<LD	<LD	24,12	<LD	40,06
	AS5	19,38	6,07	0,42	9,34	7,16	0,05	0,23	14,46	105,52	3,29	0,07	1,69	146,13	1,33	<LD	<LD	27,23	<LD	15,85

LD: límite de detección (µg/L): Cr: 0,0002; Se: 0,0009; Hg: 0,21; Fe, Co, Ni, Ag y Cd: 0,075.

Anexo III. Resultados de los metales y metaloides en sedimentos del río Ctalamochita.

Estación	Sitio	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Ba	Hg	Pb
Húmedo	AS1	1312,77	5,50	0,93	90,48	862,48	1,54	1,30	3,42	24,73	0,90	1,05	0,40	14,62	<LD	<LD	0,38	37,12	<LD	5,86
	AS2	1368,68	5,12	1,26	212,88	974,79	1,65	1,45	3,47	22,38	0,71	1,02	0,55	17,40	<LD	<LD	0,13	48,49	<LD	6,60
	AS3	1981,51	8,76	1,29	283,99	1489,78	2,67	2,37	8,30	38,59	0,72	1,34	0,65	22,16	<LD	<LD	0,25	87,09	<LD	12,42
	AS4	2435,59	6,42	0,46	410,08	1628,19	3,19	2,34	13,38	8,27	0,85	1,51	0,70	45,31	<LD	<LD	0,09	77,88	<LD	8,45
	AS5	1192,44	3,65	0,96	85,28	1117,10	1,16	1,00	3,69	20,19	0,53	0,90	0,40	13,73	<LD	<LD	0,10	40,74	<LD	5,65
Seco	AS1	1530,77	6,29	1,11	202,66	1162,37	1,96	1,85	4,46	28,42	0,88	1,04	0,57	17,01	<LD	<LD	0,18	52,23	<LD	8,15
	AS2	1187,91	3,51	0,65	208,27	678,63	1,45	1,34	2,58	17,08	0,48	0,86	0,39	15,84	<LD	<LD	0,09	40,05	<LD	4,93
	AS3	1554,75	6,17	1,32	255,95	1422,41	2,33	2,66	5,75	21,67	0,65	0,81	1,07	24,77	<LD	<LD	0,17	60,95	<LD	7,97
	AS4	2452,40	8,23	0,56	326,49	1707,54	2,70	2,03	12,67	9,92	0,77	1,51	0,64	30,11	<LD	<LD	0,03	73,17	<LD	9,14
	AS5	1494,30	5,36	1,28	115,71	1229,23	1,49	1,53	5,34	23,45	0,79	0,91	0,70	18,72	<LD	<LD	0,13	39,75	<LD	9,29

LD: límite de detección (µg/g) Hg: 0,02, Mo y Ag: 0,03

Anexo IV. Índice de calidad de agua (WQI) para los diferentes usos en sitios y estaciones monitoreadas del río Ctalamochita.

Uso	Estación	Sitio	F1	F2	F3	WQI
Consumo humano	Húmedo	AS1	0,40	0,40	98,82	42,95
		AS2	0,40	0,40	95,90	44,63
		AS3	0,30	0,30	99,32	42,66
		AS4	0,40	0,40	89,62	48,25
		AS5	0,60	0,60	98,14	43,34
	Seco	AS1	0,20	0,20	81,39	53,01
		AS2	0,20	0,20	96,43	44,33
		AS3	0,30	0,30	99,73	42,42
		AS4	0,20	0,20	99,74	42,41
		AS5	0,20	0,20	98,30	43,24
Recreativo	Húmedo	AS1	0,20	0,20	27,22	84,28
		AS2	0,20	0,20	11,81	93,18
		AS3	0,30	0,30	7,77	95,51
		AS4	0,20	0,20	22,04	87,28
		AS5	0,30	0,30	13,24	92,35
	Seco	AS1	0,10	0,10	6,92	96,00
		AS2	0,10	0,10	7,46	95,69
		AS3	0,20	0,20	10,31	94,05
		AS4	0,10	0,10	7,37	95,74
		AS5	0,10	0,10	5,59	96,77
Vida acuática	Húmedo	AS1	0,20	0,20	27,22	84,28
		AS2	0,20	0,20	11,81	93,18
		AS3	0,30	0,30	10,41	93,98
		AS4	0,20	0,20	22,04	87,28
		AS5	0,30	0,30	13,24	92,35
	Seco	AS1	0,10	0,10	6,92	96,00
		AS2	0,10	0,10	7,46	95,69
		AS3	0,20	0,20	10,31	94,05
		AS4	0,10	0,10	7,37	95,74
		AS5	0,10	0,10	5,59	96,77

Anexo V. Resultados del índice de geoacumulación (Igeo) en sedimentos del río Ctlamochita.

Estación	Sitio	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
Húmeda	AS1	-1,61	4,93	4,50	-0,72	3,40	7,80	20,12	13,80
	AS2	-3,17	5,36	4,52	-0,56	3,57	7,65	20,30	15,04
	AS3	-2,19	5,39	5,78	0,14	4,48	8,44	20,91	15,45
	AS4	-3,71	3,92	6,47	0,13	3,93	6,22	21,04	15,98
	AS5	-3,53	4,97	4,61	-1,10	3,35	7,51	20,50	13,72
Seca	AS1	-2,66	5,19	4,89	-0,21	3,88	8,00	20,55	14,97
	AS2	-3,73	4,41	4,10	-0,68	3,15	7,26	19,78	15,01
	AS3	-2,78	5,43	5,25	0,31	3,84	7,61	20,84	15,30
	AS4	-5,11	4,18	6,39	-0,08	4,04	6,48	21,11	15,65
	AS5	-3,11	5,38	5,15	-0,48	4,06	7,72	20,63	14,16