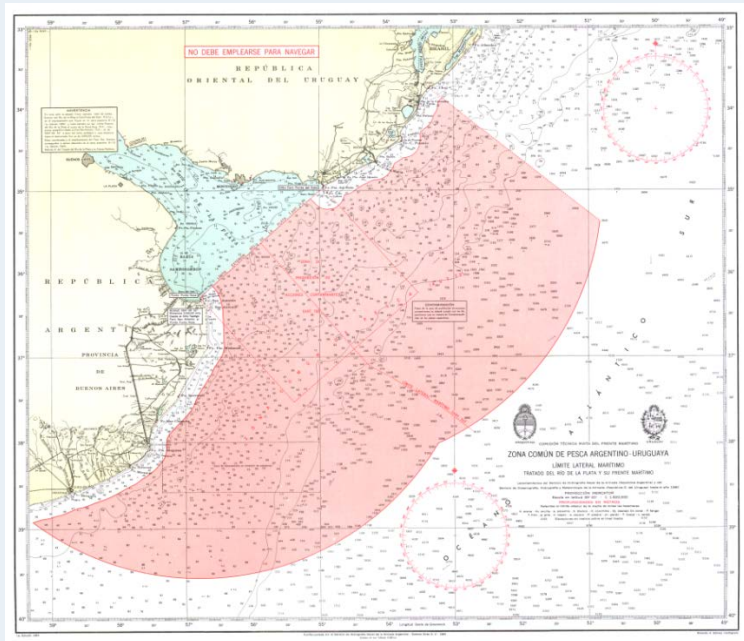


# COMISIÓN TÉCNICA MIXTA DEL FRENTE MARÍTIMO



2018-2021

## PROGRAMA DE MONITOREO DE LA CONTAMINACIÓN EN LA ZONA COMÚN DE PESCA

La Comisión Técnica Mixta del Frente Marítimo definió el programa de Monitoreo de la Contaminación en la Zona Común de Pesca a implementarse entre los años 2018 y 2021. Contará con el apoyo de los buques de investigación de INIDEP y DINARA, tomándose muestras en estaciones predeterminadas y de corresponder, en estaciones de oportunidad que se definirán especialmente para cada campaña.



# COMISIÓN TÉCNICA MIXTA DEL FRENTE MARÍTIMO

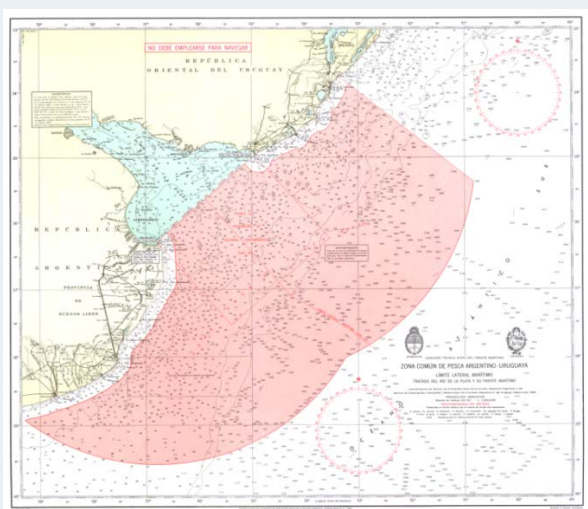
## PROGRAMA DE MONITOREO DE LA CONTAMINACIÓN EN LA ZONA COMÚN DE PESCA

### A. Antecedentes

El Tratado del Río de la Plata y su Frente Marítimo otorgó como cometido, a la Comisión Técnica Mixta del Frente Marítimo (CTMFM), la realización de estudios y la adopción y coordinación de planes y medidas relativas a la conservación, preservación y racional explotación de los recursos vivos y a la protección del medio marino en la Zona Común de Pesca.

Entre las funciones de la CTMFM el Tratado menciona la de "...promover la realización conjunta de estudios e investigaciones de carácter científico, particularmente dentro de la zona de interés común, con especial referencia a la evaluación, conservación y preservación de los recursos vivos y su racional explotación y a la prevención y eliminación de la contaminación y otros efectos nocivos que puedan derivar del uso, exploración y explotación del medio marino" (Art. 82, literal b).

En su Artículo 47, el Tratado define a la contaminación como la introducción directa o indirecta, por el hombre, en el medio acuático, de sustancias o energía de las que resulten efectos nocivos. A su vez, el Art. 78 establece la delimitación de una zona de prohibición de acciones contaminantes tales como el vertimiento de hidrocarburos provenientes del lavado de tanques, achique de sentinas y de lastre y, en general, cualquier otra acción capaz de tener efectos contaminantes.



**Figura 1.** Carta elaborada por el Servicio de Hidrografía Naval de la Armada (República Argentina) y el Servicio de Oceanografía, Hidrografía y Meteorología de la Armada (República Oriental del Uruguay) en base a levantamientos realizados hasta el año 1980.

## **El proyecto “Protección ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo: prevención y control de la contaminación y restauración de hábitats”**

En 1999 fue aprobado por el Fondo para el Medio Ambiente Mundial (FMAM, GEF), el Proyecto denominado “Protección ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo: prevención y control de la contaminación y restauración de hábitats”. Este proyecto, conocido como FREPLATA, fue ejecutado por un Consorcio formado por la CTMFM y la Comisión Administradora del Río de la Plata (CARP) y finalizó en 2008. Este proyecto se continuó con FREPLATA II, “Reducción y Prevención de la contaminación de origen terrestre en el Río de la Plata y su Frente Marítimo mediante la implementación del Programa de Acción Estratégico de FREPLATA”, ejecutado entre 2009 y 2014. Como parte de FREPLATA II, en septiembre de 2014, se presentó el documento “Estrategia para la Implementación del Monitoreo Binacional del Río de la Plata y su Frente Marítimo”.

En la reunión Plenaria de la CTMFM N° 347, de mayo de 2016, se acordó sobre la conveniencia de retomar las actividades para el desarrollo de un programa conjunto de monitoreo del Río de la Plata y su Frente Marítimo.

### **B. Actividades 2018-2021**

En abril 2017, la CTMFM realizó una reunión de carácter informal, cuyo objetivo fue efectuar una revisión de las actividades recientes de la Subcomisión de Asuntos Ambientales e intercambiar ideas sobre futuras vías de acción para continuar cumpliendo las funciones sobre preservación del ambiente marino delegadas en esta Comisión por el Tratado del Río de la Plata y su Frente Marítimo e implementar, en la medida de lo posible, las recomendaciones de FREPLATA II. Asistieron a la misma los Señores Presidentes de Delegación, Delegados y Asesores de ambos países y los Secretarios (Técnico y Administrativo) de la Comisión.

Se formularon consideraciones sobre el texto del Tratado en relación con la temática de la reunión, en especial centradas en lo establecido por los artículos 47, 78 y 82. En esta reunión se hizo mención de las actividades del Proyecto FREPLATA en sus etapas I y II, con especial referencia al documento “Estrategia para la Implementación del Programa Binacional de Monitoreo del Río de la Plata y su Frente Marítimo”. Este Programa preveía una etapa que incluía campañas periódicas para el monitoreo de la calidad del agua del río.

#### **B1.Actividades acordadas**

Si bien se entendió que la perspectiva óptima sería el desarrollo de campañas conjuntas estacionales, como la desarrollada en el verano de 2014 por el BIP Oca-Balda.



**Figura 3.** BIP Oca-Balda, Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP), Argentina

Se consideró importante explorar la posibilidad de que en toda campaña de investigación conjunta a realizarse en el ámbito de la ZCPAU se realice una toma sistemática de información como actividad ambiental básica (*core environmental activity*) y que incluya toma de muestras para el análisis de contaminantes.

