

**PROTOCOLO PARA MEDICIONES “IN SITU” DE CALIDAD DE AGUAS Y EXTRACCION DE  
MUESTRAS DE AGUAS EN LA DESEMBOCADURA DEL RIO GUALEGUAYCHÚ, EN EL RÍO  
URUGUAY**

Junio, 2011

## 1. OBJETIVO

El presente procedimiento estipula la metodología para realizar las mediciones “in situ” de calidad de aguas y obtener muestras representativas de agua en la desembocadura del Río Gualeguaychú en el Río Uruguay en el marco del monitoreo conjunto de la CARU.

## 2. ALCANCE

Este procedimiento cubre todas las actividades desde la preparación de los recipientes, blanco de muestras, cadena de custodia, mediciones de campo, muestreo, compensación de muestras, alicuotación de las muestras para distintos análisis, preservación, acondicionamiento de muestras/recipientes hasta su entrega al Comité Científico de la CARU y la finalización de la cadena de custodia.

## 3. RESPONSABILIDADES

### 3.3.1.- De la Facultad de Bromatología

Es responsabilidad del personal de la Facultad de Bromatología de Gualeguaychú que actúa mediante convenio con la Secretaría de Ambiente Sustentable de la Provincia de Entre Ríos (SASER), cumplir con el procedimiento completo desde la preparación de los recipientes hasta su entrega al Comité Científico de la CARU y la finalización de la cadena de custodia.

### 3.3.2. - De la Secretaria de Ambiente Sustentable de la Provincia de Entre Ríos

Es responsabilidad del personal de la SASER establecer el itinerario, detallar la estación de muestreo y coordinar localmente los accesos, asegurar los traslados, chequear las condiciones de seguridad y meteorológicas para la realización del muestreo en forma conjunta con Prefectura Naval Argentina, quien facilitara la embarcación y la ecosonda. Además realizará la determinación del perfil y la batimetría en la zona de muestreo.

### 3.3.3.- De la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU)

Es responsabilidad del personal de la CARU proveer la sonda multiparamétrica calibrada, en óptimas condiciones de uso, los estándares de calibración de primer uso y en condiciones adecuadas de conservación y el disco Secchi.

La calibración de pH tendrá una tolerancia de  $\pm 0.5$  unidades de pH y la de conductividad un  $\pm 10\%$ .

El comité científico de CARU podrá acompañar en todo momento al personal de la Facultad de Bromatología y de la SASER en el desarrollo de las actividades planteadas en este procedimiento, verificando que las mismas se ajustan a lo planteado.

Asimismo, es responsabilidad del comité científico de CARU el mantenimiento de las condiciones adecuadas de conservación de las muestras desde su entrega por parte del personal de Facultad de Bromatología-SASER hasta la llegada al laboratorio de análisis que CARU defina.

## 4. MATERIALES Y SEGURIDAD

Se deberá disponer de vestimenta adecuada para el trabajo de campo y para la protección del personal (calzado impermeable antideslizante; botas, guantes de nitrilo), una sonda multi-paramétrica calibrada, para la determinación de cómo mínimo los siguientes parámetros: temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, pH, turbiedad y potencial de óxido-reducción (ORP). La Turbiedad podrá medirse con disco Secchi. Equipo portátil de posicionamiento satelital (GPS), Cámara fotográfica, Recipientes de muestreo de vidrio y polietileno de distintos volúmenes debidamente lavados, etiquetados y acondicionados según el análisis a realizar (Tabla 1). Soluciones ácidas calidad ACS o calidad pesticidas y pipetas para agregar como preservante en los casos necesarios (Tabla 5). Conservadora para el transporte de las muestras. Cuadernillo de campo y biromes para anotaciones. Las actividades de muestreo implican la necesidad de movilidad terrestre y acuática que deberá asegurarse por personal debidamente autorizado. Bolsas de polietileno para colocar las muestras, conservadoras y precintos.

Tabla 1. Procedimientos de limpieza básicos.

