

## **ANEXO VI. PROGRAMA DE MONITOREO DE CALIDAD DEL AGUA A EJECUTAR POR LAS HIDROELÉCTRICAS DEL COMAHUE**



***Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas  
de los Ríos Limay, Neuquén y Negro***

**SECRETARÍA DE GESTIÓN AMBIENTAL**

**PROGRAMA DE MONITOREO DE CALIDAD DEL AGUA A EJECUTAR  
POR LAS HIDROELÉCTRICAS DEL COMAHUE**

***CIPOLLETTI, Noviembre 2023***

## CONTENIDO

1.	OBJETIVO	4
2.	CONSIDERACIONES GENERALES	4
3.	PROGRAMA DE MONITOREO Y VIGILANCIA PERMANENTE DE CALIDAD DEL AGUA	4
	3.1. Plan Anual de Monitoreo (PAM)	4
	3.2. Monitoreo Extensivo Trienal (MET)	7
	3.3. Monitoreo de Sub Cuencas (MSC)	8
4.	ASPECTOS METODOLÓGICOS	9
	4.1. Metodología de colección y conservación de muestras	9
	4.2. Metodologías y técnicas analíticas	12
5.	PLAN DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICA	17
	5.1. Requisitos de control de calidad analítica de equipos de campo	18
	5.2. Requisitos de control de calidad analítica intralaboratorios	18
	5.3. Requisitos de control de calidad analítica externo	20
	5.4. Presentación de la información	21
6.	LABORATORIOS A CARGO DE LAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS	21
7.	EQUIPO TÉCNICO DESTINADO A EJECUTAR LAS TAREAS DE CAMPO	22
8.	APROBACIÓN DEL PROGRAMA DE MONITOREO Y VIGILANCIA	23
9.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DEL PROGRAMA DE MONITOREO	23
	9.1. Informes periódicos	23
	9.2. Comunicaciones extraordinarias	24
10.	VALORES DE REFERENCIA	24
11.	BIBLIOGRAFÍA	25

## **PROGRAMA DE MONITOREO DE CALIDAD DEL AGUA A EJECUTAR POR LAS HIDROELÉCTRICAS DEL COMAHUE**

El presente protocolo delinea los requisitos generales a cumplir para la ejecución de los monitoreos de calidad de agua establecidos en las **Acciones Ambientales** exigidas en las Normas de Protección Ambiental (NPA) de los **Contratos de Concesión de las Centrales Hidroeléctricas del Comahue**.

### **1. OBJETIVO**

Describir y estandarizar las metodologías y procedimientos técnicos para la ejecución del Programa de Monitoreo de Calidad de Agua y la presentación de los resultados obtenidos, exigido en las Acciones Ambientales establecidas en los Contratos de Concesión de las Centrales Hidroeléctricas del Comahue.

### **2. CONSIDERACIONES GENERALES**

El CONCESIONARIO de los Contratos de las Centrales Hidroeléctricas del Comahue, deberá desarrollar un **Programa de Monitoreo y Vigilancia Permanente de la Calidad del Agua** en su área de responsabilidad, de acuerdo con las pautas establecidas en las NPA del Contrato, y detalladas en el presente documento.

### **3. PROGRAMA DE MONITOREO Y VIGILANCIA PERMANENTE DE CALIDAD DEL AGUA**

El **Programa de Monitoreo de Calidad de Agua** contempla tres **Sub Programas** específicos y complementarios: 1. *Monitoreo Anual Permanente (PAM)*, 2. *Monitoreo Extensivo Trienal (MET)* y 3. *Monitoreo de Sub Cuencas (MSC)*, detallados en los numerales sucesivos.

#### **3.1. MONITOREO ANUAL PERMANENTE (PAM)**

El CONCESIONARIO debe ejecutar anualmente un monitoreo de calidad del agua y sedimentos según las especificaciones indicadas a continuación.

##### **3.1.1. Sitios de muestreo**

Detallados en las Acciones Ambientales de las NPA del Contrato de cada Hidroeléctrica.

### 3.1.2. Variables a monitorear en ambientes lénticos (embalse)

#### 3.1.2.1. AGUA

- ✓ *Profundidad “estrato superficial (1 m)”*: temperatura, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto (concentración y porcentaje de saturación), transparencia, iones mayoritarios (IM = calcio, magnesio, sodio, potasio, cloruros, sulfatos, alcalinidad, dureza, sílice), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos disueltos totales (SDT), fósforo total (PT), fósforo reactivo soluble (PRS), nitrógeno total (NT), nitrógeno inorgánico disuelto (NID (nitratos, nitritos, amonio)), clorofila *a* y feopigmentos, fitoplancton (densidad y abundancia relativa). Análisis bacteriológico (*Escherichia coli*) en área de descarga o por interés debido al uso específico.
- ✓ *Profundidad “estrato de fondo”*: temperatura, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto (concentración y porcentaje de saturación), SST, SDT, IM, PT, PRS, NT, NID y clorofila *a* y feopigmentos.
- ✓ *Columna de agua*: perfil térmico

#### 3.1.2.2. SEDIMENTOS

pH, potencial de óxido reducción (redox), NT, PT, carbono total (CT) y capacidad de fijación de fósforo.

#### 3.1.2.3. COMPLEMENTARIAS

Temperatura del aire, viento, nubosidad, coordenadas geográficas en campo del sitio de muestreo.

### 3.1.3. Variables a monitorear en ambientes lóticos (ríos/restitución de centrales)

#### 3.1.3.1. AGUA

Temperatura, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto (concentración y porcentaje de saturación), IM, SST, SDT, NT, PT, PRS y clorofila *a*. Análisis bacteriológico (*Escherichia coli*) en área de uso específico (detallado en cada Contrato).

### 3.1.3.2. COMPLEMENTARIAS

Temperatura del aire, viento, nubosidad, coordenadas geográficas en campo del sitio de muestreo, y los registros necesarios para la caracterización del sitio (ver Anexos).

