



Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente • N.º 52 • 2025 • ISSN 2422-5703 • <https://revistas.unc.edu.ar/index.php/revista-asagai>
Ceballos E., Otero N., Zabala M.E. y S. Dietrich
Estudio de la atenuación natural del nitrato en aguas subterráneas: aplicación a urbanizaciones con alto índice de vulnerabilidad social
ee023, <https://doi.org/10.59069/24225703ee023>

Estudio de la atenuación natural del nitrato en aguas subterráneas: aplicación a urbanizaciones con alto índice de vulnerabilidad social

Study of natural attenuation of nitrate in groundwater: application to urbanizations with a high index of social vulnerability

Elina Ceballos^{1,2*}

Neus Otero³

María Emilia Zabala^{1,2}

Sebastián Dietrich^{1,2}

*Contacto

Recibido: 9 de octubre de 2024 ▪ Aceptado: 16 de enero de 2025 ▪ Publicado: 12 de febrero de 2025

Resumen

La desnitrificación es el principal proceso natural para atenuar la contaminación por nitrato en las aguas subterráneas. En este trabajo se ha estudiado la atenuación natural del nitrato por desnitrificación en aguas subterráneas utilizadas para diferentes usos en urbanizaciones con alto índice de vulnerabilidad social, localizadas en la cuenca media del río Matanza-Riachuelo, Buenos Aires, Argentina. El proceso de desnitrificación natural y su alcance ha sido evaluado utilizando la composición isotópica del nitrógeno y oxígeno del nitrato disuelto ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ y $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$). Además, los isótopos estables del nitrato fueron utilizados para identificar la fuente de contaminación por nitrato en las aguas subterráneas. Las concentraciones del nitrato disuelto en las aguas subterráneas estudiadas variaron entre 45 y 128 mg/L. La composición isotópica de

$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ varió en un rango entre +7,4 ‰ y +18,4 ‰ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ varió entre +3,6 ‰ y +9,3 ‰. La mayoría de las muestras de agua extraída de los pozos de abastecimiento privado muestran valores isotópicos similares a los de la fuente de nitrato por efluentes de sistemas sépticos. El porcentaje de desnitrificación estimado varió entre 5 % y 31 %, lo que indica que la atenuación natural del nitrato es baja. Esto sugiere que existe una baja proporción del nitrato que se elimina por desnitrificación natural en las aguas subterráneas analizadas.

Palabras clave: cuenca del río Matanza-Riachuelo, desnitrificación, isótopos

1 Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo Jorge Usunoff" (IHLLA). Azul. Buenos Aires. Argentina.

2 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

3 Grup de Mineralogia Aplicada, Geoquímica i Hidrogeologia, Facultat de Ciències de la Terra. Universitat de Barcelona (UB). Barcelona. España.

Artículo publicado en el marco del Dossier Temático "Celebración del 40 aniversario de la creación del Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo Jorge Usunoff" (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires - Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires).

Abstract

Denitrification is the main natural process to attenuate nitrate contamination in groundwater. In this work the attenuation of nitrate by denitrification has been studied in groundwater used for different purposes in urbanizations with a high index of social vulnerability located in the middle basin of the Matanza-Riachuelo River, Buenos Aires, Argentina. The denitrification process and its extent have been characterized using the isotopic composition of nitrogen and oxygen of dissolved nitrate ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ y $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$). In addition, stable nitrate isotopes have been used to identify the source of nitrate contamination in groundwater. The dissolved nitrate in the studied groundwater varied between 45 and 128 mg/L. The isotopic composition of $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ varied between +7.4 ‰ and +18.4 ‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$ varied between +3.6 ‰ and +9.3 ‰. Most water samples taken from private supply wells show isotopic values similar to those of the nitrate source from leakage from septic system. The estimated percentage of denitrification varied between 5% and 31%, suggesting that natural nitrate attenuation is low. Hence, only a low proportion of nitrate is removed by natural denitrification in the groundwater analyzed.

Keywords: basin of the Matanza-Riachuelo river, denitrification, isotope

INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de los recursos hídricos en todo el mundo está disminuyendo debido a la extracción excesiva y a la degradación de la calidad del agua. El aumento de la población mundial ha llevado a una mayor demanda del agua dulce, siendo el agua subterránea un recurso vital que representa aproximadamente el 30% del agua dulce del mundo. Este crecimiento poblacional, además, ha aumentado la demanda de alimentos generando actividades agrícolas-ganaderas intensivas, las cuales suelen conllevar una aplicación excesiva de nitrógeno en forma de fertilizantes orgánicos (estiércol) y sintéticos. Este exceso de fertilización origina cambios en las proporciones de distribución de nitrógeno en el ciclo biogeoquímico, lo que provoca niveles elevados de nitrato (NO_3^-) en las aguas subterráneas (Torres-Martínez et al., 2021). Asimismo, el importante crecimiento de la población urbana genera la descarga de aguas residuales domésticas e industriales y efluentes de pozos sépticos, las cuales son fuentes importantes de nitrato en zonas urbanas (Grimmeisen et al., 2017).

El consumo de agua con altas concentraciones de NO_3^- puede plantear riesgos para la salud humana, por ejemplo, metahemoglobinemia, cáncer de colon rectal, enfermedades de la tiroides (Ward et al., 2018).

La desnitrificación es el principal proceso natural para atenuar la contaminación por nitrato en las aguas subterráneas. Consiste en una reacción redox que ocurre durante el metabolismo microbiano en condiciones anaeróbicas o en condiciones de disponibilidad de oxígeno restringida (oxígeno disuelto < 2 mg/L, Cey et al., 1999). La desnitrificación puede eliminar el NO_3^- transformándolo a nitrógeno gas (N_2). Algunos estudios han evaluado el alcance de la desnitrificación natural en las aguas subterráneas, indicando que varía entre 10 % y 60 % (Rivett et al., 2008; Carrey et al., 2013).