Si bien Carsen y colaboradores estiman que el cuerpo principal del Río de la Plata y su Frente Marítimo no presentan problemas de contaminación severos<sup>1</sup>, la toma de información sistemática tiene como objetivo servir de monitoreo permanente a la vez que contribuye a establecer una línea de base sobre la que evaluar posibles cambios en el ambiente marino debido al vertido de contaminantes.

En base a lo anterior y teniendo en cuenta que todas las campañas conjuntas incluyen desde hace años mediciones y tomas de muestras para caracterización del ambiente como apoyo a la investigación pesquera, se definió que en cada campaña se agregue la toma de muestras de sedimentos para realizar determinados análisis. En las campañas globales de costa y de altura de primavera que se cumplen todos los años, la toma de muestras se realizará en determinadas estaciones, mientras que en otras campañas, las estaciones se determinarán al realizar el plan de campaña.

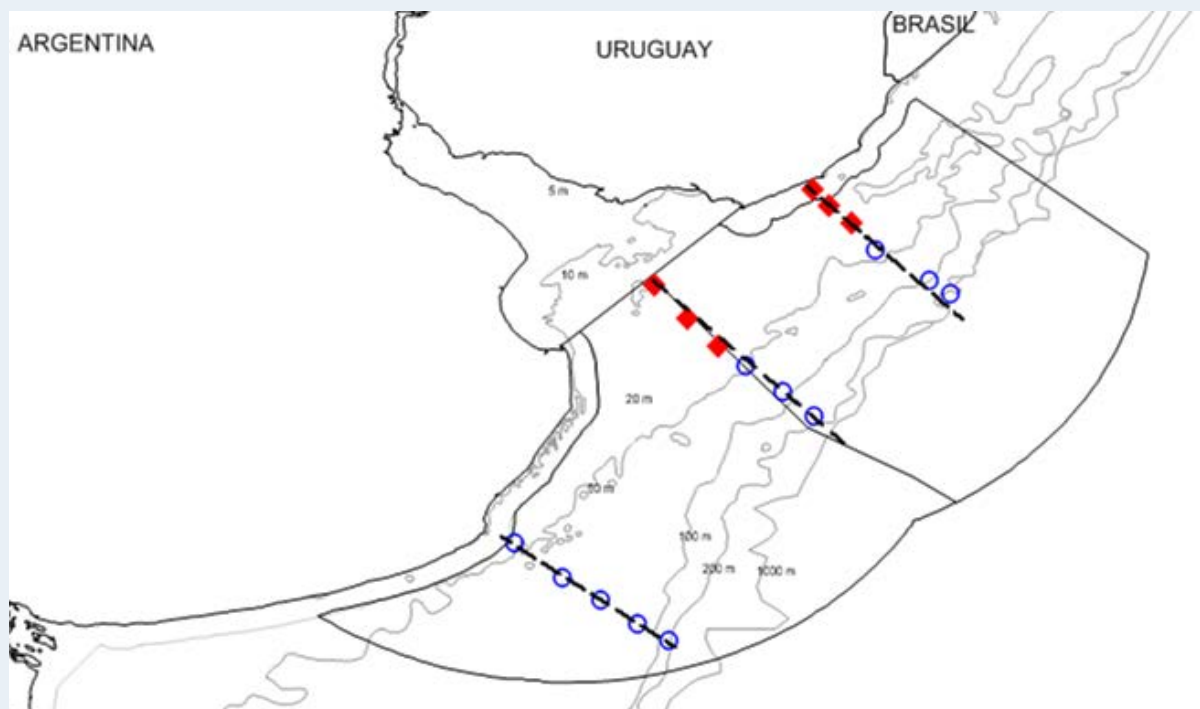


Figura 2. Posición de las estaciones ambientales.

## B2. Actividades en curso

El Grupo de Trabajo sobre Asuntos Ambientales de la CTMFM se reunió en varias oportunidades en 2017 y 2018. Se avanzó en acordar parámetros ambientales a relevar en las campañas conjuntas y de impacto en las pesquerías, actividades que en general se vienen realizando de largo tiempo atrás, así como una lista de contaminantes a analizar.

<sup>1</sup> Carsen Andrés *et al.*, Contaminación de aguas, sedimentos y biota, FREPLATA Mayo 2004

**Tabla 1.** Lista inicial de contaminantes a analizar y matriz.

Variable	Sedimento
Cobre	X
Cromo (III y IV)	X
Cadmio	X
Plomo	X
Mercurio	X
Hidrocarburos (Totales y Alifáticos)	X
Atrazina	X
DDT, DDD y DDE	X
Glifosato	X
Dieldrin	X
Endosulfan	X
Mirex	X
PCBs (homólogos)	X

La CTMFM, como apoyo necesario para esta actividad, financió la asistencia de 4 técnicos por país (supervisores y personal de campo), a un curso de capacitación para la toma de muestras, el mantenimiento de la cadena de custodia y la aplicación de los protocolos correspondientes. El curso fue brindado por el Servicio de Hidrografía Naval de Argentina (SHN), que aportó docentes especializados, instalaciones y material bibliográfico.<sup>2</sup>

En las campañas serán de aplicación los protocolos sobre “Toma de Muestras de Agua” y “Toma y Conservación de Muestras de Sedimentos”. Deberá tenerse en cuenta, además, en lo que aplique y corresponda, los protocolos incluidos como anexos en la publicación de la CTMFM “Taller de Optimización de la actividad de campañas de investigación científica desarrolladas en el ámbito de la CTMFM”.<sup>3</sup>

En cada campaña conjunta en la ZCP, de los buques de investigación del Instituto Nacional de Desarrollo Pesquero (INIDEP), de la República Argentina y de la Dirección Nacional de Recursos Acuáticos de Uruguay (DINARA) se tomarán muestras en los sitios acordados o muestras “de oportunidad” en otras ubicaciones.

<sup>2</sup> Servicio de Hidrografía Naval de Argentina, “Toma y Conservación de Muestras de Agua” y “Toma y Conservación de Muestras de Sedimentos”

<sup>3</sup> [www.ctmfm.org/publicaciones-ocasionales/](http://www.ctmfm.org/publicaciones-ocasionales/)



**Figura 4.** B/I Aldebarán, Dirección Nacional de Recursos Acuáticos (DINARA), Uruguay.

La primera colecta de muestras se realizó en la campaña conjunta (B/I Aldebarán) “Campaña integral de los recursos demersales de altura en la Zona Común de Pesca. Octubre 2018”, habiéndose extraído ocho muestras de sedimentos.

**SERVICIO DE HIDROGRAFIA NAVAL  
DEPARTAMENTO OCEANOGRAFIA  
LABORATORIO DE QUIMICA MARINA**



**TOMA Y CONSERVACION DE MUESTRAS DE AGUA**

# **TOMA Y CONSERVACION DE MUESTRAS DE AGUA**

## **1. OBJETIVO**

Este documento describe el procedimiento empleado por el Laboratorio Química Marina y Contaminación del Servicio de Hidrografía Naval (SHN) para la toma de muestras de aguas de río, para el posterior análisis de parámetros de calidad a ser medidos en campo y/o en el laboratorio.

### **1.1 Alcances**

En este documento se abordará la toma, almacenaje, preservación y transporte de las muestras de agua teniendo en cuenta la determinación a ser realizada, de tal manera de evitar alteraciones en la muestra.