### 3.1.4. Frecuencia y rangos de fechas de muestreo

La frecuencia de los muestreos será específica para cada ambiente y variable a monitorear, y deben ajustarse cada uno de ellos, a los rangos de fechas indicadas en la Tabla I.

**Tabla I:** rangos de fechas establecidos para cada período y estación del año.

ESTACIÓN/PERÍODO	RANGO DE FECHAS
VERANO (V)	entre el 5 de ENERO y el 20 de FEBRERO
INTERMEDIO 1 (I1)	entre el 5 y 20 de MARZO
OTOÑO (O)	entre el 5 de ABRIL y el 20 de MAYO
INVIERNO	entre el 5 de JULIO y el 20 de AGOSTO
PRIMAVERA (P)	entre el 5 de OCTUBRE y el 20 de NOVIEMBRE
INTERMEDIO 2 (I2)	entre el 5 y 20 de DICIEMBRE

La frecuencia y momento de muestreo resultante de la combinación de ambiente y variables se presenta en la Tabla II.

**Tabla II:** frecuencia y momento de muestreo según el ambiente y variables monitoreadas.

VARIABLE	FRECUENCIA	MOMENTO DE MUESTREO
Agua en embalses	Estacional	V, O, I, P (NT e IM sólo V e I)
Sedimentos en embalses	anual	V
Complementarias en embalses	Estacional	todos los muestreos
Agua en ríos	Bimestral	V, I1, O, I, P, I2 (NT e IM sólo V e I)
Complementarias en ríos	Bimestral	todos los muestreos

El CONCESIONARIO deberá presentar a la AIC un cronograma con los muestreos previstos según los Programas que se ejecutarán durante el ciclo anual. Una vez iniciadas las tareas, cualquier variación en el mismo será informada a la AIC con 15 días de anticipación a la fecha de muestreo prevista.

### **3.2. MONITOREO EXTENSIVO TRIENAL (MET)**

El CONCESIONARIO debe ejecutar cada tres años un monitoreo extensivo de calidad de agua y sedimentos en los ambientes lénticos, según las especificaciones dadas a continuación.

#### **3.2.1. Sitios de muestreo**

Detallados en las Acciones Ambientales de las NPA del Contrato de cada Hidroeléctrica.

#### **3.2.2. Variables a monitorear**

##### **3.2.2.1. AGUA**

*Profundidad “estrato superficial (1 m)”*: temperatura, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto (concentración y porcentaje de saturación), transparencia, SST, SDT, PT, PRS, NT, NID, clorofila a y feopigmentos, fitoplancton (densidad y abundancia relativa), materia orgánica disuelta coloreada (CDOM).

##### **3.2.2.2. SEDIMENTOS**

Granulometría, pH, potencial de óxido reducción (redox), NT, PT, CT, fraccionamiento de fósforo (ligado al hierro (P-Fe), ligado al calcio (P-Ca) y ligado a la materia orgánica (P-MO)); y capacidad de fijación de fósforo. En agua intersticial determinar PT, PRS en el estrato superficial (primeros 5 centímetros de profundidad).

##### **3.2.2.3. REQUERIMIENTOS ESPECÍFICOS**

El muestreo extensivo deberá ejecutarse el mismo día (o una diferencia de  $\pm 1$  día) del paso del satélite por el embalse monitoreado, en ausencia de nubosidad (o mínima) y baja o nula

intensidad de viento. El pronóstico meteorológico y cronograma de paso satelital serán provistos anticipadamente por la AIC.

### **3.2.3. Frecuencia y rangos de fechas de muestreo**

Ejecutar un muestreo cada tres años en una determinada estación del año, establecida preliminarmente en las estaciones “OTOÑO” (O) y “PRIMAVERA” (P) según los rangos establecidos en la Tabla 1, a partir del segundo año de entrada en vigencia del Contrato.

## **3.3. MONITOREO DE SUB CUENCAS (MSC)**

El CONCESIONARIO debe ejecutar cada tres años un monitoreo de calidad de agua en los ambientes lóticos de aporte a cada embalse, según las especificaciones indicadas a continuación.

### **3.3.1. Sitios de muestreo**

Detallados en las Acciones Ambientales de las NPA del Contrato de cada Hidroeléctrica.

### **3.3.2. Variables a monitorear**

#### **3.3.2.1. AGUA**

Temperatura, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto (concentración y porcentaje de saturación), IM, SST, SDT, PT, PRS, NT, NID.

#### **3.3.2.2. COMPLEMENTARIAS**

Temperatura del aire, viento, nubosidad, coordenadas geográficas en campo del sitio de muestreo, y registros para completar la planilla de caracterización del sitio.

### **3.3.3. Frecuencia y rangos de fechas de muestreo**

Ejecutar un muestreo cada tres años en V, O, I y P según se los rangos de fechas establecidos en la Tabla 1, a partir del segundo año de entrada en vigencia del Contrato. IM sólo en V e I.



#### 4. ASPECTOS METODOLÓGICOS

En este ítem se detallan las metodologías y protocolos establecidos por la AIC, a cumplir durante la ejecución de los monitoreos del Programa de Monitoreo de Calidad de Agua, establecido en las NPA de los Contratos de cada Hidroeléctrica del Comahue.

##### 4.1. METODOLOGÍA DE COLECCIÓN Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS

###### 4.1.1. Muestras de agua

La ejecución del muestreo es el primer paso (fundamental) en la obtención de resultados analíticos representativos de la calidad de los cuerpos de agua evaluados. Por lo tanto, las personas que realizan las mediciones *in situ*, colectan las muestras y las trasladan al laboratorio, son corresponsables de la validez de los resultados obtenidos, debiendo asegurar que cada muestra sea representativa del cuerpo de agua y que no sufra deterioro ni contaminación hasta su arribo al laboratorio. En la Tabla III se mencionan las metodologías a aplicar para la obtención y conservación de muestras de agua y sedimentos, y se detallan en el PROTOCOLO GENERAL DE MUESTREO, TRANSPORTE Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS DE AGUA de la AIC.