El estudio de los isótopos estables de los compuestos de nitrógeno ha demostrado ser una herramienta muy útil para conocer la eficacia de la desnitrificación en los acuífe-

ros. Durante la desnitrificación, a medida que la concentración de NO_3^- disminuye, el nitrógeno (N) y el oxígeno (O) del NO_3^- residual se enriquecen en sus isótopos pesados $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (Aravena y Robertson, 1998). Este fraccionamiento isotópico (ϵ) permite distinguir si la disminución en las concentraciones del NO_3^- se debe a una desnitrificación eficaz o a una dilución con aguas no contaminadas. El ϵN y ϵO del NO_3^- disuelto determinado a escala de laboratorio, en experimentos de desnitrificación realizados en condiciones controladas, puede aplicarse posteriormente a escala de campo para estimar el alcance de la atenuación de NO_3^- durante la desnitrificación (Ceballos et al., 2020). Además, como los valores iniciales de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del NO_3^- difieren entre las diferentes fuentes de NO_3^- (fertilizantes inorgánicos/orgánicos, suelo, sistemas sépticos), la composición isotópica del nitrato se considera una herramienta confiable para determinar el origen del nitrato en las aguas subterráneas (Kendall et al., 2007).

En Argentina, la degradación de las aguas subterráneas por la presencia de NO_3^- es una de las problemáticas más comunes debido al uso de extensas áreas destinadas a actividades agrícola-ganaderas, como así también a causa de la alta densidad poblacional sin un sistema de saneamiento (Martínez et al., 2014; Ceballos et al., 2020; Romanelli et al., 2020; Blarasin et al., 2021). La cuenca del río Matanza-Riachuelo (CMR) es la cuenca más poblada, industrializada y contaminada de Argentina. La Autoridad de Cuenca Matanza-Riachuelo (ACUMAR) realiza el monitoreo de la calidad química del agua subterránea de la cuenca, y ha detectado en varios sectores de la CMR contenidos de nitrato que superan el límite admisible establecido por el Código Alimentario Argentino (CAA) para consumo humano (45 mg/L; ACUMAR 2016). Esto se convierte en un potencial riesgo para la población ya que en varias zonas de la cuenca el agua utilizada para las actividades humanas incluyendo el agua de consumo es de origen subterráneo, principalmente en los sectores donde la población se encuentra desvinculada de servicios de agua de red y saneamiento.

En este estudio, el objetivo general es evaluar la atenuación natural del nitrato por desnitrificación en aguas subterráneas en los sectores de urbanizaciones con alto índice de vulnerabilidad social. Los objetivos específicos son i) Determinar si se produce la desnitrificación natural en las aguas subterráneas contaminadas; ii) Calcular el alcance de la desnitrificación natural en las aguas subterráneas del sitio de estudio y iii) identificar el origen de la contaminación por nitrato. En este contexto, se espera que los resultados obtenidos en este estudio proporcionen el conocimiento científico necesario para diseñar estrategias de remediación eficaces, así como para una gestión eficiente de las aguas subterráneas contaminadas.

ZONA DE ESTUDIO

La CMR está localizada al NE de la provincia de Buenos Aires, Argentina (Figura 1), ubicada entre las latitudes $34^{\circ} 37' 7''$ S y $35^{\circ} 7' 13''$ S y longitudes $59^{\circ} 4' 12''$ O y $58^{\circ} 20' 60''$ O. Esta cuenca cubre un área aproximada de 2.065 km² y tiene una población que supera los 4 millones de habitantes (10 % del país; INDEC, 2010) distribuidos en 15 jurisdicciones administrativas. Alrededor del 25 % de la población total del CMR vive en Urbanizaciones Emergentes (UREM), definidas por Agua y Saneamientos Argentinos S.A. (AySA), y se clasifican en tres tipologías: villas, asentamientos y complejos habitacionales. En la totalidad de la cuenca se han identificado 593 UREM. Aproximadamente 1 millón de personas tienen altos índices de vulnerabilidad social, la mitad sin acceso a redes de saneamiento y la cuarta parte sin agua potable (Pasqualini et al., 2019).

En el sector medio de la cuenca se ubican los partidos de Morón, Merlo, La Matanza, Ezeiza, Almirante Brown y

Esteban de Echeverría (Figura 1). Acorde a Pasqualini et al. (2019), aproximadamente el 70 % de la población ubicada en zonas de Riesgo Sanitario Ambiental (RSA) alto y muy alto se distribuyen principalmente en los partidos de La Matanza y Esteban de Echeverría. Este último contiene 62 UREM con viviendas no conectadas al agua de red y que, por tanto, se abastecen principalmente de agua subterránea extraída a través de perforaciones domiciliarias. Los barrios denominados Santa Lucía y El Triunfo II, ubicados al SE del partido de Esteban de Echeverría, fueron 2 UREM con altos índices de vulnerabilidad social seleccionadas para este estudio (Figura 2). La población estimada en Santa Lucía es de 3410 habitantes en 885 hogares y en el Triunfo II es de 1859 en 456 hogares.

Los principales acuíferos que son explotados en la CMR son el acuífero Superior (acuífero libre) y el acuífero Puelche (acuífero semiconfinado). El Acuífero Superior recibe recarga natural a través de la infiltración de agua de lluvia (0,133 m/a, considerando una precipitación media anual de 1.100 mm/a) y por la actividad antrópica (0,2 m/a; Scioli y Burgos 2015). El Acuífero Puelche se recarga directamente desde el Acuífero Superior por filtración vertical, especialmente en las partes alta y media de la cuenca (Vives et al. 2013). Las descargas de agua subterránea se localizan en cuerpos de agua superficiales (arroyos, ríos) y en el Río de la Plata. Los niveles piezométricos de los acuíferos Superior y Puelche responden simultáneamente a las elevaciones de recarga estacional y a las disminuciones de la estación seca, lo que indica una estrecha conexión entre ambos acuíferos (Zabala et al. 2016). En ambos acuíferos el flujo de agua subterránea regional es de SO a NE, sin embargo, en el Acuífero Superior el flujo de agua subterránea está influenciado por los arroyos y el río Matanza-Riachuelo (Vives et al. 2013).



Figura 1. Ubicación de la cuenca del río Matanza-Riachuelo y del partido de Esteban de Echeverría.

