

INFLUENCIA ANTRÓPICA SOBRE EL PARÁMETRO FÓSFORO EN EL RECURSO HÍDRICO ARROYO POTI-Y DE ENCARNACIÓN. APLICACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA EL CONTROL DE LA CALIDAD ANALÍTICA

ANTHROPIC INFLUENCE ON THE PHOSPHORUS PARAMETER IN THE HYDRIC RESOURCE OF ARROYO POTI-Y OF ENCARNACIÓN. APPLICATION OF A METHOD FOR THE CONTROL OF THE ANALITICAL QUALITY

HUGO A. ROJAS¹

¹Docente Investigador. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UNA. Email: hugoarnulfor@gmail.com

Resumen: Un laboratorio analítico tiene como propósito esencial, producir resultados de alta calidad y confiabilidad, garantizando certeza en el proceso de medición y el método adecuado, implementado con el Control de Calidad Interno (CCI) que aporta un mecanismo para minimizar los errores analíticos permitiendo la generación de datos de buena calidad, con la mayor precisión y exactitud posibles. Existen diferentes métodos para medir Fósforo Reactivo Disuelto, el cual se asume como una medida de la concentración del fósforo biológicamente disponible y por ende, de la calidad del agua. La fracción más importante, a la luz de las actividades metabólicas, es el contenido de fósforo total en agua no filtrada, consistente en el fósforo en suspensión como materia particulada y el fósforo en forma disuelta. Este trabajo fue realizado por miembros del laboratorio de la Entidad Binacional Yacyretá (EBY) y de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FaCEN). La toma de muestras, la preparación de las Adicionadas, los Standard y el envío, fue ejecutada por el personal del Laboratorio de la E.B.Y., bajo las condiciones previstas en el marco metodológico operativo GEMS. Los análisis Químicos, fueron realizados en el laboratorio de Estudios de Agua de la FaCEN según Estándar Methods. El curso de agua estudiado, es el arroyo Poti-y de la Ciudad de Encarnación. Con la finalidad de verificar la incidencia de la actividad del hombre, crecimiento urbano, se han establecido tres estaciones sobre el arroyo. El valor del desvío Standard del agua natural y el agua natural adicionada, resultaron ser menores al valor esperado, obteniéndose la precisión con la no excedencia del 5 % sobre la concentración de 0,025 mg/l. El análisis de Varianza con los registros históricos, arrojan diferencia significativa, lo que confirmaría la influencia antrópica sobre el recurso. El Test aplicado sobre los resultados de diez determinaciones del ensayo, también arrojó diferencia significativa, confirmando la fuerte influencia que tiene la población aledaña a los cursos de agua sobre la calidad de los mismos. Tanto la estadística básica como el gráfico de evolución espacial muestran el mayor rango de concentración encontrado en los puntos cercanos a la zona urbana. El gráfico de evolución temporal y espacial con datos históricos, muestra una línea de tendencia creciente para la estación ubicada aguas arriba como Línea de Base. No obstante, también se señala que la línea de tendencia con los 10 datos generados con la muestra natural, arrojó una pendiente negativa para la Línea de base.

Palabras clave: Control de Calidad Interno (CCI), Fósforo, Poti-y

Abstract: An analytical laboratory is essential purpose, produce high quality and reliability, ensuring that the measurement process is accurate, reliable and suitable for the purpose for which it is applied, implemented with the Internal Quality Control (ICC), which gives the analyst with a mechanism to minimize the analytical errors and allow the generation of good quality data, as precisely and accurately as possible. There are different methods to measure dissolved reactive phosphorus, which is assumed as a measure of the concentration of biologically available phosphorus and water quality. The most important fraction in the light of the metabolic activities, the contents of total phosphorus in unfiltered water, consisting of phosphorus and suspended particulate matter and phosphorus in dissolved form. This work was executed by members of the laboratory of EBY and FACEN. Sampling, preparation of additions and Standard and shipping, was executed by the staff of the Laboratory of EBY, under the conditions provided in the methodological framework operating GEMS. Chemical analyses were performed in the laboratory of Water Studies FACEN by Standard Methods. The study stream is the stream creek Poti-y the city of Encarnación, on the creek Mboy-Caé, who settled on three stations, in order to ascertain the impact of human activity, with urban growth. Standard deviation value of natural water and natural water added, turned out to be lower than expected value, the precision obtained with the 5% excedance of the concentration

of 0.025 mg/l. The analysis of variance with the historical records show significant difference, confirming the anthropogenic influence on the resource. The test applied to the results of ten determinations of the trial, also showed significant difference, confirming the strong influence of the population adjacent to streams on their quality. Both basic statistics and spatial evolution chart showing the greatest range of concentration at points near urban areas, reaching the maximum value in the second sampling, the downstream station, closer to heavily populated area. The graph of temporal and spatial evolution of two stations with historical data, there is an increasing trend line for the station located upstream and Baseline. However, it says that the trend line with the 10 data generated from the natural sample yielded a negative slope to the baseline. /