Tabla III: metodologías de colección y conservación de muestras de agua y sedimentos.

VARIABLE	MODO DE OBTENCIÓN	MÉTODO/TÉCNICA ANALÍTICA	CONSERVACIÓN
<i>in situ</i>	Tabla IV	Tabla IV	-
químicas	botella tipo Van Dorn o similar	ítem 4.2.	APHA, 2017 (*)
sedimentos	Draga tipo Ekman-Birge y Corer	ítem 4.2.	frío y oscuridad
fitoplancton cualitativo	red de 10 $\mu\text{m}$ y 25 $\mu\text{m}$	ítem 4.2.	solución de Transeau 50 %
fitoplancton cuantitativo	botella tipo Van Dorn o similar	ítem 4.2.	solución de Lugol

(\*) APHA, AWWA, WEF (2017): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23 rd ed.

La colección de muestras en cuerpos de agua, lénticos o lóticos, debe efectuarse siempre con botella colectora tipo Van Dorn o similar (a excepción de las muestras para análisis microbiológicos) según se indica en la Figura 1. Una vez accionado el sistema de cierre, se retira la botella del agua y con el contenido se llenan completamente los envases previstos para el muestreo. Se repite el procedimiento de llenado de la botella Van Dorn tantas veces como sea necesario hasta completar el llenado de todos los envases. No es imprescindible seguir una rutina estricta en cuanto a la secuencia de llenado de los envases, pero sí es

necesario que se vayan completando uno por uno y, en caso que el volumen colectado no sea suficiente para cargar el siguiente envase, debe descartarse el agua remanente de la botella y tomar una nueva muestra. En síntesis, no es aconsejable completar un envase con agua proveniente de distintos "botellazos".

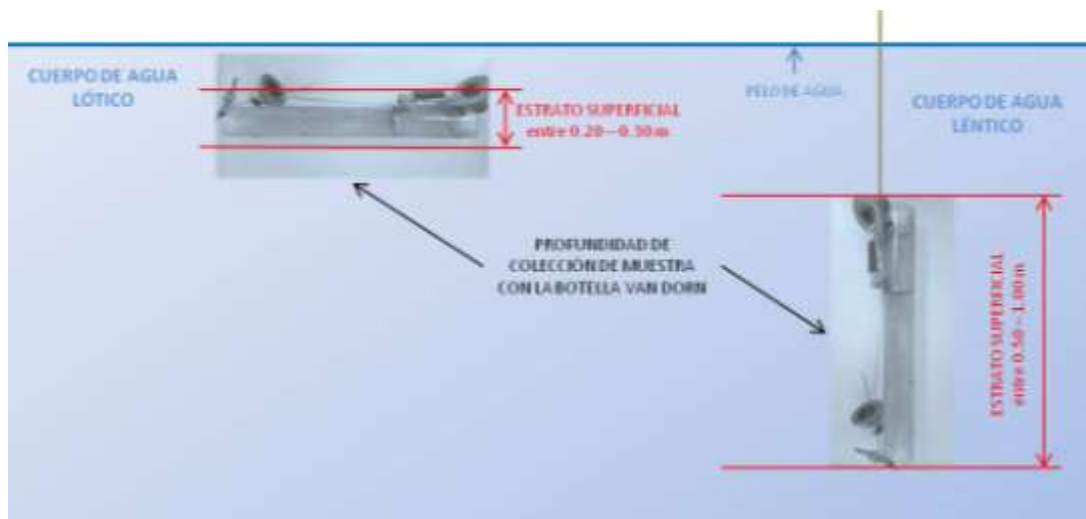


Figura 1: posición y profundidad requerida para la colección de muestra del estrato superficial en cuerpos de agua lénticos y lóaticos con botella muestreadora Van Dorn.

En ambientes lóaticos, la muestra debe colectarse de ser posible en el eje del río, y si no, en la costa en un lugar donde el agua tenga movimiento evitando colectar en agua estancada. Es fundamental evitar la remoción del fondo del lecho, a fin de evitar la re suspensión del material particulado depositado en el sedimento. No debe colectarse la muestra de agua si hubo remoción del fondo, ya que el material particulado puede ingresar al envase y alterar la condición normal de la muestra dejando de ser representativa del curso de agua. La colección accidental de material particulado sedimentable puede alterar los resultados de variables de calidad como sólidos suspendidos, nutrientes, pigmentos, entre otros.

En ambientes lénticos, las muestras del estrato superficial deben ser colectadas a una profundidad de un metro desde el pelo de agua (Figura 1), y las de estratos en profundidad, se deben colectar con botella tipo Van Dorn, activando el sistema de cierre mediante un mensajero (plomada) adosado a la cuerda que sostiene la botella.

Inmediatamente después de su recolección, las muestras deben mantenerse en condiciones de oscuridad y refrigeración (temperatura inferior a 6 °C), durante su traslado hasta su llegada al laboratorio para su análisis. El procesamiento de la muestra debe realizarse siempre lo antes posible, dependiendo el tiempo máximo de conservación bajo las condiciones antes citadas, del tipo de análisis a ejecutar.

#### **4.1.2. Muestras de sedimento**

Las coordenadas de ubicación del sitio y la profundidad de extracción de la muestra de sedimento, deben ser registradas mediante ecosonda. La muestra de sedimento debe ser colectada utilizando draga tipo Ekman-Birge con una superficie sugerida de 400 cm<sup>2</sup>. Colocar la muestra obtenida en una bolsa plástica y efectuar, in situ, la medición de pH y potencial de óxido-reducción (redox) empleando electrodos específicos con compensación automática por temperatura. En caso de no poder realizar las mediciones en campo, se deberán efectuar las mismas inmediatamente al arribo al laboratorio. Almacenar y conservar las muestras en condiciones de refrigeración y oscuridad (según recomendaciones de APHA, 2017) para su traslado hasta su análisis en laboratorio.