<b>Análisis</b>	<b>Contenedor</b>	<b>Procedimiento de limpieza</b>
Parámetros físico químicos estándares aguas (acidez, turbiedad, alcalinidad, pH, iones)	Botella de polietileno	Lavado detergente, enjuague agua de canilla (3 veces), con ácido nítrico (1:1), enjuague con agua destilada (3 veces)
Carbono orgánico total Nitrógeno total	Botella de polietileno	Lavado detergente, enjuague agua de canilla (3 veces), con ácido nítrico (1:1), enjuague con

Amonio, nitratos, nitritos		agua destilada (3 veces)
Fósforo total	Botella de vidrio/polietileno	Lavado detergente, enjuague agua de canilla (3 veces), sulfocrómica, enjuague con agua de canilla (3 veces) y agua destilada (3 veces)
Pesticidas clorados, PCBs, organofosforados	Botella de vidrio caramelo con tapa con membrana de teflón	Lavado detergente, enjuague agua de canilla (3 veces), sulfocrómica o pirolizado 450 °C, enjuague agua deionizada (3 veces), acetona, hexano, secado estufa.
Sustancias fenólicas, herbicidas	Botella de vidrio caramelo con tapa con membrana de teflón	Lavado detergente, enjuague agua de canilla (3 veces), sulfocrómica o pirolizado 450 °C, enjuague agua deionizada (3 veces), acetona, hexano, secado estufa
Metales pesados	Botella de polietileno	Lavado detergente, enjuague agua de canilla (3 veces), con ácido nítrico (1:1), enjuague con agua deionizada ultrapura (3 veces)

## 5. PREPARACIÓN DEL MUESTREO

Todos los detalles del trabajo de campo deben ser planificados con antelación. El plan de trabajo debe revisar los requerimientos para todas las mediciones que se harán y realizar todos los preparativos, tales como:

- Realizar reconocimiento antes del muestreo, anotar condiciones locales (corrientes, marejada, viento); evaluar las fuentes de contaminación (embarcaciones, descargas) (Tabla 2)
- Revisar los datos sobre el ambiente y las estaciones a muestrear (localización, descripción, datos previos). (Tabla 3).
- Comprender las limitaciones físicas y químicas de cada equipo a utilizar a fin de cumplir con los objetivos de calidad de datos requeridos.
- Revisar el plan de seguridad y cerciorarse de poseer el entrenamiento adecuado, especialmente para sitios considerados riesgosos.

Para la preparación de cada campaña se realizará una lista de chequeo para asegurar que todos los equipos y suministros estén ordenados, que las actividades se completarán apropiadamente y que los requerimientos de calidad de datos serán cumplidos.

La lista de chequeo general de la campaña de campo incluye los siguientes ítems:

### Papeles

- Itinerario
- Detalles estaciones de muestreo, mapas

- Lista de muestras/recipientes requeridos en cada estación
- Coordinación local, acceso a zonas restringidas
- Coordinación institucional (arreglos viaje, pasajes, estadía)
- Notificación al Comité Científico
- Información local de las condiciones meteorológicas y factibilidad de la campaña

#### Documentación

- Biromes y marcadores
- Etiquetas para muestras
- Computadora portátil
- Formularios de reporte y de cadena de custodia

#### Muestreo

- Botellas de muestreo, preservantes, etiquetas y lápices
- Conservadoras para transporte de muestras, refrigerantes (ice packs)
- Aparato de filtración (si es necesario para la determinación de fósforo total)
- Equipamiento de muestreo
- Botas de goma, wadders
- Protocolos de procedimiento para muestreo
- Repuestos de todos los ítems (según posibilidades y pertinencia).