Key words: *Internal Quality Control (ICC), Phosphorus, Poti-y*

INTRODUCCIÓN

Un laboratorio analítico tiene como propósito esencial, producir resultados de alta calidad, garantizando que el proceso de medición sea exacto, confiable y adecuado para el objetivo para el cual es aplicado. Esta pretensión, puede lograrse a través de un procedimiento en el cual se re-plantea una serie de actividades tendientes a detectar, minimizar, garantizar y asegurar que todos los pasos y operaciones de medida, se estén ejecutando dentro de las especificaciones definidas para producir un resultado verdadero. El Control de Calidad Interno (CCI), sirve al analista como un mecanismo para minimizar los errores analíticos y la generación de datos de buena calidad, con la mayor precisión y exactitud posibles, implantando prácticas que aseguren la minimización de fuentes de error, como la contaminación, efectos de matriz, sesgo y errores aleatorios humanos e instrumentales (Cortés, 1999).

La aceptabilidad de los resultados, depende fundamentalmente de la buena práctica analítica aplicada. Esta práctica, está basada en la adopción de disposiciones tales como la selección de un método analítico adecuado para cada parámetro y la aplicación correcta y cuidadosa del método en forma rutinaria.

La evaluación de la calidad, implica el proceso de utilización de medidas de calidad externa e interna que incluyen muestras de evaluación de rendimiento, muestras de comparación entre laboratorios y verificaciones que se aplican para examinar la recuperación, el sesgo, la precisión, el límite de detección y la adhesión a los requisitos de los procedimientos de funcionamiento estándar.

El fósforo, es un elemento escaso en la naturaleza e imprescindible para los seres vivos formando

parte del ADN. Su determinación en agua, es de suma importancia como elemento esencial para los organismos vivientes. La actividad humana ha perturbado notablemente su presencia, por los vertidos de detergentes, abonos, aguas sucias y sustancias similares. Una gran cantidad de fosfatos, reciben los cuerpos de agua procedentes de desagües con contenido de detergentes, excreta humana y animal, escorrentía de fertilizantes de agricultura y de depósitos naturales.

Según Holtan *et. al.*, (1988), la concentración de fósforo en aguas de lluvia varía en el tiempo y en el espacio, reportando concentraciones más altas en zonas agrícolas e industriales durante la estación de verano. Si existe en exceso, junto con el exceso de nitratos pero en menor medida, es probable que se produzca un exceso de algas y plantas acuáticas con la consiguiente eutrofización del medio, constituyendo la concentración de fósforo el factor limitante en la producción algal.

El fósforo, esencial para el crecimiento de los organismos, puede ser el nutriente limitador de la productividad primaria de un cuerpo de agua. En los casos en que constituye el nutriente limitador del crecimiento o factor limitante del ecosistema acuático, la descarga de aguas residuales brutas o tratadas, drenajes agrícolas o de ciertos residuos industriales, puede estimular el crecimiento de micro o macro organismos acuáticos fotosintéticos en cantidades molestas, pudiendo el plancton proliferar en la superficie (Wetzel, 1981)

El presente trabajo, tiene como objetivo general, corroborar la influencia antrópica en la concentración del fósforo total en el recurso hídrico y como objetivos específicos establecer diferencias espaciales y temporales en su concentración, atribuibles

a la actividad del hombre, realizando el control de la Calidad Analítica Interno (CCI) en su determinación aplicando un procedimiento de control, asegurando la validez de los resultados, definiendo la precisión y exactitud del analista.

MARCO TEÓRICO

El Control de la Calidad

Los Procedimientos de Control de Calidad (PCC), son el medio por el cual se implanta el Programa de Aseguramiento de Calidad (PAC), el cual usualmente abarca los componentes intra-laboratorio e inter-laboratorio. El Programa de Control incluye todos los pasos del proceso analítico, desde la identificación de la problemática ambiental, el diseño del sistema de monitoreo, la toma de muestras, la recepción en el laboratorio, el proceso de análisis y el reporte final de resultados (Cortés, 1999).