La muestra de agua intersticial debe ser colectada utilizando un sacatestigos tipo Uwitec (corer) o similar. La muestra obtenida debe ser procesada de acuerdo con Glew et al. (2021). Primeramente, extraer el agua de la interfase por sifoneo, evitando en todo momento, disturbar el sedimento. A continuación, se debe obtener la primera capa de 5 cm de espesor, y medir pH y el potencial redox (Eh) usando electrodos específicos con compensación automática por temperatura. Posteriormente a las mediciones, el agua intersticial debe ser removida del estrato mediante centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos. Del sobrenadante obtenido, dejar una parte del agua sin filtrar para la determinación del fósforo total (PT) (APHA, 2017) y otra parte debe ser filtrada a través de filtros de membrana de 0.45 µm para la determinación del fósforo reactivo soluble (PRS) (APHA, 2017). En todos los casos, las muestras de agua intersticial obtenidas deben ser almacenadas en frascos plásticos debidamente lavados y conservados en frío y oscuridad hasta su envío al laboratorio.

## 4.2. METODOLOGÍAS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

En este ítem se especifican las técnicas y metodologías analíticas requeridas por la AIC para la determinación de variables de calidad en muestras de agua y sedimentos. Las mismas, se basan en estándares internacionales, y ajustadas a las condiciones particulares de los ambientes monitoreados por las Hidroeléctricas del Comahue.

La estandarización de las técnicas analíticas, tiene el objetivo de garantizar la calidad de los resultados analíticos obtenidos, validando así la base de datos recolectada por la AIC. Ello, permite determinar tendencias en el tiempo y realizar análisis comparativos de las variables de calidad ambiental monitoreadas en los cuerpos de agua (embalses y ríos) en el área de responsabilidad de cada Hidroeléctrica.

### 4.2.1. Determinación de variables *in situ*

A fin de asegurar el resultado de las mediciones efectuadas con los equipos portátiles en campo (peachímetro, conductímetro, oxímetros, sondas multiparamétricas, etc.), se debe ejecutar y verificar la calibración y mantenimiento del instrumental utilizado durante las tareas de campo. Es necesario documentar las frecuencias de verificaciones y calibraciones realizadas en los equipos, manteniendo los registros correspondientes evidenciando los controles realizados.

Se recomienda utilizar equipos con tecnología moderna y de marcas reconocidas. Sin embargo, se habilita la posibilidad de utilizar equipos y/o elementos de elaboración casera/artesanal, únicamente si están homologados por el Organismo Argentino de Acreditación u otro organismo certificado como el INTI.

Para ejecutar las mediciones *in situ* de variables de calidad de agua y sedimentos, tener en cuenta las especificaciones detalladas en la Tabla IV.

Complementariamente, para realizar la interpretación y evaluación integral de los resultados analíticos obtenidos, es fundamental recabar información ambiental del entorno próximo al sitio de muestreo. Para ello se requiere completar la “PLANILLA DE CARACTERIZACIÓN DEL SITIO” desarrollada por la AIC.

Tabla IV: especificaciones para medición de parámetros *in situ* en cuerpos de agua.

VARIABLE	UNIDAD	INSTRUMENTAL	PRECISIÓN
Temperatura	grados Celsius, °C	termómetro de alcohol o electrónico y termistor (*)	± 0,5 °C
pH	potencial de hidrógeno, UpH	peachímetro	± 0,1 UpH
Conductividad	microsiemens por centímetro, µS/cm	conductímetro	± 1 µS/cm
Oxígeno Disuelto	miligramo por litro, mg/L	oxímetro	± 0,1 mg/L
Saturación de Oxígeno	porcentaje, %	oxímetro	± 1 %
Turbidez	unidad nefelométrica de turbidez, NTU	turbidímetro	± 0,1 NTU
Transparencia (**)	metro, m	disco de Secchi	± 0,1 m

(\*) en ambientes lénticos utilizar termistor para realizar perfil térmico.

(\*\*) en ambientes lénticos (ver Protocolo para medición de Transparencia).

#### 4.2.2. Determinación de variables en muestra de agua

##### 4.2.2.1. NUTRIENTES Y CLOROFILA

**Nitrógeno Total** – Método de oxidación básica (persulfato de potasio) (4500-N C Persulfate Method) y reducción de nitratos a nitritos en columna de cadmio (4500-NO3 E Cadmium Reduction Method) método espectrofotométrico (SM 23° edición 2017).

**Nitrógeno Total** – Digestión (Grasshoff et al., 1983), similar a método 4500-N C (APHA, 1995). Método de oxidación básica (persulfato de potasio) (K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling. “Methods of Seawater Analysis”, 1983) y reducción de nitratos a nitritos en columna de cadmio (espectrofotométrico, 4500-NO E, SM 23° edición 2017).

**Nitratos y nitritos** – por reducción en columna de cadmio y diazotización (SM 23° edición 2017).

**Amonio** – método del azul-indofenol (Mackereth et al., 1978).

**Fósforo Total** – Método del ácido ascórbico (espectrofotométrico) (4500-P E Ascorbic Acid Method; APHA, 2017). Previa digestión con ácido sulfúrico y persulfato de potasio (4500-P B.5 Persulfate Digestion Method) (SM 23° edición 2017).

**Fósforo Reactivo Soluble:** Reducción del complejo fosfomolibdico con ácido ascórbico (Golterman et al., 1978).

**Clorofila a y feopigmentos** – método espectrofotométrico con corrección por feopigmentos, (10200H Chlorophyll Method; APHA, 2017) (SM 23° edición 2017). Ver Protocolo específico

elaborado por la AIC (Determinación de la Concentración de Clorofila *a* y Feopigmentos en Muestras de Agua).