## **2. FUNDAMENTO DEL METODO**

La toma de muestra de aguas superficiales es una operación delicada, que debe llevarse a cabo con el mayor cuidado, dado que condiciona los resultados analíticos y su interpretación. De una manera general, la muestra debe ser homogénea y representativa y no modificar las características físico-químicas o biológicas del agua (gases disueltos, materiales en suspensión, etc.).

Los tipos de envases a utilizar dependen del tipo de análisis a ser realizado, como así también, dichos envases requieren, en ciertos casos, un tratamiento previo de limpieza, esterilización, etc. Otro aspecto a tener en cuenta es en función de los equipos o aparatos por utilizar para realizar la operación de toma de muestra, los cuales serán en función de las condiciones físicas del lugar de muestreo y de los parámetros a analizar.

Por otra parte, el tipo de muestra depende del programa de muestreo establecido y de la finalidad de este. Por ello, es que pueden tomarse muestras simples, compuestas, integradas, etc.

Existen diversas normativas para realizar correctamente la operación de toma de muestra, teniendo en cuenta todos los aspectos anteriores.



### 3. INTERFERENCIAS

Se debe tener en cuenta que, para cada determinación a ser realizada en el laboratorio, hay necesidades diferentes en cuanto al material que puede utilizarse para la toma de muestra, el almacenado y la forma de preservación. Es en cada una de estas etapas que la muestra puede sufrir diferentes modificaciones, ya sea un aumento del analito de interés por transferencia desde los materiales con los cuales entra en contacto la muestra, por disminución del analito por adsorción en los materiales con los cuales entra en contacto o por degradación de este por la actividad bacteriana propia del río.

### 4. SEGURIDAD

Antes de realizar un muestreo de calidad del agua (sea cual sea el tipo de efluente), las personas que participarán en el mismo deberán estar enteradas de los requisitos apropiados relacionados con su salud y seguridad. Debido a que muchas veces, la colección de muestras se realiza en descargas de efluentes o lejos de atención médica inmediata, por ello, es importante tomar en cuenta las siguientes recomendaciones:

- ✓ Recibir entrenamiento de seguridad personal en un nivel apropiado para los tipos de químicos que se pueden encontrar o manejar en campo (Es recomendable portar las fichas de seguridad de cada reactivo que se lleve al muestreo).
- ✓ Es recomendable que las personas encargadas del monitoreo cuenten con los conocimientos básicos de primeros auxilios, y sepan cómo responder ante cualquier emergencia.
- ✓ Nunca salir solo al campo.
- ✓ Determinar la ubicación del hospital, clínica o médico más cercano.
- ✓ Notificar a otras personas de su itinerario y ubicaciones.
- ✓ Llevar identificación y un teléfono para comunicarse, si el área de monitoreo lo permite.

- ✓ Cuando se manejen preservantes como ácidos, siempre se deben usar lentes de seguridad, máscara contra gases y guantes no contaminados.
- ✓ El uso de guantes es prioritario durante todo el muestreo, en especial si las muestras a coleccionar son de aguas residuales, aguas residuales tratadas, o fuentes que muestren algún tipo de contaminación.
- ✓ Si se trabaja a bordo de una embarcación se deben respetar las normas de seguridad para trabajos abordo de la misma siguiendo las indicaciones del personal a cargo para tal fin.

## **5. INSTRUMENTAL Y MATERIALES**

### **5.1 Envases**

Exceptuando el material específico que pueda utilizarse para determinaciones especiales, los recipientes en que se recogen las muestras deberán ser de vidrio borosilicatado o material plástico (polietileno) y tendrán que cumplir los siguientes requisitos:

- a) No desprender materia orgánica, elementos alcalinos, boro, sílice u otros que puedan contaminar la muestra recogida.
- b) La adsorción ejercida por sus paredes debe ser mínima sobre cualquiera de los componentes presentes en la muestra de agua.
- c) El material constituyente del recipiente no debe reaccionar con los componentes de la muestra.
- d) Se deberán poder cerrar y sellar herméticamente.

Los envases de polietileno no deben utilizarse para el análisis de gases disueltos, debido a su permeabilidad, ni compuestos orgánicos y algunos elementos minerales (*por ejemplo, fósforo*) dada su capacidad de adsorber dichos compuestos.

Los envases de vidrio no deben utilizarse para la toma de muestras en la cual se determinen elementos alcalinos, fluoruros, boro, sílice o bien se vaya a medir la radiactividad.

Al momento de la toma de muestra, los recipientes colectores deben ser enjuagados varias veces con el agua a analizar y después llenados completamente sin dejar cámara de aire. En la Tabla I se indican los tipos de envases y la conservación recomendada para el análisis de los distintos parámetros.

Tabla 1. Envases recomendados para la colección de muestras según el parámetro a determinar.

Parámetro	Recipiente recomendado
Alcalinidad total	Polietileno
Calcio	Polietileno
Cianuros	Polietileno o Vidrio
Cloruro	Polietileno
Conductividad	In situ
DBO	Vidrio
DQO	Polietileno
Dureza total	Polietileno
Fósforo como ortofosfato	Polietileno
Fósforo total	Polietileno
Hidrocarburos totales	Polietileno
Magnesio	Polietileno
Material en suspensión	Polietileno
Metales	Polietileno
Nitrógeno amoniacal	Polietileno
Nitrógeno como nitrato	Polietileno
Nitrógeno como nitrito	Polietileno
Nitrógeno total	Polietileno
Oxígeno disuelto	In situ
pH	In situ
Plaguicidas y PCB's	Vidrio
Sulfato	Polietileno
Temperatura	In situ
Turbidez	In situ

## 5.2 Instrumental

### 5.2.1 Equipamiento a utilizar para muestreo

La muestra puede tomarse por alguno de los siguientes métodos:

1. **Método Directo:** utilizando el recipiente que se va a enviar al laboratorio o que se utilice para las determinaciones "in situ". Este procedimiento está recomendado en grifos de redes de distribución, fuentes, canales de riego, arroyos de poca profundidad, pozos

dotados de bombas de extracción y casos similares. En estos casos, es recomendable dejar fluir el agua durante cierto tiempo para conseguir que la muestra sea verdaderamente representativa (Figura 1).



Figura 1. Muestreo directo.

2. **Equipos de toma de muestra.** Estos equipos se utilizan en ríos, embalses, pozos sin bomba, grandes depósitos de almacenamiento, etc. En estos casos es preciso considerar diversos factores, tales como la profundidad, flujo de corriente, distancia a la orilla, etc. Es recomendable obtener muestras integradas, de no ser posible, se deberán obtener muestras simples en los lugares más apropiados de la masa de agua (*centro, orillas, a profundidades distintas, etc.*). Asimismo, dependiendo de las necesidades, se tomarán muestras compuestas (*por ejemplo, en el estudio de vertidos industriales, urbanos, etc.*).
  - a) El muestreador tipo **Van Dorn** (Figura 2) está diseñado para extraer muestras a una profundidad de 2 o más metros, está construido regularmente de cloruro de polivinilo o de material plástico acrílico, se utiliza en muestreos de tipo general y para detección de trazas de metales.

Poseen para estos casos, juntas herméticas especiales de neopreno y siliconas, las juntas de los extremos son de goma moldeada o plástico rígido torneado, cuenta con válvula de drenaje para la remoción de la muestra. Y la configuración horizontal, es la apropiada para cuando las muestras se extraen del fondo o se desea conocer la composición de un nivel específico (Ejemplo: termoclinas en lagos). Los volúmenes que se manejan varían entre 2 a 16 litros.