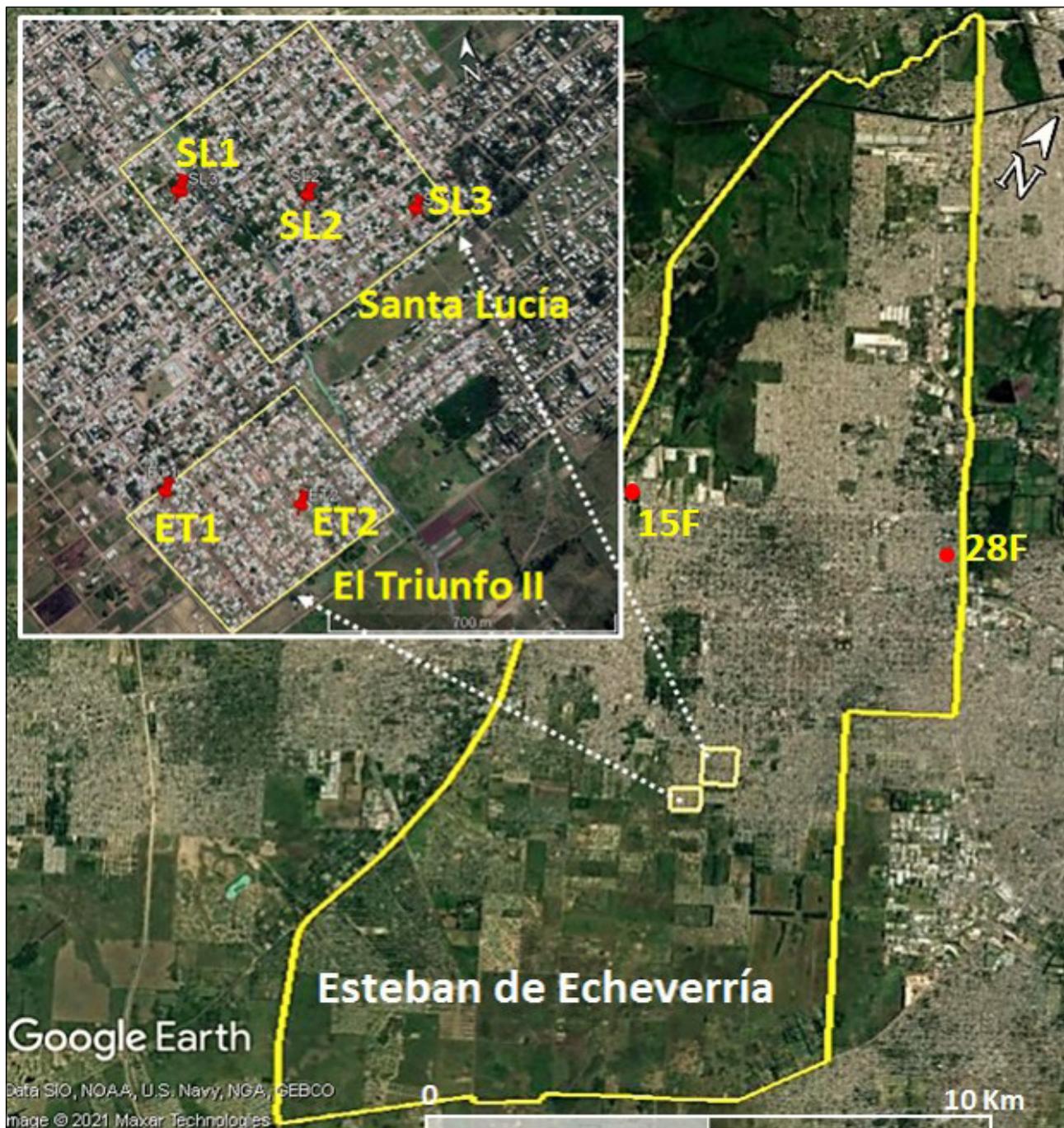


Figura 2. Mapa de distribución de los puntos de muestreo del agua subterránea en las urbanizaciones emergentes (Santa Lucía y El Triunfo II) del partido de Esteban de Echeverría.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Muestreo de agua subterránea

El muestreo de agua subterránea se realizó en el sector medio de la CMR. Las muestras fueron recolectadas de 4 pozos de monitoreo (muestras 15F, 21F, 26F y 28F) y de 5 pozos de abastecimiento privado (muestras SL1, SL2, SL3, ET1 y ET2). Los pozos de monitoreo pertenecen a la red de ACUMAR que monitorea el sector de la cuenca media (ver la ubicación en la Figura 1). Estos pozos tienen profundida-

des que varían entre 10 y 20 m, y captan agua del acuífero Superior. Los pozos de abastecimiento privado se localizan en las urbanizaciones emergentes Santa Lucía y El Triunfo II del partido de Esteban de Echeverría (Figura 2). El criterio de selección de las viviendas fue realizado a partir de información antecedente en cuanto a la dirección del movimiento del flujo subterráneo y a los contenidos de nitratos en sectores circundantes. El muestreo de agua subterránea fue realizado en noviembre de 2020. Se recolectaron las muestras siguiendo el procedimiento estándar para el muestreo de agua subterránea. La profundidad de los pozos privados va-

ría aproximadamente entre 20-30 m en el barrio Santa Lucía (muestras SL1, SL2 y SL3) captando agua del acuífero Superior, mientras que la profundidad de los pozos privados en el barrio El Triunfo II es aproximadamente superior a los 30 m (muestra ET1 Y ET2) captando agua del acuífero más profundo (acuífero Puelche).

La recolección de las muestras se realizó en botellas de polipropileno de 1 L con doble tapón (interno y externo) con cierre hermético (rosca) para la determinación de elementos mayoritarios y la concentración de NO_3^- . En viales de 10 ml por duplicado se recolectó agua para el análisis isotópico ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ y $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$). Estas muestras se filtraron a través de filtros de nylon de 0,22 μm . Todas las muestras fueron puestas en conservadoras portátiles y mantenidas en frío con geles refrigerantes hasta la entrega en el laboratorio.

Técnicas analíticas

La determinación de los elementos químicos mayoritarios en las muestras de agua recolectadas de las UREM se realizó en el laboratorio de agua del IHLLA siguiendo las metodologías propuestas por American Public Health Association (APHA, 2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. La determinación de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ se realizó utilizando espectrofotómetro de absorción atómica de llama (EAA), equipo EAA SHIDMAZU AA6800; para el Cl^- el método fue el SM4500-Cl-B argentometría, Digrate Jecons (buretas digitales); el SO_4^{2-} por EPA método 375.4, equipo Espectrofotómetro UV-visible Thermo Aquamate; HCO_3^- y Alcalinidad por titulación. El contenido de NO_3^- se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Asimismo, los análisis isotópicos incluyeron la $\delta^{15}\text{N}$ y la $\delta^{18}\text{O}$ del NO_3^- disuelto y se realizaron siguiendo el método de reducción de cadmio (Mcllvín y Altabet, 2005; Ryabenko et al., 2009). Ambas determinaciones fueron realizadas en los Servicios Científicos-Técnicos de la Universidad de Barcelona, España.