#### 4.2.2.2. MATERIA ORGÁNICA DISUELTA COLOREADA

**Materia orgánica disuelta coloreada (CDOM)** – método espectrofotométrico para medición de sustancias disueltas orgánicas de color (CDOM). Protocolo GESAP, según Protocolo de la NASA, Mitchell, B.G., M. Kahru, J. Wieland, and M. Stramska. (2003) *Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved materials and phytoplankton for discrete water samples*, in: *Ocean Optics Protocols For Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 4, Inherent optical properties: instruments, characterization, field measurements and data analysis protocols*, edited by: Mueller J. L., Fargion, G. S. and McClain, C. R., NASA Tech. Rep., Greenbelt, Maryland, 9: 39–64.

#### 4.2.2.3. BACTERIOLÓGICO.

**Escherichia coli** – Método Armonizado *Escherichia coli* (INTI – AIC, 2017). Técnica del Número más Probable (NMP/100 mL), correspondiente al método 9221F, Procedimiento del sustrato fluorogénico (procedure using fluorogenic substrate), SM 23° edición 2017.

**Escherichia coli** – Colilert, método 9223B, prueba del sustrato enzimático (Enzyme Substrate Test) SM 23° edición 2017. Descripto también en la Norma ISO 9308-2:2012.

#### 4.2.2.4. FÍSICO-QUÍMICOS

**DBO** – Test de DBO-5, incubación 5 días, métodos 5210 y 5210 B (SM 23° ed., 2017).

**Turbidez** – método APHA 2130-B, límite de cuantificación 1.0 NTU (SM 23° ed., 2017).

##### **Iones Principales:**

Cloruros: método cromatografía iónica, 4110B–4500-Cl<sup>-</sup>F; o método Titulación argentométrica (4500-Cl- B) (SM 23° ed., 2017).

Sulfatos: método cromatografía iónica, 4110B-4500-SO<sub>4</sub> B; o método turbidimétrico, 4500-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>-E (SM 23° ed., 2017).

Sodio: método absorción atómica de llama 3500-B (SM 23° ed., 2017) o método ASTM D1191-91.

Potasio: método absorción atómica de llama, 3500-B (SM 23° ed., 2017); o método ASTM 4192-93.

Calcio: método titulométrico EDTA, 3500-Ca<sup>+2</sup>-B (SM 23° ed., 2017); o método ASTM D511-93.

Magnesio: método de cálculo, 3500-Mg<sup>+2</sup>-B (SM 23° ed., 2017); o método ASTM D511-93.

Sílice: método espectrofotométrico UV-Vis, 4500-SiO<sub>2</sub> (SM 23° ed., 2017).

**Dureza total**: método titulométrico EDTA, 2340-C (SM 23° ed., 2017), o método Ca+Mg, 2340 B.

**Alcalinidad total**: método titulométrico, 2320-B (SM 23° ed., 2017), o método ASTM D1067.

**Sólidos Disueltos Totales**: método por secado a 180 °C, 2540 C (SM 23° ed., 2017), o método ASTM D1888.

**Sólidos Suspendidos Totales**: método por secado a 103-105 °C, 2540-D (SM 23° ed., 2017), o método ASTM D1888. Con el objetivo de reducir el error de medición de esta técnica, se sugiere considerar los siguientes detalles: a) asegurar la homogeneización de la muestra previo a su filtración, b) una vez pasada la muestra y registrado el volumen filtrado, se enjuaga 3 veces con agua destilada en cantidad necesaria el envase que contuvo la misma y se filtra a los fines de no perder el material que pudiera haber sedimentado en el mismo, c) efectuar el lavado final del residuo con tres porciones sucesivas de agua destilada, dejando secar completamente entre lavados. Dejar continuar la succión durante tres minutos luego de terminada la filtración.

#### 4.2.2.5. FITOPLANCTON.

**Densidad algal y Análisis Taxonómico** – Recuento de fitoplancton según técnica descrita por Utermöhl (1958), empleando cámaras de sedimentación de volumen conocido. El reconocimiento y determinación de los organismos presentes en cada muestra, se realiza aplicando claves dicotómicas disponibles en trabajos bibliográficos específicos para grupo de géneros y/o especies: Lund, J. W. G. *et al.*, 1958; *The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. Hydrobiol*, 11 (2):143-170.

#### 4.2.3. Determinación de variables en muestra de sedimento

##### 4.2.3.1. GRANULOMETRÍA

Metodología: Ingram, R., 1971. Sieve Analysis. Procedures in Sedimentary Petrology. Ed. Wiley, London: 49- 68. Galehouse, J., 1971. Sedimentation Analysis, Ed. Wiley, London: 69-94

Descripción: Secado de sedimentos en estufa (60° C). Tamizar una fracción, de masa conocida, por una batería de tamices de 2 mm (Newark, ASTM N° 10 U.S.A. Standard Series Sieves), 1mm (Newark, ASTM N° 18 U.S.A. Standard Series Sieves) y 0,25 mm (Newark, ASTM N° 60 U.S.A. Standard Series Sieves) (o similares). Cada fracción retenida en el tamiz es pesada y se calcula el porcentaje de las siguientes fracciones: Arena gruesa (> 2 mm); Arena media (2-1 mm); Arena fina (1-0.25 mm) y Arena muy fina (0.25-0.05 mm). Las fracciones de Limo (0,05-0,002 mm) y Arcilla (< 0,002 mm) se determinan, sobre la fracción de sedimento remanente después de haber pasado por la batería de tamices mencionada, por el método del densímetro (Ingram, 1971; Forsythe, 1985).

##### 4.2.3.2. FÓSFORO TOTAL

Metodología: Carter, M.R., 1993. Soil Sampling and Methods of Analysis. Canadian Society of Soil Science, Cap. 23 : 213-229. Kuo, S., 1996. Phosphorus. Cap. 12. Methods of Soil Analysis; Part 3 Chemical Methods. SSSA Book Series N° 5.