#### Medición “in situ”

- Lista de parámetros a medir “in situ”
- Consumibles (agua destilada, buffers de pH, estándares, blancos)
- Otros equipos de medición según necesidad
- Procedimientos de operación estándares y manuales de los equipos
- Repuestos (baterías, membranas, electrolitos)

#### Seguridad

- Kit de primeros auxilios
- Guantes, etc.
- Extinguidor de incendios

#### Transporte

- Espacio en el vehículo para transporte de personal, suministros, equipos y muestras
- Vehículo en condiciones de operar (batería, lubricación refrigerante)
- Combustible para la campaña (tanques, bidones)
- Rueda de auxilio, herramientas

Chequeo

- Fecha de última calibración de los equipos
- Itinerario y detalles de la campaña
- Accesorios para equipos de medición (cables, cargadores, baterías), consumibles

La Tabla 2 presenta una lista de chequeo para la preparación de la campaña

<b>Preparación de campaña de campo</b>		
<b>Fecha:</b>		<b>Hora:</b>
<b>v</b>	<b>Actividad pre-muestreo</b>	<b>Comentarios</b>
	Encargo de suministros	..... Completado el / / por:
	Preparación agua destilada/deionizada Chequeo calidad	Conductividad: Completado el / / por:
	Chequeo fecha expiración reactivos	Estándares conductividad: ; Buffers: Completado el / / por:
	Limpieza, chequeo y calibración de equipos	Problemas: Completado el / / por:
	Limpieza de botellas de muestreo	Completado el / / por:
	Etiquetado de botellas de muestreo, formularios de terreno	Completado el / / por:
	Permiso de acceso a las estaciones	Completado el / / por:
	Chequeo de vehículo/embarcación de muestreo (seguridad, formularios, comunicaciones)	Completado el / / por:
	Carga/reemplazo de baterías	Completado el / / por:
	Actualización del cuaderno de campo	Completado el / / por:
	Reservaciones de viaje, hoteles, arreglos	Completado el / / por:
	Envío de cronograma/plan de campaña a supervisor y Comité Científico	Completado el / / por:
	Formulario de cadena de custodia	Completado el / / por:
	Otros	

6.-PROCEDIMIENTO

6.1. Punto de muestreo

Los puntos de muestreo se ubicarán próximo a las siguientes coordenadas: 33°4'17" Sur y 58° 25'39" Oeste.

## 6.2. Mediciones “in situ”

Asegurarse que la sonda multi-paramétrica se encuentra en perfecto estado, con baterías cargadas y que ha sido correctamente calibrada realizando como mínimo determinaciones de dos patrones. Verificar la posición de la estación de muestreo con el GPS. Anclar la embarcación. Descender el sensor de la sonda a la profundidad adecuada, asegurar que no queden burbujas y esperar que las lecturas se estabilicen antes de anotar los valores. Se tomarán tres registros para cada parámetro en cada punto de muestreo. En el caso de valores dudosos debe procederse a la re-calibración de la sonda en el terreno bajo las condiciones más controladas y estables posibles y de acuerdo a las recomendaciones indicadas por el fabricante.

La Tabla 3 presenta el formato para el registro de las condiciones ambientales y las lecturas de la sonda y el disco de Secchi.

**TABLA 3 - REGISTRO DE DATOS DE MUESTREO**

<i>Estación Boca del Río Gualeguaychú - Coordenadas GPS:</i>		<i>S</i>	<i>W</i>		
<b>Fecha:</b>		<b>Hora:</b>			
<i>PARAMETROS AMBIENTALES</i>					
<b>Temperatura Ambiental (°C)</b>	<b>Corrientes</b>		<b>Fuentes de contaminación</b>		
Nivel del Río en el Puerto de Gualeguaychú	I:	<b>Nivel del Río Gualeguaychú en Puerto Boca</b>		I:	
	F:			F:	
Datos del caudal:					
Observaciones:					
Realizado por (firma y aclaración):					
Datos Disco de Secchi					
Coordenadas	Turbiedad (disco de Secchi)				
P1	P2	P3:	M1	M2	M3
S:	S:	S:			
W:	W:	W:			

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

	30cm			1m			3 m		
Determinaciones	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
Temp. del agua									
pH									
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )									
Sólidos Disueltos totales									
OD (mg/l)									
ORP									

Luego de efectuadas las mediciones retirar el sensor del río escurriendo el agua, enjuagar con agua destilada y apagar la sonda y guardar el equipo en la caja de transporte.