Los isótopos estables se miden como la relación entre el isótopo más pesado (^{15}N) y el más liviano (^{14}N). Las medi-

das se expresan en notación δ por mil relativo a estándares internacionales como se expresa en la Ecuación 1:

$$\delta^{15}\text{N} = (R_{\text{muestra}} - R_{\text{estándar}}) / R_{\text{estándar}}; \text{ donde } R = ^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \quad (1)$$

El estándar de referencia para $\delta^{15}\text{N}$ es N_2 atmosférico (AIR), mientras que el $\delta^{18}\text{O}$ fue dado en relación al estándar de Viena de la media del agua oceánica (V-SMOW).

La reproducibilidad de la desviación estándar de las muestras fue de $\pm 1.0 \%$ para el $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ y $\pm 1.5 \%$ para el $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización hidroquímica de las aguas subterráneas en las UREM estudiadas

Los datos hidroquímicos de las 5 muestras de agua subterránea recolectadas en los barrios Santa Lucía y El Triunfo II muestran valores de pH entre 7,4 a 7,9 sugiriendo condiciones neutras a alcalinas. La conductividad eléctrica (CE) varió entre 1210 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 1380 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el barrio Santa Lucía, mientras que en el barrio El Triunfo II varió entre 835 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 865 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 1). Las concentraciones HCO_3^- variaron desde 474 mg/L hasta 619 mg/L, mientras que las concentraciones de Na^+ oscilaron entre 130 y 232 mg/L. En general, las aguas subterráneas de ambos barrios son del tipo HCO_3^- -Na coincidiendo con lo determinado en otra UREM ubicada al N del partido de Esteban de Echeverría (barrio San Ignacio, Ceballos et al., 2021). Las concentraciones de SO_4^{2-} y Cl^- como así también la CE fueron mayores en las aguas extraídas del barrio Santa Lucía que las extraídas del barrio El Triunfo II, esto sugiere que las aguas poco profundas extraídas del Acuífero Superior podrían estar más afectadas por diferentes fuentes de contaminación, que las aguas más profundas utilizadas en las viviendas analizadas del barrio El Triunfo II.

Tabla 1. Composición química de las muestras de agua subterránea recolectadas en las UREM: Santa Lucía y El Triunfo II (partido de Esteban de Echeverría).

Muestra	Acuífero	pH	CE $\mu\text{S}/\text{cm}$	TA mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	Na^+ mg/L	K^+ mg/L	HCO_3^- mg/L	Cl^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L
SL1	Superior	7,47	1306	489	85,48	45,47	130,00	14,38	596,8	82,82	21,77
SL2	Superior	7,42	1380	507	81,26	24,85	189,15	12,25	618,8	82,38	36,66
SL3	Superior	7,77	1210	503	26,17	14,66	232,04	10,90	613,9	63,17	34,93
ET1	Puelche	7,73	835	389	15,02	10,10	189,15	9,58	474,5	20,61	15,49
ET2	Puelche	7,91	865	437	17,17	6,44	183,71	9,62	533,2	28,99	10,26

Concentración de nitrato y valores isotópicos

La concentración de nitrato y los datos isotópicos $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del NO_3^- disuelto obtenidos de las muestras de agua subterránea se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Contenido de NO_3^- e isótopos medidos en muestras de agua subterránea del sector medio de la CMR.

	Muestra	NO_3^- (mg/L)	$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ (‰)
Cuenca media	15F	15	9,0	1,1
	21F	43	18,4	9,3
	26F	66	17,2	8,7
	28F	32	12,7	5,4
	SL1	124	9,7	4,1
	SL2	128	12,4	4,6
	SL3	45	10,9	4,6
	ET1	51	8,7	3,6
	ET2	10	7,4	4,2

La concentración de NO_3^- detectada en el agua subterránea extraída desde los pozos de monitoreo (15F, 21F, 26F y 28F) varió entre 15 mg/L y 66 mg/L con un valor promedio de 39 mg/L, sin embargo, el contenido de NO_3^- en las muestras de los pozos de abastecimiento privado (SL1-3; ET1 y ET2) fue superior (entre 45 mg/L -128 mg/L, con un promedio de 72 mg/L). Las muestras 15F y ET2 contienen concentraciones cercanas al fondo químico natural definido por Zabala et al. (2016) para las aguas subterráneas de la cuenca (10 mg/L). En las muestras de aguas subterráneas extraídas desde los pozos de abastecimiento privado las concentraciones de NO_3^- superan el límite permitido para el consumo humano por el CAA (45 mg/L). Las elevadas concentraciones de nitrato en el barrio Santa Lucía se encuentran entre 45 y 128 mg/L con un promedio de 99 mg/L. Mientras que, en el barrio El Triunfo II se detectan concentraciones más bajas (51 mg/L). Concentraciones aún más elevadas (aproximadamente 200 mg/L, Ceballos et al., 2020) fueron detectadas en pozos de abastecimiento privado en un sector con una alta

densidad poblacional al N del partido de Esteban de Echeverría. La diferencia en el contenido de nitrato de las aguas subterráneas entre ambos barrios estudiados podría deberse principalmente a que en el barrio Santa Lucía los pozos captan agua del acuífero Superior (~20 m de profundidad), más cerca de la superficie por tanto más cerca de las fuentes de contaminación. Mientras que, en el barrio El Triunfo II los pozos captan agua del acuífero más profundo (acuífero Puelche), aguas más resguardadas de las fuentes contaminantes.

El contenido de Cl^- puede ser indicativo para identificar fuentes de contaminación antrópicas, como lixiviados de aguas residuales, fertilizantes y estiércol de origen animal (Torres-Martínez et al., 2021). En las muestras extraídas de pozos de abastecimiento privado se observa una correlación positiva ($r^2= 0,696$) entre el NO_3^- y el Cl^- (Figura 3A) en donde concentraciones altas de NO_3^- coinciden con elevadas concentraciones de Cl^- . Además, se puede diferenciar claramente entre las aguas del Acuífero Superior contaminadas por nitrato y elevados contenidos de cloruro, de las aguas del acuífero Puelche con menor contenido tanto en Cl^- y NO_3^- .