Descripción: Digestión a 440 °C con ácido sulfúrico (SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30%. Posterior determinación del contenido de fósforo reactivo soluble (PRS) según Murphy y Riley (1962), método 4500-P E (SM 23° edición, 2017).

##### 4.2.3.3. NITRÓGENO TOTAL

Metodología: mediante analizador automático Thermo FlashEA 1112. Alternativamente al uso del analizador automático, se pueden utilizar la siguiente metodología.

*Nitrógeno Total (N<sub>Tk</sub>):* Método alternativo de Kjeldahl (método semi-micro Kjeldahl N° 4500 Norg C; SM, 2017). Este método determina las fracciones orgánica y amoniacal del nitrógeno y no las correspondientes a los nitratos y nitritos. De acuerdo con Golterman (2004), en la mayoría de los sedimentos el nitrógeno se encuentra en forma orgánica siendo la fracción amoniacal la forma principal de liberación de N desde los sedimentos, mientras que los



nitratos y nitritos suelen aparecer solo en el agua intersticial. El límite de detección del método es < 0,1 mg/g (0,01 %).

#### 4.2.3.4. FRACCIONAMIENTO DE FÓSFORO

Metodología: Hieltjes, A. & Lijklema, L., 1980. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. Journal of Environmental Quality (3): 405-407.

Descripción: Esquema de fraccionamiento secuencial propuesto por Hieltjes & Lijklema (1980). La fracción lábil (P-lábil) se extrae con  $\text{CINH}_4$  1 M, la fracción unida al hierro y al aluminio (P-Fe/Al) se extrae con NaOH 0.1 M, y la fracción unida al calcio (P-Ca) se extrae con HCl 0.5 M. La fracción de fósforo unida a la materia orgánica (P-MO) se calcula a partir de la diferencia entre el PT y la suma de las fracciones anteriores.

#### 4.2.3.5. ISOTERMAS DE FIJACIÓN DE FÓSFORO

Metodología: Langmuir, D. 1997.- Aqueous environmental geochemistry. Pearson, Prentice Hall. pp. 601.

Descripción: Una fracción de sedimentos se seca en estufa y tamiza por tamiz de 500  $\mu\text{m}$  de poro, luego se incubación con soluciones estándar de diferentes concentraciones de fósforo (0, 1700, 2700, 3700, 4500, 5500, 24 8500, 10000, 15000 y 20000  $\mu\text{g P/L}$ ) durante 48 horas, en oscuridad y a una temperatura constante (20°C). Posteriormente se determina el fósforo reactivo soluble (PRS) en solución según método 4500-P E (SM 23° edición, 2017).

#### 4.2.3.6. AGUA INTERSTICIAL

En el extracto obtenido por centrifugación según se indica en el punto 4.1.2. se deben efectuar las determinaciones de PT y PRS de acuerdo a las metodologías descriptas precedentemente en el punto 4.2.2.

## 5. PLAN DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICA

Con el objetivo de asegurar la calidad analítica de los valores obtenidos en campo y los informados por el laboratorio, las Hidroeléctricas deben cumplimentar un Plan de Control de

Calidad Analítica. De esta manera es posible verificar que los valores analíticos reportados son suficientemente confiables y adecuados a la finalidad del Programa de monitoreo, y asegurar valores analíticos que cumplan con precisión y exactitud aceptables.

#### **5.1. REQUISITOS DE CONTROL DE CALIDAD ANALITICA DE EQUIPOS DE CAMPO**

Se debe presentar un informe a la AIC sobre el control de calidad del equipamiento utilizado en campo para las mediciones efectuadas *in situ*, indicando la calibración y mantenimiento del instrumental utilizado durante los monitoreos, y toda verificación efectuada para asegurar la precisión y exactitud de las mediciones. El informe debe ser presentado como un anexo al Informe de resultados del monitoreo ejecutado con dicho equipamiento.

#### **5.2. REQUISITOS DE CONTROL DE CALIDAD ANALITICA INTRALABORATORIO**

El control de calidad intralaboratorio (o interno) tiene como principal objeto examinar la precisión y la exactitud de los valores (resultados) analíticos reportados por el laboratorio, y de este modo, resulten confiables e indicativos de la calidad del cuerpo de agua evaluado. Con el propósito de precisar y uniformar los requisitos del control de calidad analítico, se brindan a continuación los requerimientos de los indicadores de performance que debe informar el laboratorio y/o contratista que efectúe las tareas analíticas vinculadas a los monitoreos. El control de calidad interno implica la determinación de los límites de cuantificación, la exactitud, y la precisión de los métodos analíticos listados a continuación:

- Fósforo Total (PT)
- Fósforo Reactivo Soluble (PRS)
- Nitrógeno Total (NT)
- Nitrógeno Inorgánico Disuelto (NID)
- Clorofila *a* y feopigmentos

##### **5.2.1. Límite de cuantificación del método**

Definición: El límite de cuantificación del método (LCM) es la mínima concentración de una sustancia que puede ser medida con un 95% de confianza.

Determinación: El laboratorio aplicará acorde a su instrumental analítico, el procedimiento que responda a lo especificado en la definición, el cual será informado en el Plan de Control de Calidad.

### 5.2.2. Exactitud

Definición: La exactitud es una medida del grado de coincidencia de los valores medidos por un método analítico con el valor verdadero (o aceptado como verdadero).

Determinación: El procedimiento consiste en medir la concentración de una sustancia en un lote de porciones de una muestra de agua natural (n = 10) y en un lote de porciones de la misma muestra adicionada con una concentración conocida<sup>5</sup> de la sustancia en cuestión (n = 10). La exactitud se expresará como porcentaje de recuperación de la sustancia adicionada y se calculará mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ recuperación} = \frac{A - B}{C} \times 100$$

Donde:

A es la concentración medida promedio de la muestra adicionada.

B es la concentración medida promedio de la muestra sin adicionar.

C es la concentración adicionada.