### 6.3. Muestreo

En todo el procedimiento el personal de la Facultad de Bromatología y de la SASER, serán responsables de la custodia de recipientes, muestras y equipos; esta actividad será testificada completando el formulario de cadena de custodia (Tabla 4). El objetivo es asegurar que los recipientes preparados previamente y que las muestras colectadas durante la campaña no sufran alteraciones durante el proceso y hasta su entrega a los miembros del Comité Científico que han participado acompañando a los responsables del muestreo.

El personal de la Facultad de Bromatología, el día previo al muestreo, acondicionará los envases con sus respectivos conservantes y sus rótulos. El día del muestreo los envases serán acondicionados en las conservadoras correspondientes con ice packs. Estas conservadoras serán precintadas para ser trasladadas al lugar del muestreo y se mantendrán en estas condiciones hasta el momento de la subdivisión de las muestras. Todo esto quedará asentado en la Planilla de Preparación de envases y en la de cadena

de custodia. En todo momento se custodiarán las conservadoras y las muestras, que una vez tomadas, serán compensadas y distribuidas en los recipientes correspondientes en presencia de un miembro del Comité Científico. Esta operación se realizará en el destacamento Bocas de Prefectura Naval Argentina Zonal Gualeguaychú o en otro sitio que se estime conveniente. Cada recipiente se colocará en una bolsa de polietileno debidamente precintada y serán acondicionadas en las conservadoras con precintos.

Al momento de entregar las conservadoras al personal de la SASER se tomará con termómetro digital la temperatura interna que se registrará en la Tabla 6.

Tabla 4. Formulario de Cadena de custodia de las muestras

<b>Actividad</b>	<b>Realizada(fecha: día/m/año)</b>	<b>Responsable</b>
Preparación y acondicionamiento de recipientes para las muestras		Fac. Bromatología Gualeguaychú
Etiquetado de recipientes		Fac. Bromatología Gualeguaychú
Preparación de conservadoras y refrigerantes		Fac. Bromatología Gualeguaychú
Completado de planilla de campaña		Fac. Bromatología Gualeguaychú
Condiciones de traslado: acondicionamiento Temperatura de entrega:		Fac. Bromatología Gualeguaychú
Entrega de las muestras al Comité Científico; indicar lugar y persona que la recibe:		SASER

Antes del muestreo, asegurar la posición de la estación mediante lectura de las coordenadas con el GPS. Apagar el motor de la embarcación, anclarla y ubicarse para el muestreo aguas arriba del motor evitando el muestreo en aguas donde haya circulado el bote descargando contaminantes por la salida de agua y el escape del motor.

### 6.3.1. Procedimiento de muestreo

Tomar tres muestras de 8 litros cada una a una profundidad de 1m mediante estrategia de integración zonal y en tres puntos diferentes: centro del río y 10 m lineales hacia ambos lados. Estas muestras serán compensadas en un recipiente con grifo de 25 litros para facilitar la sub-división de las muestras.

Se procederá al muestreo sumergiendo la botella de muestreo y se enjuagarán todos los recipientes 3 veces con el agua del río antes de tomar la muestra. Evitar la recolección del film de superficie con mayor tensión superficial enriquecido en grasas naturales y eventualmente antropogénicas.

Realizar la subdivisión de la muestra en los recipientes específicos de cada análisis (Tabla 5) y para las contra-muestras en condiciones adecuadas de preservación. Asegurarse de no contaminar las alícuotas. Precintar inmediatamente luego del llenado de los recipientes. En lo posible reducir el número de recipientes para el envío agrupando los análisis que resulten compatibles.

Tabla 5. Recipientes y tratamiento para la subdivisión de la muestra según análisis.

Parámetro	Recipiente	Volumen (ml)	Tratamiento	Almacenado (h)
Mercurio	Polietileno	100	Ac. Nítrico	28 días
Metales pesados	Polietileno	150	Ac. Nítrico	6 meses
Nutrientes Fósforo	Polietileno	250	Ac. Sulfúrico	7 días
Carbono-N totales	Polietileno	250		
Sólidos	Polietileno	250		
Sulfuros	Polietileno	250		7 días
Cloratos	Polietileno	250		
AOX	Vidrio caramelo	250	Ac. Nítrico	21 días
Hidrocarburos totales	Vidrio caramelo	250		28 días
Aniones/Cationes/Dureza	Polietileno	500	Ac. Nítrico	28 días
DQO	Polietileno	500	Ac. Sulfúrico	
Nutrientes Nitrógeno	Polietileno	500		7 días
Clorofila/Feopigmentos	Polietileno	500		72h
Grasas y aceites	Vidrio caramelo	500	Ac. Sulfúrico	28 días
Sust Fenólicas	Vidrio caramelo	500	Ac. Sulfúrico	21 días
Sólidos Totales/Susp./Fijos	Polietileno	1000		7 días