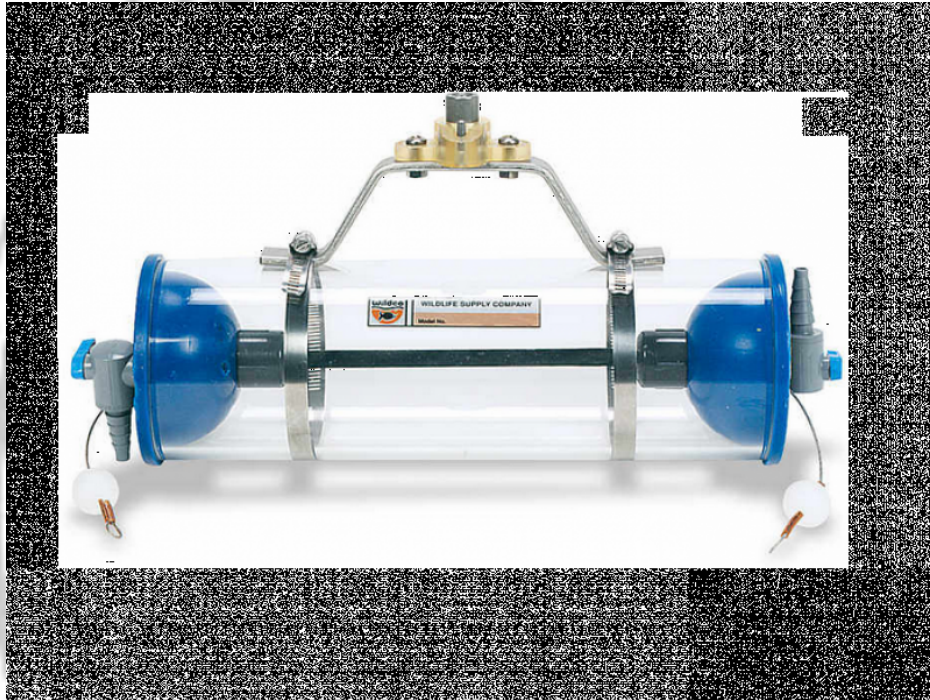


Figura 2. Botella Van Dorn.

- b) El muestreador tipo **Kemmerer** (Figura 3) es uno de los más antiguos extractores verticales accionados por mensajero, generalmente se utiliza en cuerpos de agua con profundidades superiores a 1 metro. Pueden estar contruidos en bronce o cloruro de polivinilo o acrílico, según el parámetro a muestrear. Los sellos y obturadores son de goma. El volumen que contienen suele variar entre los 0,5 a 8 litros.



Figura 3. Muestreador Kemmerer.

- c) El muestreador tipo *Niskin* (Figura 4) permite la toma de muestras de agua a una profundidad específica, su sistema permite que a medida que la misma va descendiendo, el agua entre y salga libremente hasta que, al alcanzar la profundidad deseada, se cierra el sistema. Generalmente constan de un cuerpo hecho en PVC con el interior libre de partes metálicas, la capacidad de estas varía desde 1,7 hasta 12 litros. En grandes profundidades, puede realizarse un perfil de la columna de agua utilizando una roseta oceanográfica en la cual se podrán colocar hasta 24 botellas tipo Niskin (Figura 5).



Figura 4. Muestreador Niskin.

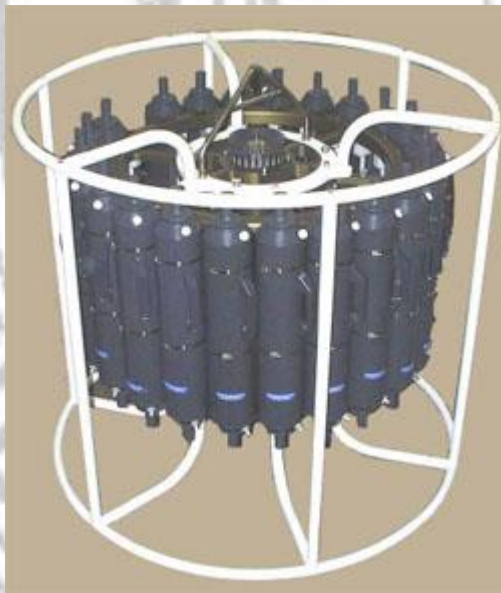


Figura 5. Roseta oceanográfica con botellas Niskin.

3. **Muestreo mediante bombas.** Existen tres tipos de bombas:

- ✦ Diafragma.
- ✦ Peristálticas.
- ✦ Rotativas.

Requieren energía y su uso en campo es limitado.

No se recomienda el uso de bombas peristálticas (Figura 6) para el muestreo de clorofila. Todas las bombas deben poseer una constitución interna tal que no contaminen la muestra de agua que extraen, esto vale también para el sistema de mangueras y conexiones de entrada y salida del sistema.



Figura 6. Muestreador automático con bomba peristáltica.

### 5.2.2 Procedimiento general de limpieza de material

Generalmente se utilizarán botellas nuevas para disminuir el uso de detergentes y solventes para el lavado de botellas a reutilizar. Si no existe la posibilidad de utilizar recipientes nuevos, el procedimiento de limpieza de los envases será el indicado en la Tabla 2:



Tabla 2. Métodos de limpieza de material para distintos parámetros.

<b>Parámetro</b>	<b>Método de limpieza</b>
Demanda bioquímica de oxígeno	Enjuague con agua destilada
Demanda química de oxígeno	Detergente Muflado a 400 °C
Iones Mayoritarios (Alcalinidad total, Cloruros, Material en suspensión, Turbidez, Calcio, Magnesio, Dureza total, Sulfatos)	Enjuague con agua
Nutrientes (Amonio, Nitratos, Nitritos, Ortofosfato, Fosforo y Nitrógeno total)	HCl 1+1 en caliente
Metales pesados	HNO <sub>3</sub> 10%
Compuestos orgánicos (Plaguicidas clorados, Bifenilos Policlorados, PAHs, Hidrocarburos Totales)	Sulfoclean® Hexano Acetona
Cianuros totales	Enjuague con agua destilada
Fitoplancton	Enjuague con agua destilada
Clorofila	Enjuague con agua destilada
Bacteriología	Detergente Esterilización en autoclave

Los equipos de muestreo se enjuagarán con agua corriente y luego con destilada y previo a la toma de muestra se enjuagarán con el agua del punto de muestreo.

## **6. REACTIVOS**

### **6.1 Agua ultrapura**

Agua ultrapura de 0,055 µS/cm.

### **6.2 Hidróxido de sodio**

Calidad pro-analítica.

### 6.3 Ácido sulfúrico

Calidad pro-análisis.

### 6.4 Ácido nítrico

Libre de metales.

### 6.5 Hexano

Calidad cromatográfica.

## 7. PROCEDIMIENTO

### 7.1 Rotulado de las muestras

Las botellas deberán ser rotuladas para su identificación previa a la campaña, el rótulo deberá indicar (Figura 7):

<b>Institución:.....</b>	
<b>Convenio.....</b>	
<b>Campaña:</b>	<b>Fecha de muestreo:</b>
<b>Estación de muestreo:</b>	
<b>Tipo de Análisis:</b>	
<b>Preservación:</b>	

Figura 7. Rótulo de identificación recomendado.

### 7.2 Toma de muestra y almacenamiento

#### 7.2.1 Lugar de muestreo

La toma de muestra se debe realizar desde la proa del barco en condiciones de mínima velocidad de arranque.