La elección de un método analítico, queda a libertad del laboratorio, teniendo como única restricción que el método seleccionado debe cumplir con las exigencias de exactitud y límite de detección requeridos. Se da especial énfasis, a las técnicas de recolección y manipulación de muestras, considerándose las como parte del método de análisis. El término precisión, se refiere a la dispersión o reproducibilidad de los resultados analíticos y la medida de precisión más útil para el tratamiento estadístico es la desviación Standard. La estimación de la precisión del análisis de una muestra o de una solución estándar, requiere del análisis de esa muestra o estándar cada día, dentro de un periodo dado y del cálculo de la desviación estándar de los resultados. El análisis, requiere ser llevado a cabo durante varios días, a fin de obtener una estimación razonablemente representativa de la variación con el tiempo y detectar fuentes de error sistemático.

Cada día, en el total de días que comprende el ensayo, deberán analizarse las siguientes muestras por lote: una determinación testigo, soluciones estándar del parámetro que cubran el rango de detección y cerca del límite superior del ámbito de detección del método, una muestra natural adicionada con una cantidad conocida del analito. La cantidad recuperada del parámetro es una com-

probación muy útil para detectar ciertas fuentes de errores sistemáticos.

Es necesario analizar un blanco de reactivos como parte del proceso analítico regular y de cualquier muestra con una concentración mayor a la del estándar más alto o que pudiera producir un arrastre de muestra con la siguiente. La repetición con los estándares de calibración y de control, debe estar entre los límites aceptados con un límite de confianza del 95%. Constantemente, se debe monitorear la linealidad de las curvas de calibración.

El fósforo y su determinación

El fósforo se encuentra en las aguas naturales y residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos, clasificados como ortofosfatos, fosfatos condensados piro, meta y poli fosfatos, y los ligados orgánicamente. Se presentan en forma de solución, partículas o detritus, y en los cuerpos de organismos acuáticos. Los ortofosfatos son aplicados como fertilizantes a la tierra agrícola, y arrastrados a las aguas superficiales por las lluvias. Los fosfatos orgánicos se forman principalmente en procesos biológicos y son aportados por los residuos corporales y de alimentos. La única forma significativa de fósforo inorgánico es el ortofosfato (PO_4^{3-}). Una proporción elevada (>90%) del fósforo está unida a materia orgánica formando fosfatos orgánicos y constituyentes celulares en la materia particulada viva del seston o asociado a materiales inorgánicos y materia orgánica particulada muerta.

El Fósforo Reactivo Disuelto, se asume como una medida de la concentración del fósforo biológicamente disponible y de la calidad del cuerpo de agua. El método estándar se basa en la reacción del fósforo con iones molibdeno y antimonio para formar un complejo, el cual puede ser reducido utilizando cloruro de estaño o ácido ascórbico, resultando una coloración azul característica que puede ser detectada mediante colorimetría. La absorbancia a 882 nm se relaciona directamente con la concentración de ortofosfato, (Murphey y Riley, 1962).

La separación del fósforo total en fracciones inorgánica y orgánica, indica que la mayoría del

fósforo total está en la fase orgánica. El fósforo orgánico soluble incluye una fracción grande de fósforo coloidal.

El análisis del fósforo incluye la conversión de la forma fosforada en ortofosfato disuelto y la determinación colorimétrica del ortofosfato disuelto. Para la determinación final del ortofosfato proveniente de cualquiera de las formas, se sigue el método de colorimetría directa, el cual se basa en la obtención de un complejo de fosfo-molibdeno que presenta un característico color azul, (Standard Methods, 2005).

MARCO METODOLOGICO

Se establecieron tres estaciones ubicadas sobre el Ao. Poti-y de la Ciudad de Encarnación, para la extracción de las muestras de agua a una profundidad entre 0,30 a 0,50 cm., con un botellón tipo Van Dorn, trasvasados a frascos de vidrio sometidos a pre-tratamiento. Las muestras de agua natural, las adicionadas y el Standard ó testigo, son acondicionadas en cajas térmicas y refrigeradas a 4 °C, para su envío al Laboratorio de Agua de la FaCEN, para los análisis pertinentes.