Dioxinas y furanos	Vidrio caramelo	1000		
Hidroc. Aro. Polinucleares	Vidrio caramelo	1000		
Contra-muestra CARU	Polietileno	3000		
Contra-muestra CARU	Vidrio caramelo	3000		
Contra-muestra SASER	Polietileno	2000		
Contra-muestra SASER	Vidrio caramelo	2000		
Blanco de muestras	Vidrio caramelo	250	Ac. Sulfúrico	
Blanco de muestras	Polietileno	250	Ac. Nítrico	

Nota: los ácidos se incorporarán en cantidad suficiente para tener un pH menor de 2

### 6.3.2 Procedimiento de blanco de muestra

Se colocarán 200 ml de agua calidad HPLC en recipientes de plástico y vidrio y se agregará ácido sulfúrico y ácido nítrico respectivamente en cantidad necesaria.

### 6.4. Determinación del caudal

#### Procedimiento:

**Batimetría:** se realizarán batimetrías en la zona de muestreo, para la determinación del perfil, con una sonda Odon (graficadora), trabajando con un GPS diferencial Astech y Garmín.

**Aforo Líquido:** se realizará en la sección prevista, tomando cinco verticales, la primera en cercanías de la margen izquierda, la segunda entre esta y el centro del cauce, la tercera en el centro del cauce, la cuarta entre el centro del cauce y la última, en cercanías de la margen derecha, para esta tarea se utilizará un molinete marca SIAP, con contrapeso de 15Kg.

Cabe aclarar que en cada vertical se realizarán de 3 a 5 mediciones según la profundidad, en el primer caso a 0.20, 0.60 y 0.80 de la profundidad y en segundo caso en superficie, 0.20, 0.60, 0.80 y fondo. En todos los casos se harán dos lecturas de 30 segundos cada una.

Se utilizará una embarcación de la Dirección de Hidráulica, un gomón con casco semi rígido y motor fuera de borda.

Se anexa planilla de aforo y de cálculo de aforo directo que serán usadas en los trabajos de campo.

## 7. Transporte

Las muestras deben conservarse mediante hielo o refrigerantes (ice packs) acondicionándolas adecuadamente para evitar roturas durante el transporte. Entregar las conservadoras cerradas (candados, precintos) con los recipientes debidamente acondicionados a los miembros del Comité Científico presentes en el muestreo junto con toda la documentación generada en el muestreo. El proceso y responsabilidad de la Facultad de Bromatología finalizará luego de concretada esta entrega.

Tabla6. Remito de recepción de muestras

Conservadora Nº:	Nº					
	Precinto:					
Analito/s	Volumen muestreado	Tipo de Frasco	Preservante	Condiciones generales. (rotura, pérdidas, rotulación)	Nº Precinto	Temperatura (con refrigerante, ambiente)
Observaciones:						
Realizado en (lugar):			Recibido por (firma y aclaración):			

## 8. Aclaración

Este protocolo podrá ser sometido a revisiones y actualizaciones periódicas.

Anexos:



PROVINCIA DE ENTRE RIOS  
DIRECCION PROVINCIAL DE  
HIDRAULICA  
DPTO. HIDROLOGIA

## PLANILLA DE AFORO

Observaciones:

Temperatura del agua .....

Color .....

Olor .....

Turbidez .....

Conductividad .....

MUESTRAS EXTRAIDAS: .....
DEL PAISAJE: .....
FOTOS TOMADAS: DE LA ESTACION. ....
REPUBLICA: .....
PROV. Y/O DPTO.: .....

