

INTRODUCCION

1.1 IMPORTANCIA DEL ANALISIS DE LOS METALES PESADOS

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, los que nos permitirían saber, de no haber existido la actividad humana, que tipo de suelo atraviesa un cauce de agua. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , mientras que otros se hallan a niveles de trazas, como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos, plantas y animales.

La contaminación en los ríos se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Unos de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, y entre ellos Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de **origen litogénico** o geoquímico a partir de los minerales que por causas de erosión, lluvias, etc. son arrastradas al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de **origen antropogénico** o debida la actividad humana. La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos son fuente importante de contaminación, que aportan metales al aire, al agua y al suelo especialmente.

Los estudios de calidad de las cuencas hidrográficas han adquirido gran interés en las últimas décadas, dado el incremento de población en sus riberas, el creciente grado de industrialización y los aportes del sector primario que se presentan. La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia muy importante a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos.

1.2 CONTAMINACION DE AGUAS SUPERFICIALES POR METALES PESADOS

En la actualidad se estima en más de un millón de sustancias diferentes las que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos (Förstner *et al.*, 1993). Muchas de ellas no son consideradas tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua, perturbar severamente el ecosistema y/o ser directamente nocivas para el hombre.

Los problemas de contaminación de las aguas tienen su origen en la Revolución Industrial, hace aproximadamente unos 200 años y con un rápido aumento de la población mundial (Dekov *et al.*, 1998). La industrialización condujo a una urbanización muy localizada creando problemas en la calidad y en la cantidad del agua (Förstner *et al.*, 1990; Vink *et al.*, 1999). El hombre abandonó el campo para trabajar en las nuevas fábricas alrededor de las cuales se crearon grandes ciudades densamente pobladas. El primer suceso para los problemas de la calidad del agua, se presentó con motivo de la contaminación fecal y orgánica por la falta de tratamiento de aguas residuales en zonas de alta densidad poblacional (Meybeck y Helmer, 1989;

Vink *et al.*, 1999). Por ello, las concentraciones de los metales pesados en las aguas están directamente relacionadas con las actividades humanas y descargas de efluentes, como también son función de las variaciones de caudal de ciertos vertidos puntuales que el río recibe (Geesey *et al.*, 1984; Behrendt, 1997; Vink *et al.*, 1999).

Los cursos de agua han sido desde tiempo inmemorial los receptores, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio, eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían merced a su carácter autodepurador. Posteriormente, al crearse grandes asentamientos urbanos, se incremento notablemente la cuantía de los vertidos. En consecuencia, los cursos fluviales perdieron su capacidad autodepuradora y se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas, con los subsiguientes peligros para la salud de las poblaciones situadas aguas abajo. Estos riesgos se debían principalmente a que la carga orgánica transportada podría servir de vehículo para la aparición de enfermedades infecciosas y por tanto, para la propagación de epidemias.

Desde entonces, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo de incremento en la cantidad de desechos industriales, ni al crecimiento demográfico. Esto ha provocado a menudo la transformación de las aguas de ríos, lagos y costas en depósitos de residuos en los que el equilibrio natural está severamente perturbado y en muchos casos totalmente roto (Förstner y Wittmann, 1981; Rovira, 1993).

Al contrario que muchos contaminantes orgánicos los metales pesados, generalmente, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables (Förstner y Prosi, 1979; Förstner y Wittmann, 1981; Murray, 1996). Por el contrario son muy contaminantes y sufren un ciclo global eco-biológico, donde las aguas naturales son el principal camino (Nürnberg, 1984; Moalla *et al.*, 1998). Hoy en

día los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua debido a su toxicidad y muy especialmente al comportamiento bioacumulativo (Purves, 1985; Moalla *et al.*, 1998).

Asimismo los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares (Förstner y Wittmann, 1981; Dekov *et al.*, 1998).