Metodología de Análisis

(Adaptado de: GEMS/ Agua, Guía Operacional, OMS, OPS, Ginebra, 1976; Traducido y Publicado por: Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, CEPIS, 1983)

A) Calibración

- Para el elemento a analizar, se prepara una curva de calibración que abarque la totalidad del rango a utilizar.
- Al construir la curva se utilizan al menos 5 (cinco) puntos, incluyendo uno cerca del límite superior y otro cerca del límite inferior del rango de concentración.
- La diferencia (D) entre el valor observado para cada calibración estándar (Xobs) y el valor pronosticado para ese estándar, usando la curva de calibración ajustada (Xpred) se puede evaluar de la siguiente forma:

1. Luego de disponer entre 20 y 25 valores

de $D = X_{obs} - X_{pred}$, se calcula el valor medio (D_m) y su desviación estándar (S_D).

2. Si el siguiente valor de D encontrado no está dentro del intervalo $D_m \pm 3 S_D$, el sistema de calibración está fuera de control y debe ser calibrado nuevamente, antes de continuar con los análisis de rutina.

- Si no hay necesidad de nueva calibración, es fundamental verificar la curva de calibración existente al comienzo de cada lote de análisis midiendo dos estándares de calibración, en el cuarto inferior y cuarto superior del rango de la curva de calibración pre-existente.
- Evaluar la diferencia $D = X_{obs} - X_{pred}$ para cada estándar de calibración, utilizando los ítems 1 y 2; volver a calibrar si los resultados no se encuentran dentro de los límites de control.

B) Blanco del método

- Por cada conjunto o subconjunto de 20 muestras o menos, analizar un blanco de método. Esto consiste en tomar agua destilada como muestra y someterla al método de rutina completo.
- Someter el blanco de método a la totalidad del procedimiento.
- Los datos rutinarios asociados deben corregirse o descartarse, toda vez que el blanco del método genere un valor superior al límite de detección. Se debe hacer todo lo posible por resolver o minimizar las interferencias en el sistema.

C) Precisión

Se analizan porciones simples de soluciones/ muestras en un lote, como se indica a continuación, y el lote completo cada día, durante 5 días:

- a) Una determinación testigo: deben hacerse determinaciones testigo duplicadas en cada lote, si se quiere corroborar el límite de detección;
- b) Soluciones estándares del parámetro, que

cubran el rango de detección del método; en la práctica se usa un estándar en o cerca del límite superior e inferior del ámbito de detección del método.

c) Una muestra natural, con las características para las cuales el método es usado rutinariamente.

d) Una porción de la muestra natural, a la cual se ha adicionado una cantidad conocida del parámetro. La cantidad recuperada del parámetro es una comprobación muy útil para detectar ciertas fuentes de errores sistemáticos.

- Como se trata de un parámetro inestable, por cada lote se deben realizar duplicados de las soluciones correspondientes a cada ítem (a, b, c, d).
- La solución estándar debe ser preparada cada día, a partir de una solución estándar concentrada y del agua usada para la determinación testigo.
- Es necesario recoger suficiente cantidad de muestra para todas las determinaciones requeridas. Como se trata de un parámetro inestable, la muestra puede tomarse al comienzo de la prueba, y almacenarla de tal manera que los cambios de concentración sean mínimos.
- Otra alternativa sería tomar una muestra nueva cada día, en un mismo punto de muestreo, donde las concentraciones del parámetro y de otras sustancias presentes en las muestras experimenten cambios mínimos en el tiempo.
- El recipiente conteniendo la muestra debe agitarse vigorosamente antes de tomar las porciones alícuotas para los análisis diarios correspondientes.
- La adición del parámetro a la muestra se hace cada día. El orden de los análisis en cada lote es aleatorio. El procedimiento de calibración que se usa rutinariamente también debe ser empleado en estas pruebas.

D) cálculos (Adaptado de Guía Metodológica GEMS, Agua, OMS, OPS)

Se elaboró una Matriz de Cálculo en Excel para procesar los datos de los análisis químicos. El análisis de Varianza, se utiliza para obtener los promedios

cuadrados M_1 y M_0 , que definirán las Fuentes de Variación en la prueba. Para cada muestra analizada se presenta la Tabla correspondiente. El N° de lotes analizados es $m = 5$, y el N° de duplicados es $n = 2$. Para cada muestra y cada solución estándar, la medida de la precisión que se necesita comparar es la estimación de la desviación estándar S_i de cualquier resultado analítico en cada lote de análisis. Los resultados analíticos están sujetos a variaciones dentro y entre los lotes de análisis que están caracterizados por las desviaciones estándares dentro y

$$\text{entre lotes } S_d \text{ y } S_e, St = \sqrt{Sd^2 + Se^2}$$

Para los parámetros inestables, el valor de Se no puede ser calculado con la variación de los resultados analíticos de lote a lote, debido a que estas variaciones pueden deberse a cambios en la concentración del parámetro, en vez de provenir de errores analíticos. Teniendo en cuenta esto, el valor Se puede estimarse de manera indirecta, como se indica a continuación:

- Siempre que la curva de calibración sea lineal, la desviación estándar entre lotes es un porcentaje constante de la concentración del parámetro, $\sigma_e = k \times C$. De esta manera, una estimación de k se puede obtener de los valores Se y C para una solución estándar, y este valor permite calcular el valor de Se para una muestra, a partir de su concentración.
- Los valores de Sd se calculan para las muestras y estándares. Los valores de Se para los estándares se calculan también de la misma manera, y estas estimaciones se usan para calcular Se de las muestras. Los valores de St se calculan mediante la fórmula más arriba mencionada.

DESARROLLO

El curso de agua en estudio, es el arroyo Poti-y de la Ciudad de Encarnación, cuenca del arroyo Mboy-Caé, tributario a través del arroyo Sta. María, constituyendo un curso de agua permanente de caudal bajo y que por su recorrido, se lo podría considerar semi-urbano a urbano. Para este trabajo se implementó la alternativa de tomar una muestra

nueva cada día, en los mismos puntos de muestreo.

Las estaciones ubicadas tanto en la cuenca alta como en la baja, ésta última antes de su confluencia con el arroyo Sta. María, coinciden con las monitoreadas mensualmente Convenio EBY/ FaCEN. Estas estaciones se conocen con las siglas ELB-1 (Estación Línea de Base), en la cuenca alta y EA-6 en la baja, de las que se dispone una buena población de datos que formarán parte de esta evaluación. La tercera estación, fue instalada en un sitio intermedio, de manera a tener una mejor representación de la evolución espacial del parámetro.

Tablas de Resultados Analíticos

Tabla I.

Solución Testigo			
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedios cuadrados
Entre lotes	-	-	-
Dentro del lote	Sso = 1,7	5	Mo = 0,34
Total	-	-	-

Tabla II.

Solución Standard			
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedios cuadrados
Entre lotes	Ss1 = 5,2	4	M1 = 1,30
Dentro del lote	Sso = 30,7	5	Mo = 6,14
Total	-	9	-

Tabla III.

Muestra Natural			
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedios cuadrados
Entre lotes	-	-	-
Dentro del lote	Sso = 5,1	5	Mo = 1,02
Total	-	-	-

Tabla IV.

Muestra Adicionada			
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedios cuadrados
Entre lotes	-	-	-
Dentro del lote	Sso = 1639,5	5	Mo = 327,9
Total	-	-	-

Estadísticos

Las **Tablas I, II, III y IV** muestran el resultado del análisis de Varianza utilizado para obtener los promedios cuadrados M1 y Mo, que definen las Fuentes de Variación en la prueba. En este programa, el número de lotes analizados es $m = 5$, y el de duplicados es $n = 2$.

Para las muestras de Agua Natural y Agua Natural Adicionada, no se calculan los promedios cuadrados en la prueba entre lotes, debido a que la concentración de fósforo en estas muestras puede cambiar de un muestreo a otro y con el tiempo de almacenamiento, por lo que la variación de los re-

Tabla V.

Promedios cuadrados entre lotes, M1	1,30
Promedios cuadrados dentro del lote, Mo	6,14
$F = Mo / M1$	4,72
F 0,05	5,2
F 0,01	11,4
Significancia	NS
$Sd^2 = Mo$	6,14
$Se^2 = (Mo - M1) / 2$	2,42
St^2	3,72

sultados de un lote a otro puede no ser el fiel reflejo de la desviación estándar entre lotes Sb.

Para la muestra Testigo, tampoco se calculan los promedios cuadrados en la prueba entre lotes, debido a que el límite de detección y la precisión de los resultados analíticos a una concentración cero del parámetro, solamente depende de la desviación Standard dentro de cada lote.

Cálculo del Desvío Standard

Tabla VI.

Codificaciones	Testigo	Standard	M. Natural	M. Adicionada
Variaciones codificadas	0,34	6,14	1,02	327,9
	-	2,42	-	-
	-	3,72	-	-
Desvío Standard	0,58	2,48	1,01	18,1
	-	1,56	-	-
	-	1,93	-	-
Desvío Standard (U Instr.)	0,00058	0,00248	0,00101	0,0181
	-	0,00156	-	-
	-	0,00193	-	-
Lecturas Instrumentales	0,0029	0,1017	0,02822	0,8282
	-	-	-	-
	-	-	-	-
Concentración (mg/l)	-	0,100	0,02822	0,7548
			-	-

A) Solución Standard (0,100 mg/l)

Al comparar los promedios cuadrados M1 y Mo, para conocer si existe una fuente de error significativa entre los lotes, se tiene $M1 < Mo$, por lo que no se observa fuente de error entre lotes (Tabla V).