La representación gráfica de las relaciones molares de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ y la concentración de Cl^- se utiliza para distinguir las diferentes fuentes de nitrato (Torres-Martínez et al., 2021; Blarasin et al., 2021; Grimmeisen et al., 2017). Altas concentraciones de Cl^- y bajos valores de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ se observan en fuentes de nitrato provenientes de estiércol animal, de las aguas residuales urbanas, mientras que fuentes agrícolas suelen tener bajas concentraciones de Cl^- y altos valores de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ (Romanelli et al., 2006). En la Figura 3B, las muestras del acuífero Superior se asocian con valores altos de Cl^- y baja relación de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ lo que sugiere que el nitrato podría derivar de aguas residuales urbanas. En el acuífero más profundo (acuífero Puelche) el nitrato podría derivar del suelo (ET2) o por la mezcla de ambas fuentes (ET1). Esto sugiere, que el acuífero menos profundo está significativamente más influenciado por el impacto humano y, en consecuencia, es altamente vulnerable a la contaminación por fuentes antrópicas.

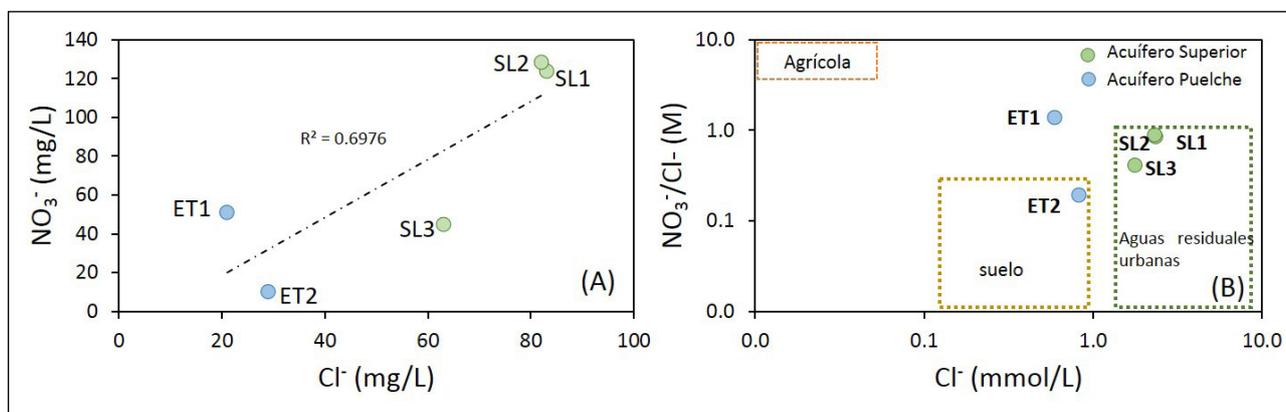


Figura 3. Relación entre: (A) concentraciones de Cl^- y NO_3^- ; (B) concentraciones molares de Cl^- y las relaciones molares $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ de las muestras de agua subterránea extraídas de las UREM.

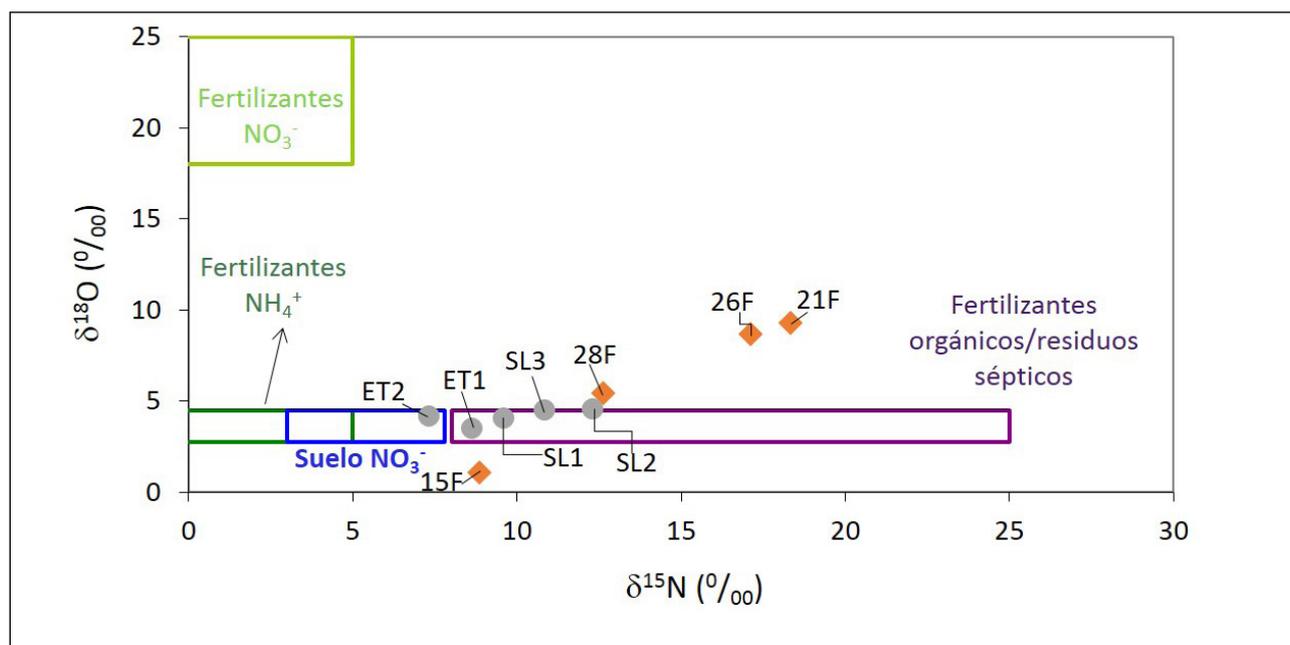


Figura 4. Gráfica del $\delta^{18}\text{O}$ en función de $\delta^{15}\text{N}$ del nitrato de diversas fuentes de N. Los recuadros representan el rango isotópico de las principales fuentes de nitrato (adaptado de Vitòria et al., 2004).