### 5.2.3. Precisión

Definición: la precisión describe el grado de aproximación entre los datos obtenidos a partir de mediciones replicadas o repetitivas efectuadas aplicando el mismo procedimiento experimental varias veces bajo condiciones prescritas. Mide la variabilidad del método analítico resultante de errores aleatorios.

Determinación: la precisión de un método analítico está afectada por dos fuentes de variación, variación dentro del lote y variación entre lotes. Por lo tanto el diseño de la prueba de precisión debe ser tal que contemple ambas fuentes de variación. Esto puede llevarse a cabo analizando diariamente (variación dentro del lote) un par de estándares

preparados con la sustancia en cuestión, durante siete días consecutivos (variación entre lotes). Para el cálculo de la precisión (desviación estándar, S) se aplicará la siguiente fórmula:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(di)^2}{2K}}$$

Donde:

S es la precisión.

$\sum (di)^2$  es la sumatoria de las diferencias individuales entre mediciones duplicadas.

K número de diferencias

### **5.3. REQUISITOS DE CONTROL DE CALIDAD ANALITICA EXTERNO**

#### **5.3.1. Alcance**

Con el objetivo de establecer la reproducibilidad de los resultados de los análisis, el laboratorio será sometido a un control de calidad analítica externo para las determinaciones de Fósforo Total, Fósforo Reactivo Soluble, Nitrógeno Total y Sólidos Suspendidos Totales. Este Control podrá ser requerido por la AIC hasta dos veces durante el transcurso del PAM no superando un total de cuatro muestras anuales.

#### **5.3.2. Procedimiento**

El Control Externo comprenderá las siguientes tareas:

- análisis de muestras duplicadas colectadas por la hidroeléctrica en un laboratorio a designar por la AIC.
- análisis de muestras adicionadas provistas por la AIC en el laboratorio designado/contratado por la hidroeléctrica. Este control se realizará dentro del período comprendido en el PAM cuando la AIC lo estime conveniente, comunicando a la hidroeléctrica la modalidad y número de muestras a analizar y todos los detalles operativos que hagan a la realización de dicho Control, dentro de las 48 (cuarenta y ocho) horas de recibida la confirmación de fechas de muestreo por parte de la Hidroeléctrica.

#### 5.4. PRESENTACIÓN DE LA INFORMACIÓN

La hidroeléctrica deberá presentar a la AIC un informe de resultados de los controles efectuados dentro del Plan de control de calidad analítico. El documento deberá contener al menos la siguiente información según sea el control ejecutado:

##### a- Control de equipos de campo

- ✓ Frecuencia de los controles
- ✓ Toda observación que se estime necesaria o conveniente
- ✓ La información deberá ser presentada como anexo del informe de resultados de cada monitoreo (Informe Parcial).

##### b- Control intralaboratorio

- ✓ Protocolo escrito de las técnicas analíticas y de la secuencia metodológica aplicada en los diferentes ensayos.
- ✓ Resultados obtenidos en cada uno de los parámetros controlados.
- ✓ La información deberá ser presentada dentro de los 90 días de iniciadas las tareas de monitoreo.

##### c- Control externo

- ✓ Protocolo escrito de las técnicas analíticas y de la secuencia metodológica aplicada en los diferentes ensayos.
- ✓ Resultados obtenidos en los parámetros controlados.
- ✓ La información deberá ser presentada dentro de los 30 días de realizado el análisis de las muestras duplicadas. De igual manera, la AIC comunicará a la hidroeléctrica los resultados derivados del control efectuado mediante las muestras adicionales.

#### 6. LABORATORIOS A CARGO DE LAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS

La Hidroeléctrica deberá presentar mínimamente la siguiente información del/los laboratorio/s encargado/s de efectuar los análisis de aguas y sedimentos:

- ✓ Nombre del Laboratorio
- ✓ Dirección postal, correo electrónico y teléfono
- ✓ Responsable Técnico
- ✓ Profesionales y Técnicos integrantes
- ✓ Habilitaciones y/o permisos
- ✓ Informes de Auditorías del área técnica\*
- ✓ Descripción de las instalaciones y del equipamiento
- ✓ Capacitación del personal en aspectos técnicos (realizada y prevista para el año en curso)

*\* Para el caso específico del análisis de fósforo total (PT) en aguas se exigirá la presentación de constancias de planes de mejora, capacitaciones y/o participación en ensayos de aptitud emitidas por el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) – Servicio Argentino de Interlaboratorios (SAI).*

El/los laboratorio/s a cargo de las determinaciones analíticas deberán aplicar las técnicas y metodologías requeridas en el ítem 4 y cumplimentar lo indicado en el ítem 5 del presente protocolo.

## **7. EQUIPO TÉCNICO DESTINADO A EJECUTAR LAS TAREAS DE CAMPO**

La Hidroeléctrica deberá presentar los antecedentes del Equipo Técnico (consultora, contratista, personal propio, etc.) que ejecutará los muestreos, así como información detallada del instrumental a utilizar en las tareas de campo, de la embarcación y movilidad destinadas a tal fin.

El equipo de trabajo que ejecute las tareas y actividades de muestreo requeridas en este protocolo, deberá contar con un Representante Técnico (RT) a cargo del equipo, que será responsable del cumplimiento de las especificaciones indicadas en el ítem 4 del presente documento. El RT debe ser profesional (Técnico, Licenciado, Ingeniero) de una carrera con conocimiento en ciencias ambientales y técnicas de muestreos en ambientes acuáticos (loticos y lenticos).

El equipo de trabajo, o al menos el RT, deberá contar con experiencia certificable de al menos tres (3) años en la ejecución de tareas y actividades de muestreo (colección y manipulación de muestras de agua y sedimento, caracterización ambiental in situ, interpretación y evaluación de resultados). De preferencia, contar con experiencia en la ejecución de monitoreos estacionales (cuatro muestreos anuales) desarrollados en cuerpos de agua de la región del Comahue.