Si $F_{Mo/M1} < F_{0,01}$ no hay variación real entre lotes.

Si $F_{0,01} > F_{Mo/M1} < F_{0,05}$ el error entre lotes se considera no significativo NS.

B) Decodificación de Resultados (Tabla VI)

1) $Sd^2 = Mo$

2) $Se^2 = (M1 - Mo) / 2$

3) $St^2 = (M1 + Mo) / 2$

C) Desviaciones Estándares totales para muestras con y sin adición de patrón (Tablas VII, VIII y IX)

Los valores de St del Agua Natural y del Agua Natural Adicionada son menores al valor fijado como meta, con lo que se ha obtenido la precisión requerida, referida a la no excedencia del 5 % de la concentración (0,025 mg/l).

Los valores de la última columna en la Tabla

Tabla VII.

Muestra Standard	
(S^2_t)	3,72
(S^2_d)	6,14
$S^2_z = (S^2_t) - S^2_d$	9,86
Z = conc. standard	0,100
$Z^2 =$	0,010
S^2_z / Z^2	986,0

IX, muestra la diferencia entre el valor determinado y el valor verdadero. Los cinco análisis, cada uno por duplicado produjeron un número total de 10 determinaciones. Se tomaron, aleatoriamente, dos grupos de resultados; el primer grupo lo forman los primeros resultados de cada día, el segundo grupo, los segundos.

Los dos grupos tienen una característica muy importante: todos los resultados están por debajo de la concentración preparada. Se debe considerar

Tabla VIII.

Agua Natural y Adicionada		
	Natural	Natural Adicionada
A=concentración promedio de fósforo	0,02822	0,7548
A^2	$7,96 \times 10^{-4}$	0,5697
$A^2 \times S^2_z / Z^2$	0,785	561,7
S^2_d	1,02	327,9
$S^2_t = S^2_d + A^2 S^2_z / Z^2$	1,805	889,6
St (unidades codificadas)	1,34	29,8
St (decodificada)	0,0013	0,0298

Tabla IX.

Diferencias			
Patrón = 0,800 mg/l	Valores		Diferencia
	0,7588	0,7029	-0,041
	0,7501	0,7541	-0,050
A =	0,7564	0,7456	-0,044
	0,7684	0,7645	-0,032
	0,7751	0,7726	-0,025
Promedio	0,76176	0,74794	-0,097

cuánto se alejan los valores individuales del valor medio (a ambos lados).

En la Figura 1, se muestra el gráfico de los % de recuperación de la solución Standard preparada (0,800), con la dispersión de los valores por encima de 93 %. Los errores aleatorios afectan la precisión o reproducibilidad de los resultados y los errores sistemáticos afectan la exactitud, es decir, la proximidad al valor verdadero. En este caso, provocan que todos los resultados tengan un sesgo en el mismo sentido, todos negativos menores al preparado.

ESTADÍSTICA BÁSICA. VARIACIÓN ESPACIAL TEMPORAL

Datos del experimento

La Tabla X resume el estadístico sobre 10 datos provenientes del experimento de las muestras extraídas en las tres estaciones mencionadas: la Línea de Base ELB-1, el Punto Medio y la Cuenca Baja EA-6

La **Figura 3** Gráfico de Evolución Temporal Espacial de los valores de 10 determinaciones de

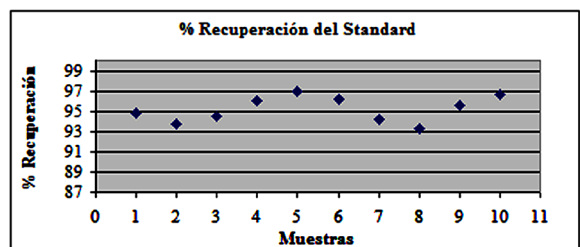


Figura 1.