La composición isotópica de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ en las muestras de los pozos de monitoreo, varió en un rango entre +9,0 ‰ y +18,4 ‰ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ varió entre +1,1 ‰ y +9,3 ‰, mientras que en los pozos de abastecimiento privado el $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ varió entre +7,4 ‰ y 12,4 ‰ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ varió entre +3,6 ‰ y 4,6 ‰ (Tabla 2).

La identificación de las fuentes de nitrato en las aguas subterráneas se realizó graficando los valores medidos de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato, junto con los rangos de valores isotópicos de referencia de las principales fuentes de nitrato (Figura 4). Las muestras extraídas de los pozos de abastecimiento privado tienen valores isotópicos similares a una fuente de nitrato de estiércol/residuos sépticos ($\delta^{15}\text{N}$ entre +8 y +25 ‰ y $\delta^{18}\text{O}$ entre +2,7 y +4,5 ‰) con excepción de la muestra ET2 que tiene valores similares a una fuente de nitrato proveniente desde el suelo ($\delta^{15}\text{N}$ entre +3 y +7,8 ‰ y $\delta^{18}\text{O}$ entre +2,7 y +4,5 ‰). Esto sugiere que la fuente de nitrato en las aguas subterráneas extraídas de las urbanizaciones emergentes proviene principalmente de efluentes de los sistemas sépticos cercanos a los sitios de muestreo. Sin embargo, en las muestras extraídas de los pozos de monitoreo 15F, 21F, 26F y 28F, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ difieren de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato derivado de fuentes de estiércol/residuos sépticos, por lo que no es posible discernir la fuente de nitrato a partir de este gráfico.

El $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato producido a partir de la nitrificación de amonio, ya sea porque proviene del suelo o fertilizantes orgánicos, puede calcularse mediante la Ecuación 2 (Mayer et al., 2001),

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = 1/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + 2/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

donde $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ representa el valor del oxígeno atmosférico y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ el valor medido en muestras de las aguas subterráneas.

Para las muestras estudiadas, se calculó el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato producido a partir de la nitrificación del NH_4^+ utilizando el valor $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ promedio medido en las aguas subterráneas de la CMR por Armengol et al. 2017 (acuífero Superior -6,0 ‰ y acuífero Puelche -5,7 ‰). Mientras que, se asumió un valor isotópico de oxígeno atmosférico de +23,5 ‰ (Kroopnick y Craig, 1972). El $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ obtenido para el acuífero Superior es de +3,8 ‰, mientras que para el acuífero Puelche es de +4,0 ‰. La mayoría de las muestras extraídas de los pozos de abastecimiento privado muestran una cercanía al valor isotópico producido por nitrificación. Sin embargo, en las muestras extraídas de los pozos de monitoreo los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ están por encima del estimado, sugiriendo que en estos sectores de la cuenca otros procesos de fraccionamiento estarían ocurriendo y por tanto enmascarando el proceso de nitrificación.

Atenuación natural del nitrato por proceso de desnitrificación

El aumento acoplado de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ está relacionado con el proceso de desnitrificación dado que produce un aumento en los valores isotópicos de la fuente de nitrato original debido a la discriminación de isotopos más pesados (^{15}N , ^{18}O) de los isotopos más ligeros (^{14}N , ^{16}O).

La Figura 5 muestra la relación entre $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del NO_3^- de las muestras de agua subterránea con excepción de las muestras ET1, ET2 y 15F debido a que estas muestras podrían estar relacionadas a un proceso de nitrificación. En la gráfica se observa una correlación lineal positiva ($r^2=0,964$)

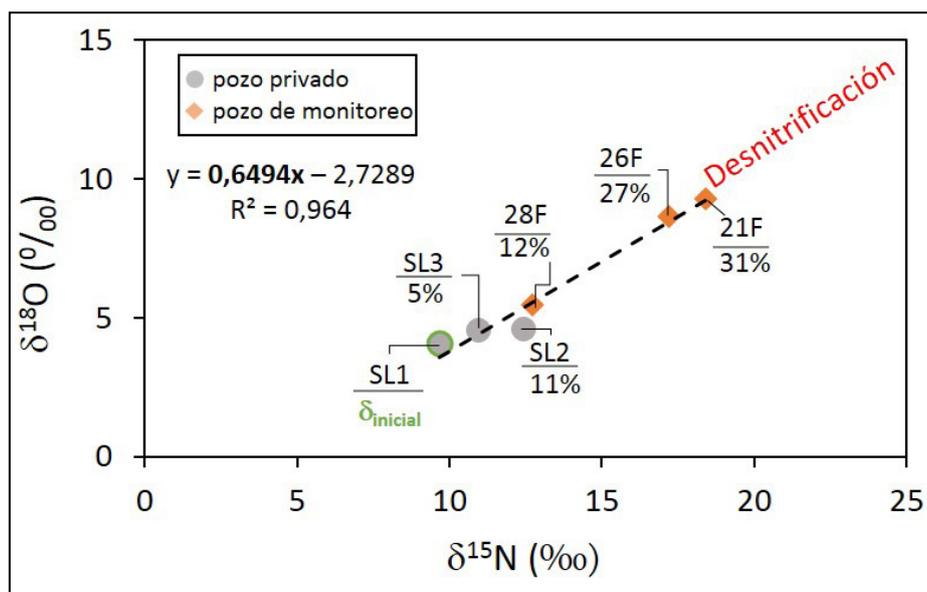


Figura 5. Gráfica de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{15}\text{N}$ de las muestras de las aguas subterráneas en el sector medio de la CMR. La línea discontinua representa la regresión lineal de las muestras. Debajo del nombre de cada muestra se representa el porcentaje de desnitrificación.

entre $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$, con una pendiente de 0,64. Esto sugiere que la desnitrificación es uno de los procesos que estaría afectando la composición isotópica del nitrato. Ceballos et al. (2020) obtuvieron valores similares (pendiente 0,55 y $r^2=0,79$) en muestras extraídas de pozos de abastecimiento privado cercanas a la zona de las UREM estudiadas (barrio San Ignacio, partido de Esteban de Echeverría). Asimismo, en varios estudios de desnitrificación en aguas subterráneas a escala de campo han determinado pendientes cercanas a 0,5 (Wunderlich et al., 2013; Puig et al., 2017, Cao et al., 2021). Estos valores de pendientes obtenidas a partir de muestras de campo se los atribuye a la oxidación de los compuestos intermedios (como el NO_2^-) a NO_3^- (Wunderlich et al., 2013).