### 7.2.2 Toma de muestra para análisis en el laboratorio

La forma de toma de muestra será dependiente del método de muestreo más adecuado y según el equipamiento disponible:

- a) **Método Directo:** El recipiente donde se colectará la muestra deberá ser previamente enjuagado con el agua de dicho punto al menos 3 (tres) veces. Para la determinación alcalinidad total, parámetros microbiológicos y demanda de oxígeno deberá sumergirse los recipientes de forma tal que no se produzcan burbujas en la colecta de la muestra. Una vez llenas, se adicionan los reactivos correspondientes para conservación (según se requiera), se cierran las botellas y se guardan en las conservadoras.

En el caso de muestreo con balde previo a tomar la muestra para los parámetros físico-químicos se debe enjuagar con agua de la zona de muestreo, las muestras para el análisis de metales pesados el balde se debe lavar con ácido nítrico al 10% libre de metales mientras que para los compuestos orgánicos se debe lavar el balde con hexano (calidad cromatografía), continuando con la colecta según el procedimiento citado en el párrafo anterior. Utilizando cada balde únicamente para la recolección de ese parámetro en particular.

- b) **Equipos de toma de muestra:** Para la recolección de muestras de agua con cualquier sistema de muestreo deberán tenerse en cuenta las recomendaciones básicas de acuerdo con los distintos parámetros a analizar. Por ejemplo, para el muestreo de compuestos orgánicos el equipo debe ser previamente enjuagado con hexano (calidad cromatografía) mientras que para el análisis de metales pesados la limpieza previa será con ácido nítrico al 10% libre de metales y agua destilada en ambos casos.

Recolección mediante el uso de botellas del tipo Niskin, Van Dorn o Kemmerer: el cable oceanográfico para la sujeción deberá estar recubierto por Politetrafluoroetileno (teflón) con el fin de evitar la contaminación de la muestra.

Recolección mediante el uso de sistemas de bombeo: deberán utilizarse mangueras de silicona para evitar cualquier tipo de contaminación debiéndose asegurar un flujo

continuo a través de esta. El sistema de bombeo y los recipientes colectores de muestra deberán enjuagarse previamente con agua del sitio de muestreo. El tiempo de enjuague varía según varios factores como: el caudal de la bomba, la altura al pelo de agua, y la profundidad a la cual se quiere realizar el muestreo. Para la determinación de la demanda de oxígeno y los diversos parámetros microbiológicos deberán evitarse burbujas de aire ya que las mismas pueden quedar alojadas en los envases de muestreo.

### 7.3 Conservación de la muestra

Las muestras obtenidas deben tratarse en el campo con el agregado del reactivo correspondiente según el parámetro a determinar y estibado en conservadoras refrigeradas. En la Tabla 3 se indican los agentes de preservación recomendados para cada determinación y el tiempo máximo que debe transcurrir desde la toma de muestra hasta que se realice el análisis.

Tabla 3. Preservación y tiempo máximo de almacenamiento recomendados para diversas determinaciones de laboratorio.

Parámetro	Conservación	Tiempo máximo de almacenamiento
Alcalinidad total	Enfriar a 4°C	24 horas
Calcio	Enfriar a 4°C	30 días
Cianuros	pH $\geq$ 12 (NaOH)	7 días
Cloruro	Enfriar a 4°C	30 días
Conductividad	-	In situ
DBO	Enfriar a 4°C	12 horas
DQO	2 mL/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c) Enfriar a 4°C	30 días
Dureza total	Enfriar a 4°C	30 días
Fósforo como ortofosfato	Filtrar Congelar -10°C	15 días
Fósforo total	Filtrar Congelar -10°C	15 días
Hidrocarburos totales	Enfriar a 4°C	15 días
Magnesio	Enfriar a 4°C	7 días
Material en suspensión	Enfriar a 4°C	48 horas
Metales	pH<2 (HNO <sub>3</sub> (c), libre de metales)	3 meses
Nitrógeno amoniacal	Filtrar Congelar -10°C	15 días
Nitrógeno como nitrato	Filtrar	15 días

	Congelar -10°C	
Nitrógeno como nitrito	Filtrar Congelar -10°C	15 días
Nitrógeno total	Filtrar Congelar -10°C	15 días
Oxígeno disuelto	-	In situ
pH	-	In situ
Plaguicidas y PCB's (extracto)	Enfriar a 4°C	7 días
Sulfato	Enfriar a 4°C	30 días
Temperatura	-	In situ
Turbidez	-	In situ

#### 7.4 Transporte de la muestra

Para el transporte de muestras se deberá adjuntar la hoja de cadena de custodia como documentación respaldatoria, para verificar la forma en que fue transportada al laboratorio y certificar que durante este proceso la muestra no haya sufrido modificación.

A continuación, se adjunta una planilla modelo de cadena de custodia utilizada por el Servicio de Hidrografía Naval.

	<b>MUESTREO DE AGUA Y/O SEDIMENTOS</b>											<b>PLANILLA Nº</b>
	<b>PROYECTO:</b>					<b>CAMPAÑA:</b>						
	<b>CADENA DE CUSTODIA DE MUESTRAS</b>											

CODIGO DE EST.	CODIGO DE MUESTRA	TOMA DE MUESTRA		POSICIÓN GEOGRAFICA			TIPO DE MUESTRA	PARAMETROS DE CAMPO					MODO DE PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA <small>(acidific., extrac. en campo, etc.)</small>
		HORA	FECHA	REFERENCIAS	COORDENADAS			T °C	pH u. de pH	OD mg/l	COND. µS/cm	Disco Secchi (m)	
				VISUALES	LATITUD	LONGITUD							

**TIPO DE MUESTRA = A: Agua, S: Sed., O: Otro (Se indica expresamente).**

**OBSERVACIONES:**

**RESPONSABLE MUESTREO - NOMBRE Y APELLIDO:** \_\_\_\_\_ **FIRMA:** \_\_\_\_\_

ENTREGA					RECIBE					ACEPT.	TRASLADO DE LA MUESTRA	
FECHA	HORA	ORG.	IDENTIF.	FIRMA	FECHA	HORA	IDENTIF.	ORG.	FIRMA	SI/NO	Tipo Transp.	DESTINO

## **8. CONTROL DE CALIDAD**

Los controles de calidad se realizarán en cada campaña cada aproximadamente 10 muestras.

### **8.1 Muestra duplicado**

Se procederá a realizar la toma de muestra de una misma estación (dos veces), tanto para el análisis de laboratorio como para los análisis in situ, para luego procesar por duplicado la muestra y corroborar que el muestreo es representativo.

### **8.2 Muestra blanco de campo**

Junto con el duplicado se debe realizar un blanco de campo, tomando muestra del agua ultrapura utilizada arriba de la embarcación. Este procedimiento permite verificar que no exista contaminación durante el muestreo.



## 9. REFERENCIAS

*Standard operating procedures for water sampling – methods and analysis. “Surface water sampling methods and analysis”. Department of Water, Government of Western Australia, January 2009.*

*USEPA 841-R-003. “National Coastal Condition Assessment. Field Operations Manual” Washington, DC, April 23, 2010.*





**SERVICIO DE HIDROGRAFIA NAVAL  
DEPARTAMENTO OCEANOGRAFIA  
LABORATORIO DE QUIMICA MARINA**

**TOMA Y CONSERVACION DE MUESTRAS DE SEDIMENTO**



# TOMA Y CONSERVACION DE MUESTRAS DE SEDIMENTO

## 1. OBJETIVO

Este documento describe el procedimiento empleado por el Laboratorio de Química Marina y Contaminación del Servicio de Hidrografía Naval (SHN) para la toma de muestras de sedimento de río, para el posterior análisis de contaminación en el laboratorio.