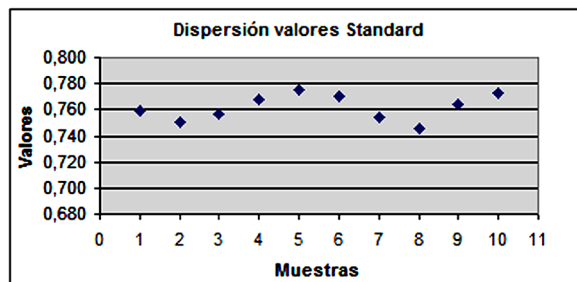


Figura 2.

fósforo en las tres estaciones mencionadas. Tanto la estadística básica como el gráfico de evolución espacial muestran mayor rango de concentración en los puntos cercanos a la zona urbana. El máximo valor fue alcanzado en el segundo muestreo en la estación de Cuenca Baja, próximo al casco urbano.

Datos históricos

Con los resultados de los análisis de fósforo del periodo diciembre 2005 / diciembre 2008, provenientes de las estaciones Línea de Base ELB-1 y la Cuenca Baja EA-6 se realizó una estadística descriptiva, las comparaciones realizadas con la prueba de Kruskal-Wallis y ANOVA, probabilidades asociadas y sus tamaños de muestras. Se describe la probabilidad asociada a la prueba de homogeneidad de la varianza (Levene) y a la existencia o no de diferencia significativa, diferencias de medias y en algunos casos las medianas (Montgomery, 2005).

La **Tabla XI** resume el estadístico sobre 36 datos históricos, correspondientes al periodo diciembre 2005/ diciembre 2008, provenientes de las dos estaciones mencionadas la Línea de Base ELB-1 y la Cuenca Baja EA-6. Con los valores del contenido

Tabla X.

Estadígrafo	Línea base ELB-1	Punto medio	Cuenca baja EA-6
Media	0,028	0,049	0,076
Desviación estándar	7,4E-03	1,2E-02	4,3E-02
Cuenta	10	10	10

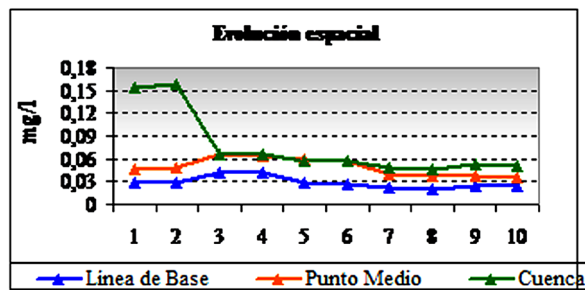


Figura 3.

de Fósforo no se observan distribuciones normales en las estaciones (ELB-1 y EA-6), con probabilidades ($p < 0.05$) respectivamente. Los Coeficientes de Variación son: 67.53% y 45.58%, indicando que los datos no son homogéneos ($p < 0.05$). Se detectó diferencia significativa entre ELB-1 y EA-6 ($p < 0.05$).

ANÁLISIS NO PARAMÉTRICO Y ANOVA

Datos del experimento

La **Tabla XII**, estadística básica de los tres puntos de muestreo (Línea de Base, Punto Medio y Cuenca Baja) con 10 datos sobre el contenido de Fósforo. Los valores promedios son: 0.028, 0.049 y 0.076; las varianzas: 7.4E-03, 1.2E-02, 4.3E 02 respectivamente.

El coeficiente de variación indica que en la Línea de Base, el fósforo presenta variación regular con respecto a la media (26,2 %), así como en el Punto Medio (24 %), sin embargo en la Cuenca Baja la variación es alta (56,4 %), siendo un poco más del

Tabla XI.

Estadístico	ELB-1 Línea base	EA-6 Cuenca baja
Media	0,0547	0,1019
Desviación estándar	0,037	0,046
Suma	1,968	3,670
Cuenta	36	36

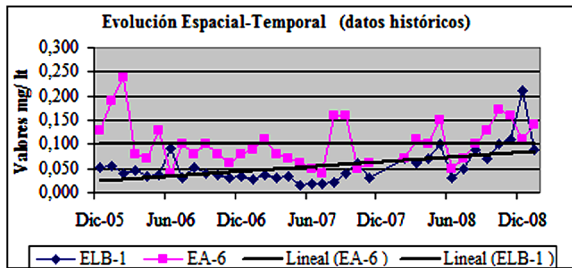


Figura 4.

doble de la Línea Base y el Punto Medio, con rango de variaciones de 0.0221, 0.0311 y 0.1105 respectivamente. Así mismo, presentan una distribución aproximadamente simétrica con mas intensidad en el Punto Medio (tiende a cero el valor de la asimetría). Los datos presentan distribución normal en la Línea de Base y Punto Medio ($p > 0.05$), no en la Cuenca Baja ($p < 0.05$), sin embargo sus comportamientos son heterogéneos ($p < 0.05$). Teniendo en cuenta el comportamiento de los valores, es apropiado el uso de la Estadística no Paramétrica. Se detectó diferencia significativa entre la Línea de Base - Punto Medio y Línea de Base - Cuenca Baja con ($p < 0.05$) respectivamente. Entre Punto Medio y Línea de base no se detectó diferencia significativa en el contenido de Fósforo.