Las muestras extraídas de los pozos de abastecimiento privado presentan menor fraccionamiento isotópico que las muestras extraídas de los pozos de monitoreo distribuidos en diferentes sectores de la cuenca media. En el barrio Santa Lucía las muestras tienen una huella isotópica similar a su fuente de nitrato (fertilizantes orgánicos/sistemas sépticos, Figura 4), junto con los valores más altos de NO_3^- (Tabla 2). La muestra SL2 es la que presenta un valor más elevado de $\delta^{15}\text{N}$, pero no muestra un incremento de la $\delta^{18}\text{O}$ con respecto a las muestras SL1 y SL3 (Figura 5) sugiriendo que en las muestras de los pozos de abastecimiento privado el proceso de desnitrificación es insignificante. La variación en los valores de ^{15}N pueden estar dados por distintas fuentes o procesos de volatilización, los cuales modifican los valores de ^{15}N pero no los de ^{18}O . Las muestras de los pozos de monitoreo presentan un fraccionamiento isotópico tanto para ^{15}N como para ^{18}O , siendo la muestra 21F la que presenta valores más elevados, indicando existencia de procesos de desnitrificación que implican una reducción natural de NO_3^- .

Estimación del porcentaje de atenuación natural del nitrato

Para caracterizar el alcance de la atenuación natural del

nitrato a escala de campo el porcentaje de desnitrificación es estimado utilizando las composiciones isotópicas medidas en campo y el factor de fraccionamiento (ϵ) isotópico obtenido de experimentos de laboratorio, mediante la siguiente Ecuación (3)

$$\text{DEN (\%)} = [1 - e^{(\delta_{\text{residual}} - \delta_{\text{inicial}}/\epsilon)}] \quad (3)$$

El porcentaje de desnitrificación (DEN) puede ser sobrestimado cuando se utilizan valores de fraccionamiento isotópicos (ϵ) derivados del campo, por lo que se deben utilizar valores de ϵ obtenidos en el laboratorio para evitar interferencias de otros procesos como la dispersión y dilución (Böttcher et al., 1990).

En el cálculo de estimación del porcentaje de desnitrificación, se utiliza la muestra SL1 como valor inicial debido a que es la muestra con mayor contenido de nitrato (124 mg/L) y su composición isotópica ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} = +9,7 \text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = +4,1 \text{‰}$) es el más cercano al valor de su fuente de contaminación (residuos sépticos, Figura 4). El factor de fraccionamiento isotópico (ϵ) utilizado fue el calculado experimentalmente por Ceballos et al. (2020) en el sector medio de la CMR ($\epsilon_{\text{N}} = -23,9 \text{‰}$, $\epsilon_{\text{O}} = -25,7 \text{‰}$).

Basado en el factor de fraccionamiento ϵ_{N} el porcentaje de desnitrificación de las muestras estudiadas varió entre 5 % y 31 %, con una desnitrificación promedio de 17 % (Figura 5). En el barrio Santa Lucía la proporción del nitrato atenuada por desnitrificación es $<10 \%$. En los pozos de monitoreo las muestras 21F (partido de Morón) y 26F (partido de La Matanza), mostraron el porcentaje más alto de desnitrificación (31 % y 27 %, respectivamente). En tanto que en la muestra 28F ubicada en el partido de Esteban de Echeverría y en cercanías de las urbanizaciones emergentes estudiadas, el porcentaje de desnitrificación estimado fue de 12 %. Acorde a los porcentajes estimados, el nitrato atenuado por desnitrificación es evidente en los pozos de monitoreo distribuidos en la cuenca media, mientras que en los pozos de abastecimiento privado de las UREM la atenuación no es

significativa. Sin embargo, se han estimado porcentajes mayores (entre 20 y 30 %) en muestras extraídas de pozos de abastecimiento privado en otros sectores del partido Esteban de Echeverría (Ceballos et al., 2020). Esto sugiere que la atenuación natural del nitrato por desnitrificación progresa de manera desigual en diferentes partes de la cuenca media y el proceso de desnitrificación no puede eliminar completamente el NO_3^- de las aguas subterráneas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el origen de la contaminación por nitrato en las aguas subterráneas y su atenuación natural mediante el proceso de desnitrificación en la cuenca media del río Matanza-Riachuelo, principalmente enfocado en las aguas de pozos de abastecimiento privado, de los habitantes que integran las Urbanizaciones Emergentes (UREM).

El origen de la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas extraídas de los pozos de las UREM proviene principalmente de efluentes de sistemas sépticos. El acuífero menos profundo está significativamente influenciado por el impacto humano, reflejando la alta vulnerabilidad a la contaminación por fuentes antrópicas. El estudio de la atenuación de la contaminación por nitrato a través del proceso de desnitrificación natural determinó que ésta es baja (desnitrificación promedio 17 %). En la UREM Santa Lucía, el porcentaje de desnitrificación no es significativo. Esto indica que existe una baja proporción del nitrato que se elimina por desnitrificación natural en las aguas subterráneas analizadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACUMAR: 2016. Plan Integral de Saneamiento Ambiental. Buenos Aires. <http://www.acumar.gob.ar/plan-integral/>.
- Aravena, R., Robertson, W.D., (1998). Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large flux septic system plume. *Ground Water* (36), 975–982.
- Armengol, S., Manzano, M., Bea, S.A., Martínez, S. (2017). Identifying and quantifying geochemical and mixing processes in the Matanza-Riachuelo Aquifer System, Argentina. *Science of The Total Environment* (599), 1417–1432.
- Blarasin, M., Matiatos, I., Cabrera, A., Lutri, V., Giacobone, D., Quinodoz, F.B., Albo, J.G. (2021). Characterization of ground-water dynamics and contamination in an unconfined aquifer using isotope techniques to evaluate domestic supply in an urban area. *Journal of South American Earth Sciences* (110), 103360.
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H.-L. (1990). Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology* (114), 413–424.
- Cao, S., Fei, Y., Tian, X., Cui, X., Zhang, X., Yuan, R., Li, Y. (2021). Determining the origin and fate of nitrate in the Nanyang Basin, Central China, using environmental isotopes and the Bayesian mixing model. *Environmental Science and Pollution Research* (28), 48343–48361.
- Carrey, R., Otero, N., Soler, A., Gómez-Alday, J.J., Ayora, C. (2013). The role of lower Cretaceous sediments in groundwater nitrate attenuation in central Spain: column experiments. *Applied Geochemistry* (32), 142–152.
- Ceballos, E., Dubny, S., Othax, N., Zabala, M. E., Peluso, F. (2021). Assessment of Human health risk of chromium and nitrate pollution in groundwater and soil of the Matanza-Riachuelo River Basin, Argentina. *Exposure and Health* (13), 323–336.