### 1.1 Alcances

En este documento se abordará la toma, almacenaje, preservación y transporte de las muestras de sedimentos teniendo en cuenta la determinación a ser realizada, de tal manera de evitar modificaciones en la muestra.

## 2. FUNDAMENTO DEL METODO

Se entiende por sedimento al material suspendido que se encuentra en la columna de agua, y al depositado en el lecho de los ríos, estuarios y cuerpos lacustres. Estos juegan un importante rol en el mantenimiento de la calidad del agua, debido a la capacidad asimilativa de los mismos para ligar, inmovilizando en ocasiones en forma casi permanente a metales pesados, herbicidas y plaguicidas.

Cuando se alteran ciertas condiciones fisicoquímicas, provocadas por efectos mecánicos (ejemplo: dragado/construcción de puentes, canalizaciones) o se generan procesos biológicos en el fondo de los cuerpos hídricos, suelen liberarse compuestos tóxicos y otros convencionales, tanto desde los sólidos suspendidos como desde el sedimento en el fondo del cuerpo de agua. Las concentraciones de los diferentes elementos contaminantes vertidos al río quedan registradas históricamente en el sedimento al que llegan.

Por lo citado anteriormente, es que la toma de muestra de sedimentos superficiales es una operación delicada, que debe llevarse a cabo con el mayor cuidado, dado que condiciona los resultados analíticos y su interpretación. De una manera general, la muestra debe ser homogénea y representativa y no modificar las características físico-químicas o biológicas del sedimento.

Las características de los diferentes envases a utilizar dependen del tipo de análisis a ser realizado, como así también, en ciertos casos, el tratamiento previo de limpieza, esterilización, etc.

### 3. INTERFERENCIAS

Se debe tener en cuenta que, para cada determinación a ser realizada en el laboratorio, hay necesidades diferentes en cuanto al material que puede utilizarse para la toma de muestra, el almacenado y la forma de preservación. Es en cada una de estas etapas que la muestra puede sufrir diferentes modificaciones, ya sea un aumento del analito de interés por transferencia desde los materiales con los cuales entra en contacto la muestra, la disminución por adsorción de los materiales en contacto o degradación por la actividad bacteriana propia del río.

### 4. SEGURIDAD

Antes de realizar un muestreo para determinar la calidad del sedimento, las personas que participarán en el mismo deberán estar enteradas de los requisitos apropiados relacionados con su salud y seguridad. Debido a que muchas veces, la colección de muestras se realiza en descargas de efluentes o lejos de atención médica inmediata, por ello, es importante tomar en cuenta las siguientes recomendaciones:

- ✓ Recibir entrenamiento de seguridad personal en un nivel apropiado para los tipos de químicos que se pueden encontrar o manejar en campo (Es recomendable portar las fichas de seguridad de cada reactivo que se lleve al muestreo).
- ✓ Es recomendable que las personas encargadas del monitoreo cuenten con los conocimientos básicos de primeros auxilios, y sepan cómo responder ante cualquier emergencia.
- ✓ Nunca salir solo al campo.
- ✓ Determinar la ubicación del hospital, clínica o médico más cercano.
- ✓ Notificar a otras personas de su itinerario y ubicaciones.
- ✓ Llevar identificación y un teléfono para comunicarse, si el área de monitoreo lo permite.
- ✓ Utilizar el equipamiento de seguridad adecuado para el uso de dispositivos extractores (casco, guantes de trabajo, etc.).
- ✓ El uso de guantes es prioritario durante todo el muestreo, en especial si las muestras a coleccionar son en sitios de descarga de aguas residuales tratadas o sin tratamiento, o fuentes que muestren algún tipo de contaminación.

- ✓ Si se trabaja a bordo de una embarcación se deben respetar los protocolos de seguridad definido para estas situaciones siguiendo las indicaciones del personal a cargo para tal fin.

## 5. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

### 5.1 Envases

Exceptuando el material específico que pueda utilizarse para determinaciones especiales, los recipientes en los cuales se recogerán las muestras deberán ser de papel aluminio (0,015 mm de espesor) o material plástico inerte (Polietileno), cumpliendo con los siguientes requisitos:

- No desprender materia orgánica, elementos alcalinos, boro, sílice u otros que puedan contaminar la muestra recogida.
- La adsorción ejercida por sus paredes debe ser mínima sobre cualquiera de los componentes presentes en la muestra.
- El material constituyente del recipiente no debe reaccionar con los analitos presentes en la muestra.
- Se deberán poder cerrar y sellar herméticamente.

### 5.2 Instrumental

La elección del extractor dependerá de situaciones particulares del sitio de muestreo las cuales deben ser estudiadas con anterioridad, así como también, de la disponibilidad del equipamiento. El éxito en la toma de muestra dependerá de la correcta elección del tipo de extractor. Los factores determinantes en la selección de los equipos apropiados son entre otros:

- Naturaleza del sedimento a colectar (granulación: arcilla/limo/arena).
- Profundidad de la columna de agua por encima del sedimento.
- Cantidad de sedimento requerido para cumplimentar la totalidad de los análisis a efectuar.
- La magnitud del área del lecho que se desea caracterizar.

- Condiciones hidrológicas reinantes en la zona de muestreo (ejemplo: zona de altas corrientes en ríos vs calmas en cuerpos lacustres).
- Posibilidades de operar desde botes, puentes o por vadeo.
- Disponibilidad de equipos auxiliares para operar los equipos muestreadores de tamaño y peso significativo (aparejos, guinches, manuales o con motor).

### 5.2.1 *Tubos de teflón o de vidrio*

Los **tubos de teflón o vidrio** (Figura 1) se utilizan para la extracción de sedimentos en cursos hídricos de baja profundidad en los que sea factible el vadeo o en aguas más profundas si se dispone de equipos aptos (tipo SCUBA) que los contengan. Opera en depósitos tipo suelo y semiconsolidados.



Figura 1. Tubos de teflón o vidrio.

### 5.2.2 *Sistemas de cierre manual, con cubierta de materiales de vidrio o teflón intercambiables.*

El **sistema de cierre manual** (Figura 2) posee similares aptitudes y uso al enunciado en del caso anterior, excepto que opera mejor en sedimentos bien consolidados. Posee manijas especiales que facilitan la penetración en los substratos ya enunciados en los que opera el equipo.



Figura 2. Sistema de cierre manual.

### 5.2.3 Dragas tipo Petersen o Van Veen

Las dragas tipo *Petersen o Van Veen* (Figura 3) pueden operar en lagos profundos, ríos de caudales altos y/o correntosos y estuarios. Apto para todo tipo de substratos, en especial para extraer limos o sedimentos finos. Es recomendable que la misma sea de acero inoxidable para no transferir analitos a la muestra.



Figura 3. Draga Tipo Van Veen o Petersen.

#### 5.2.4 Dragas tipo Ekman o caja.

Las dragas tipo *Ekman o caja* (Figura 4) son regularmente operadas mediante sistema de poleas o con barras metálicas. Aptas para extraer sedimentos blandos/semiblandos.



Figura 4. Draga tipo Ekman o caja.

#### 5.2.5 Dragas tipo Orange Peel/Smith-Mcintyre

Las dragas tipo *Orange Peel/Smith-Mcintyre* (Figura 5) pueden operar en lagos profundos (1500 m), ríos y estuarios. Apto para todo tipo de substratos.