Datos históricos

Tabla XIV. El coeficiente de variación indica que la variación del Fósforo es alta con respecto a la media, tanto en ELB-1 (67,5%) como en EA-6 (45,6%), presentando una distribución asimetría en

Tabla XII.

Estadísticos	Línea base ELB-1	Punto medio	Cuenca baja EA-6
Media	0,028	0,049	0,076
Desviación estándar	7,4E-03	1,2E-02	4,3E-02
Cuenta	10	10	10
CV %	0,262	0,240	0,564

Tabla XIII.

Estadísticos de contraste (a,b)	
Chi-cuadrado	18,33762795
gl	2
Significación asintótica	0,00010424

ELB-1 y simetría leve en EA-6 con un rango de variación de 0.195 y 0.200 respectivamente.

Tabla XV, Los datos no presentan distribución normal en ninguna de las estaciones utilizando la prueba KS ($p < 0,05$), sin embargo las variabilidades no presentan diferencias significativas con el estadístico Levene, es decir son homogéneos ($p > 0,05$).

CONCLUSIÓN

Los valores del desvío Standard del agua natural y el agua natural Adicionada, resultaron ser menores al valor fijado como meta, obteniéndose la precisión requerida, referido a la no excedencia del 5 % de la concentración, es decir 0,025 mg/l.

El análisis No Paramétrico realizado sobre los resultados de 10 análisis efectuados en 45 días, confirma la fuerte influencia que tiene la población aledaña a los cursos de agua sobre la calidad de los mismos.

El análisis de Varianza realizado con los registros históricos sobre ambas estaciones, arrojan también diferencia significativa lo que confirma la influencia antrópica sobre el recurso.

Tanto la estadística básica como el gráfico de evolución espacial muestran mayor rango de concentración en los puntos cercanos a la zona urbana.

Los máximos valores se dan en los dos primeros muestreos en la estación de cuenca baja, la más próxima a la zona altamente poblada.

En el gráfico de evolución temporal y espacial con los datos históricos de fósforo para las dos es-

Tabla XIV.

ELB-1	EA-6
CV %	CV %
0,6753	0,45578

Tabla XV.

ANOVA	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	,040	1	,040	22,848	,000
Intra-grupos	,123	70	,002		
Total	,163	71			

taciones, se observa la línea de tendencia creciente para la estación ubicada aguas arriba como Línea de Base ELB-1.

No obstante, es también importante indicar que la línea de tendencia con los 10 datos generados con la muestra natural, arrojó una pendiente negativa (decreciente), para la Línea de base.

Es importante señalar aquí, que dada las obras de infraestructura y saneamiento ejecutadas por la EBY, posteriores a los datos registrados y utilizados en este trabajo, muy bien pudieron haber favorecidas a la recuperación de las condiciones del curso de agua, que puede ser corroborado con un estudio similar pertinente de actualización de datos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento a las autoridades y al personal del Laboratorio de agua de la Entidad Binacional Yacyretá, por el apoyo recibido para la realización de este trabajo, su publicación y divulgación en el ámbito Científico y Académico de la Universidad Nacional de Asunción.

BIBLIOGRAFÍA

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 21st Edition. Centennial Edition. APHA, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington, DC.
- CORTES S.G. 1999. Lineamientos para el Control de Calidad Analítica, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, Programa de Físico Química Ambiental, IDEAM, Bogotá (//Amigo/ pso/ Instructivos/ Lineamientos Control de Calidad V 1.0.doc).
- HOLTAN, H., L. KAMP-NIELSEN L. & A. O. STUANES. 1988. Hydrobiology Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. 19-34. 170.
- MONTGOMERY, D. 2005. Experimentos con un solo factor: el análisis de varianza. Capítulo 3, pp. 76-83, en: Diseño y análisis de experimentos. Editorial Limusa, México.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta, 27, 31-36.
- WETZEL, R. G. 1983. Limnología - Ediciones Omega - Barcelona - 1981.
- GEMS. 1981. Agua, Guía Operacional, OMS, OPS, Ginebra, 1976; Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, CEPIS.