## **8. APROBACIÓN DEL PROGRAMA DE MONITOREO Y VIGILANCIA**

La Hidroeléctrica deberá presentar anualmente (entre octubre y noviembre) a la AIC para su revisión y aprobación, la planificación de los monitoreos previstos para el ciclo anual siguiente, de acuerdo a los Sub Programas requeridos en este protocolo. La información que deberá presentarse se indica a continuación:

- ✓ Cronograma de muestreo con las tareas y actividades previstas, según los Sub Programas a ejecutar durante el ciclo anual (ítem 3).
- ✓ Información del/los laboratorio/s encargado/s de efectuar los análisis de aguas y sedimentos (ítem 6).
- ✓ Antecedentes y conformación del Equipo Técnico a cargo de los muestreos (ítem 7).

La AIC comunicará al CONCESIONARIO la aprobación de la planificación anual presentada si ésta se ajusta a los requerimientos indicados en el presente protocolo; en caso contrario se indicarán las no conformidades y las modificaciones que sean necesarias realizar para cumplimentar los requisitos indicados en el presente protocolo.

## **9. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DEL PROGRAMA DE MONITOREO**

### **9.1. INFORMES PERIÓDICOS**

La Hidroeléctrica deberá presentar a la AIC para su evaluación y aprobación Informes Parciales de cada uno de los muestreos realizados y un Informe Final que contenga todos los datos generados en el ciclo anual.

#### **a- Informes Parciales**

En estos Informes se incluirán todos los registros obtenidos en cada uno de los muestreos establecidos en el PAM y el MSC.

Dentro de los 30 días posteriores a la realización de las tareas de campo correspondientes, dichos registros deberán ser cargados en la base de datos interna (*intranet*) establecida entre la AIC y la Hidroeléctrica y presentados asimismo en un documento digital que contenga los datos obtenidos y una descripción de las tareas realizadas.

#### **b- Informe Final**

En este Informe se presentarán e interpretarán todos los datos generados durante el desarrollo del ciclo anual del PAM, MSC y MET.

Dentro de los 45 días posteriores a la culminación de las tareas de campo previstas en cada uno de los Sub Programas, dichos Informes deberán ser presentados en un documento digital que contenga los datos obtenidos, una descripción de las tareas realizadas y una interpretación de los resultados.

Para el caso del MET, los registros deberán también ser cargados en la base de datos interna (*intranet*) establecida entre la AIC y la Hidroeléctrica.

### **9.2. COMUNICACIONES EXTRAORDINARIAS**

Estas comunicaciones no tienen una periodicidad preestablecida debido a que responden a la detección, durante los muestreos de rutina o entre los mismos, de circunstancias particulares tales como floraciones algales, presencia de contaminantes o cualquier otro evento extraordinario que, a juicio de la Hidroeléctrica, puedan afectar la calidad del agua de los ambientes monitoreados. En estos casos la Hidroeléctrica deberá únicamente comunicar del hecho detectado a la AIC para su consideración.

### **10. VALORES DE REFERENCIA**

Los valores de referencia (VR) son un conjunto o rango de valores que permiten detectar rápidamente valores atípicos (*outliers*) o por fuera de los VR que podrían estar indicando



alguna situación anormal, evento puntual o contingencia. Los VR permiten así analizar e interpretar los resultados obtenidos para las distintas variables durante los monitoreos. En este sentido, la AIC suministrará anualmente a la Hidroeléctrica los VR para cada variable monitoreada en los distintos ambientes. El registro de un valor atípico, debe ser informado inmediatamente a la AIC según se indica en el ítem 9.2.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

APHA; AWWA, WEF (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23° edition.

CARTER, M. R. (1993). Soil Sampling and Methods of Analysis. Canadian Society of Soil Science, Cap. 23:213-229. Kuo, S., 1996. Phosphorus. Cap. 12. Methods of Soil Analysis; Part 3 Chemical Methods. SSSA Book Series Nº 5.

GOLTERMAN, H. (2004). The Chemistry of Phosphate and Nitrogen Compounds in Sediments. Kluwer Academic Publishers, London. 280 pp.

GOLTERMAN, H. L., CLYMO, R. S. & OHNSTAD, M. A. (1978). Methods of Physical and Chemical Analysis of Fresh Waters. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 214 pp.

GRASSHOFF, M., K. EHRHARDT & K. KREMLING (1983). Methods of seawater analysis. Grasshoff, M; Ehrhardt, K. & Kremling, K. (Ed.), 419 pp.

HIJLTJES, A. & LIJKLEMA, L. (1980). Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. Journal of Environmental Quality (3): 405-407.

Ingram, R. (1971). Sieve Analysis. Procedures in Sedimentary Petrology. Ed. Wiley, London: 49- 68. Galehouse, J. Sedimentation Analysis, Ed. Wiley, London: 69-94

INTI & AIC (2017). Método Armonizado *Escherichia coli*, Técnica del Número más Probable (NMP/100 mL), correspondiente al método 9221F, Procedimiento del sustrato fluorogénico (procedure using fluorogenic substrate), SM 23° edición 2017.

LANGMUIR, D. (1997). Aqueous environmental geochemistry. Pearson, Prentice Hall. pp. 601.

LUND, J. W. G., KIPLING, C. & LE CREN, E. D. (1958). The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. *Hydrobiologia*, 11 (2):143-170. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00007865>

MACKERETH, FIF., HERON, J. & TALLING, J. F. (1978). *Water analysis: some revised methods for limnologist*. London: Freshwater Biological Association. 121 pp.

MITCHELL, B.G., KAHRU, M., WIELAND, J. & STRAMSKA, M. (2003). Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved materials and phytoplankton for discrete water samples, in: *Ocean Optics Protocols For Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 4, Inherent optical properties: instruments, characterization, field measurements and data analysis protocols*, edited by: Mueller J. L., Fargion, G. S. and McClain, C. R., NASA Tech. Rep., Greenbelt, Maryland, 9: 39–64.