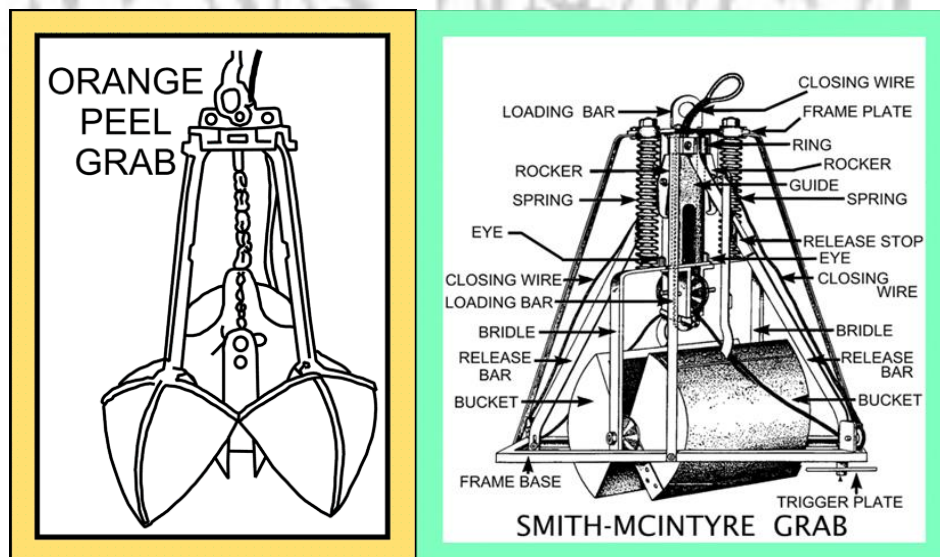


Figura 5. Dragas Orange Peel y Smith-Mcintyre.

### 5.2.6 *Dragas tipo Shipek*

Las dragas del *tipo Shipek* (Figura 6) son utilizadas generalmente para la extracción de sedimentos superficiales en aguas profundas por lo que, operan mediante el uso de mensajeros que se deslizan por el cable hasta el cuerpo del muestreador asegurando el correcto cierre de este. Los materiales y elementos constituyentes del equipo deben ser resistentes.

Este tipo de dragas sirve para todo tipo de sustratos y se recomienda para áreas pedregosas o con restos de vegetación donde se dificulta el cierre del resto de las dragas.



Figura 6. Draga Shipek.

### 5.2.7 *Extractor tipo Snapper*

El **Snapper** (Figura 7) es un extractor de resorte, el cual generalmente puede emplearse en profundidades de hasta 1200 metros. Existen dos tamaños disponibles, la elección de este dependerá de las características físicas del sustrato y las condiciones del área de muestreo; la dimensión varía entre los 28 y los 76 cm. de largo, y el peso entre 1,3 y 27 Kg., respectivamente.





Figura 7. Extractor tipo Snapper.

Este dispositivo de muestreo cuenta con mandíbulas las cuales están constituidas de acero inoxidable y aletas, del mismo material, para evitar la deriva por efecto de las corrientes. El cierre de estas mandíbulas se efectúa por la acción de un fuerte resorte y por su propio peso. El impacto sobre lecho del cuerpo de agua dispara dicho mecanismo y estas se cierran inmediatamente con considerable fuerza, alojando dentro de ellas el sedimento. Este equipo es ideal para recolección de muestras para la determinación del tamaño de partícula y los metales pesados.

#### 5.2.8 Muestreadores tipo CORE

Los muestreadores tipo **CORE** son aptos para la extracción de perfiles ya contienen en su interior cilindros de acrílico o plástico inertes contenidos en una carcasa exterior metálica. De este tipo de muestreadores existen dos clases:

a) *Por efecto gravitatorio (Ejemplo: Phleger)*

Los muestreadores **CORE por efecto gravitatorio** (Figura 8) se usan en lagos y ríos profundos y en sedimentos semiconsolidados.

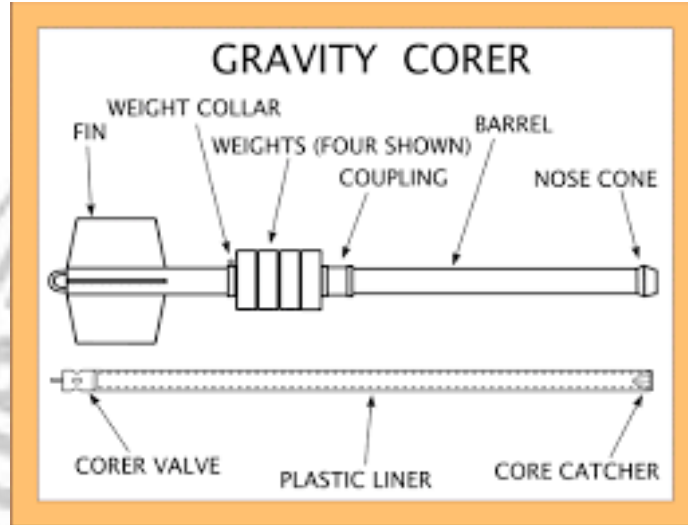


Figura 8. Muestreador de Sedimentos CORE por efecto gravitatorio.

b) *Tipo pistón (Ejemplo: el BMH-53)*

Los muestreadores **CORE tipo pistón** (Figura 9) se usan en profundidades entre 1,2 hasta 1,8 metros si cuenta con barras extensoras. Apto para sedimentos blandos y semiconsolidados.

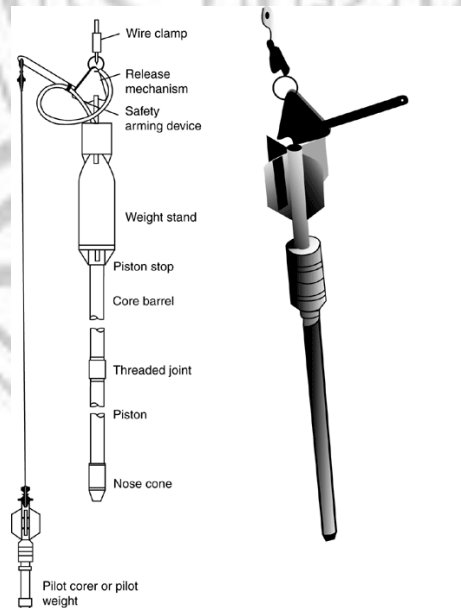


Figura 9. Muestreador de Sedimentos CORE tipo pistón.

## 6. REACTIVOS

### 6.1 Agua ultrapura

Agua ultrapura de 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 6.2 Ácido nítrico

Libre de metales.

### 6.3 Hexano

Calidad cromatográfica.

## 7. PROCEDIMIENTO

### 7.1 Rotulado de las muestras

Los contenedores se rotularán antes de la campaña según lo indicado en la Figura 10:

<b>Institución:.....</b>	
<b>Convenio o Programa de muestreo:.....</b>	
<b>Campaña:</b>	<b>Fecha de muestreo:</b>
<b>Estación:</b>	
<b>Tipo de Análisis:</b>	
<b>Preservación:</b>	

Figura 10. Rótulo modelo para sedimentos superficiales.

### 7.2 Toma de muestra y almacenamiento.

#### 7.2.1 Lugar de muestreo

La toma de muestra se debe realizar idealmente desde la proa del barco con la embarcación completamente detenida.

#### 7.2.2 Toma de muestra para análisis en el laboratorio

Antes de utilizar la draga, limpiarla con agua del sitio de muestreo para eliminar cualquier resto de sedimento de la muestra anterior y posteriormente enjuagar con agua destilada.

El equipo de muestreo se debe tirar abierto de tal forma que logre clavarse en el fondo, luego se deja asentar la muestra dentro del dispositivo y por último se lo levanta. Para la sujeción del mecanismo de muestreo deberá utilizarse un cabo de Nylon trenzado o cable oceanográfico el cual deberá estar recubierto por Politetrafluoroetileno (teflón) con el fin de evitar la contaminación de la muestra.