AGRADECIMIENTOS

La investigación contó con el apoyo del Proyecto de Vinculación Tecnológica para atender problemas de vulnerabilidad social: “Prueba Piloto 2019”, financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Los autores agradecen a las autoridades y personal del área de Dirección de Salud y Educación Ambiental -DSyEA- de la ACUMAR por la colaboración brindada durante el desarrollo del proyecto. Además, se agradece a los revisores por contribuir a mejorar la calidad del artículo.

CONTRIBUCIÓN DE AUTORÍA

Conceptualización: Elina Ceballos; Metodología: Elina Ceballos, Neus Otero, María Emilia Zabala y Sebastián Dietrich; Análisis de datos: Elina Ceballos; Redacción - preparación del borrador original: Elina Ceballos; Redacción - revisión y edición: Elina Ceballos, Neus Otero, María Emilia Zabala y Sebastián Dietrich. Todos los autores leyeron y aprobaron el manuscrito final.

DECLARACIÓN DE CONFLICTOS DE INTERESES

Los Autores declaran que no existe algún conflicto de interés.

- Ceballos, E. Margalef-Martí R., Carrey R., Frei R., Otero N. Soler A., Ayora C. (2020). Characterisation of the natural attenuation of chromium contamination in the presence of nitrate using isotopic methods. A case study from the Matanza-Riachuelo River basin, Argentina. *Science of the Total Environment* (699), 134331.
- Cey, E.E., Rudolph, D.L., Aravena, R., Parkin, G. (1999). Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology* (37), 45–67.
- Grimmeisen, F., Lehmann, M., Liesch, T., Goeppert, N., Klinger, J., Zopfi, J., Goldscheider, N. (2017). Isotopic constraints on water source mixing, network leakage and contamination in an urban groundwater system. *Science of the Total Environment* (583), 202–213.
- Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D. (2007). Stable isotopes in ecology and environmental science. *Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems*, pp. 375–449.
- Kroopnick, P., Craig, H. (1972). Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science* (80-), <https://doi.org/10.1126/science.175.4017.54>.
- Martínez, D., E., Moschione, E., Bocanegra, M., Glok Galli, R., Aravena. (2014). Distribution and origin of nitrate in groundwater in an urban and suburban aquifer in Mar del Plata, Argentina. *Science of the Total Environment* (72), 1877–1886.
- Mayer, B., Bollwerk, S.M., Mansfeldt, T., Hütter, B., Veizer, J. (2001). The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (65), 2743–2756. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00612-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00612-3).
- Mclvin, M. R., y Altabet, M. A. (2005). Chemical Conversion of Nitrate and Nitrite to Nitrous Oxide for Nitrogen and Oxygen Isotopic Analysis in Freshwater and Seawater. *Analytical Chemistry* (77), 5589–5595.
- Pasqualini MF, Montania EF, Hepp Y, Antolini L, Finkelstein JZ, Garcia SI (2019). Mapa de riesgo sanitario ambiental de la Cuenca-Matanza Riachuelo (Argentina). Una metodología para priorizar intervenciones. *Revista de Salud Ambiental* (19), 148–158
- Puig, R., Soler, A., Widory, D., Mas-Pla, J., Domènech, C., Otero, N. (2017). Characterizing sources and natural attenuation of nitrate contamination in the Baix Ter aquifer system (NE Spain) using a multi-isotope approach. *Science of the Total Environment* (580), 518–532.
- Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N., Bemment, C.D. (2008). Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. *Water Resources* (42), 4215–4232.
- Ryabenko, E., Altabet, M.A., Wallace, D.W.R. (2009). Effect of chloride on the chemical conversion of nitrate to nitrous oxide for $\delta^{15}\text{N}$ analysis. *Limnology and Oceanography: Methods* (7), 545–552.
- Romanelli, A., Soto, D. X., Matiatos, I., Martínez, D. E. Esquius, S. (2020). A biological and nitrate isotopic assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment* (715), 136909.
- Scioli C., Burgos G. (2015). Determinación de la Recarga Natural y Antrópica en la cuenca del río Matanza-Riachuelo. Informe Final del Proyecto de Aguas Subterráneas en la Cuenca Matanza Riachuelo. Convenio entre la Autoridad de Cuenca Matanza- Riachuelo y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Segunda Etapa, 43.
- Torres-Martínez, J. A., Mora, A., Mahlkecht, J., Daesslé, L. W., Cervantes-Avilés, P. A. Ledesma-Ruiz, R. (2021). Estimation of nitrate pollution sources and transformations in groundwater of an intensive livestock-agricultural area (Comarca Lagunera), combining major ions, stable isotopes and MixSIAR model. *Environmental Pollution* (269), 115445.
- Vitòria, L., Otero, N., Soler, A., Canals, A. (2004). Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental Science & Technology* (38), 3254–3262. <https://doi.org/10.1021/es0348187>.
- Vives, L., Scioli, C., Mancino, C., Martínez, S. (2013). Modelación del flujo subterráneo en la cuenca Matanza Riachuelo, Provincia de Buenos Aires. *Temas actuales de la hidrología subterránea*. Editorial EDULP, La Plata, 101–108.
- Ward, M., Jones, R., Brender, J., de Kok, T., Weyer, P., Nolan, B., van Breda, S. (2018). Drinking water nitrate and human health: an updated review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* (15), 1557.
- Wunderlich, A., Meckenstock, R.U., Einsiedl, Fl. (2013). A mixture of nitriteoxidizing and denitrifying microorganisms affect the $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved nitrate during anaerobic microbial denitrification depending on the $\delta^{18}\text{O}$ of ambient water. *Geochimica et cosmochimica acta* (119), 31–45.
- Zabala, M.E., Manzano, M., Vives, L. (2016). Groundwater chemical baseline values to assess the Recovery Plan in the Matanza-Riachuelo River basin Argentina. *Science of the Total Environment* (541), 1516–1530.