Una vez izado el muestreador, se deberá colocar la draga sobre un receptáculo apto de acero inoxidable para evaluar si el muestreo fue exitoso o no (Figura 11). En caso de rechazar la muestra, repetir la operación. En cambio, si la colecta es exitosa y la muestra suficiente, una vez en la fuente, se deberá recolectar con una espátula plástica, si se determinarán metales pesados, la cual previamente deberá estar limpia con ácido nítrico al 10% libre de metales pesados o de acero inoxidable limpia con hexano calidad cromatográfica y envuelta en papel de aluminio, si se determinarán compuestos orgánicos.

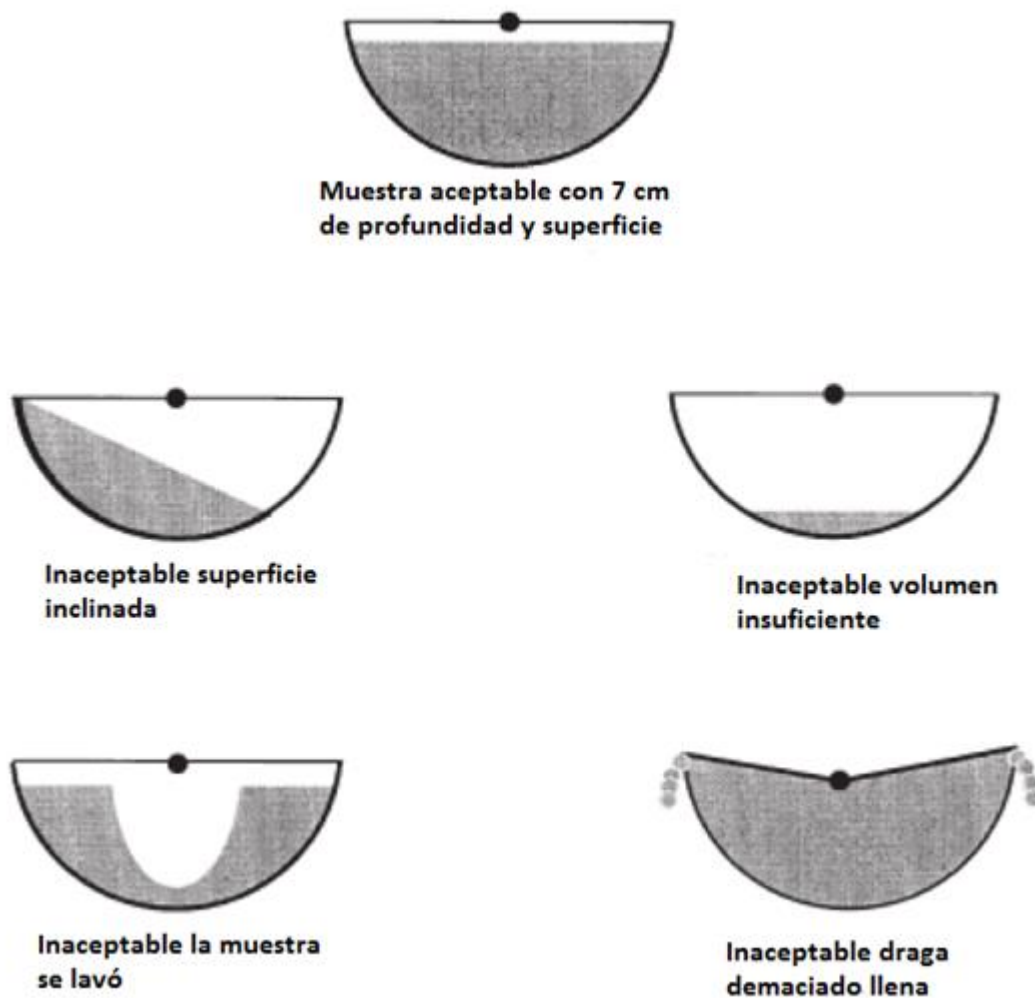


Figura 11. Criterio de validez del muestreo de sedimento superficial.

La recolección de muestras para la determinación de metales pesados se realizará con la espátula utilizada únicamente con este fin, tomando la porción del sedimento que no se encuentre en contacto con las paredes de la draga (centro), mientras que, para la determinación compuestos orgánicos la recolección será con su espátula correspondiente pudiendo coleccionar la fracción restante.

En la Tabla 1 se observan los envases y el tiempo máximo de preservación correspondientes según los parámetros a determinar.

Tabla 1. Recipientes y modo de preservación para las diferentes determinaciones.

<b>Parámetro</b>	<b>Recipiente recomendado</b>	<b>Tiempo máximo de almacenamiento</b>
Hidrocarburos totales	Papel de aluminio y dentro de una bolsa plástica	3 meses
Metales pesados	Frasco o Bolsa plástica	3 meses
Plaguicidas y PCBs	Papel de aluminio y dentro de una bolsa plástica	3 meses

### **7.3 Conservación de la muestra**

Una vez extraídas, rotuladas y guardadas correctamente, las muestras deberán conservarse a -20 °C si el transporte al laboratorio demorase más allá de las 12 horas de extraída la primera muestra. En tal caso, podrán refrigerarse a 4 °C en heladora en conservadoras con refrigerantes.

### **7.4 Transporte de la muestra**

Para el transporte de muestras se deberá adjuntar la hoja de cadena de custodia como documentación respaldatoria, para verificar la forma en que fue transportada al laboratorio y certificar que durante este proceso la muestra no haya sufrido modificación.

A continuación, se adjunta una planilla modelo de cadena de custodia utilizada por el Servicio de Hidrografía Naval.

	<b>MUESTREO DE AGUA Y/O SEDIMENTOS</b>											<b>PLANILLA Nº</b>
	<b>PROYECTO:</b>					<b>CAMPAÑA:</b>						
	<b>CADENA DE CUSTODIA DE MUESTRAS</b>											

**PLANILLA DE CAMPO**

CODIGO DE EST.	CODIGO DE MUESTRA	TOMA DE MUESTRA		POSICIÓN GEOGRAFICA			TIPO DE MUESTRA	PARAMETROS DE CAMPO					MODO DE PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA <small>(acidific., extrac. en campo, etc.)</small>
		HORA	FECHA	REFERENCIAS	COORDENADAS			T °C	pH u. de pH	OD mg/l	COND. µS/cm	Disco Secchi (m)	
				VISUALES	LATITUD	LONGITUD							

**TIPO DE MUESTRA = A: Agua, S: Sed., O: Otro (Se indica expresamente).**

**OBSERVACIONES:**

**RESPONSABLE MUESTREO - NOMBRE Y APELLIDO:** \_\_\_\_\_ **FIRMA:** \_\_\_\_\_

ENTREGA					RECIBE					ACEPT.	TRASLADO DE LA MUESTRA	
FECHA	HORA	ORG.	IDENTIF.	FIRMA	FECHA	HORA	IDENTIF.	ORG.	FIRMA	SI/NO	Tipo Transp.	DESTINO

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

## 8. CONTROL DE CALIDAD

El control de calidad en campaña se realizará cada 10 muestras aproximadamente, realizando una muestra duplicado.

### 8.1 Muestra duplicado

Se procederá a realizar la toma de muestra de una misma estación dos veces para el análisis de laboratorio, realizándose el procesamiento de esta con el fin de corroborar que el muestreo es representativo.





## 9. REFERENCIAS

USEPA 841-R-003. "National Coastal Condition Assessment. Field Operations Manual" Washington, DC, April 23, 2010.