Estos elementos por otra parte, pueden pasar fácilmente de fases sólida y líquida de los sistemas acuáticos y viceversa, debido tanto a variaciones de los componentes bióticos como abióticos, lo que hace que los sedimentos no sean compartimentos estancos de metales. Pueden resolubilizarse por distintos fenómenos y así (generalmente en formas químicas diferentes) son directamente incorporados por el hombre, o bien llegan indirectamente hasta él a través de la cadena trófica.

Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el As, Cd, Cu, Pb y Zn pueden atribuirse a la minería y son causa del fuerte impacto en el medio ambiente (Salomons, 1995). En cambio, otros metales no-sulfurosos como el Cr, Ni y Hg posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente asociados con las descargas industriales (Nelson y Lamothe, 1993; Fernández *et al.*, 1997).

1.3 CONTAMINACION DE SEDIMENTOS POR METALES PESADOS

Las actividades humanas producen diferentes tipos de vertidos que incrementan la concentración de metales pesados en los sedimentos fluviales. Según su forma de asociación, los metales son susceptibles o no de solubilizarse durante las modificaciones fisico-químicas estacionales (estiaje, crecida, etc.). La desoxigenación de las capas profundas durante el verano, ocasiona la reducción química de los óxidos asociados a la

fase sólida, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento. La reducción de estos dos elementos puede ocasionar la solubilización de ciertos metales adsorbidos en el sedimento como el Zn, Cr y Ni (El Falaki *et al.*, 1994; Baruah *et al.*, 1996).

Los sedimentos pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación porque los metales pesados no se quedan permanentemente y pueden ser liberados a la columna del agua por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos (Förstner, 1987; Sigg *et al.*, 1987; Carignan y Tessier, 1988; Vaithyanathan *et al.*, 1993; Singh *et al.*, 1999). Por otra parte, numerosos estudios han demostrado el poder quelatante del EDTA, que disuelve metales de los sedimentos incorporándolos a la columna del agua (Frimmel *et al.*, 1989; Alder *et al.*, 1990; Gonsior *et al.*, 1997). Otra posibilidad es que la presencia de ciertos componentes de las formulaciones detergentes como son los tensioactivos, agentes blanqueadores, estabilizantes, entre otros, participen en la movilización de los metales pesados (Weiner *et al.*, 1984; El Falaki *et al.*, 1994). Por tanto, el análisis de metales pesados en sedimentos nos permite detectar la contaminación que puede escapar al análisis de las aguas y también proporciona información a cerca de las zonas críticas del sistema acuático (Förstner Salomons, 1980; Baudo y Muntau, 1990; Belkin y Sparck, 1993; Förstner *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1996; Moalla *et al.*, 1998). De la concentración total del metal, sólo ciertas formas químicas son tóxicas para los organismos, estas incluyen iones libres y metales liposolubles (Morrison *et al.*, 1989; Chen *et al.*, 1997). En consecuencia, el estudio en la fracción biodisponible o móvil de metales ligados a sedimentos es más importante que la concentración total del metal en las corrientes fluviales.

1.4 METALES PESADOS EN LA MATERIA EN SUSPENSION

El tipo y cantidad de la materia en suspensión en las aguas superficiales depende de la geología, orografía, vegetación, caudal, la pendiente que puede influir en el desmoronamiento de los materiales del cauce y la superficie de drenaje del río. Por otro lado, la descarga de las aguas residuales con saneamientos incompletos también influye

en gran medida en el contenido de la materia en suspensión (Dekov *et al.*, 1997). Los metales pesados en la materia en suspensión, generalmente, presentan mayores concentraciones que en los sedimentos posiblemente debido, en gran parte, a que los procesos de precipitación producen coloides enriquecidos en metales pesados (Degens *et al.*, 1991; Lissitzin, 1991; Dekov *et al.*, 1997).

La materia en suspensión está formada por gran variedad de compuestos incluyendo arcillas, carbonatos, cuarzos, feldspatos y en gran parte materia de carácter orgánico (Metcalf y Eddy, 1984; Casas, 1989; Hernández, 1992; Seoánez, 1999). Los metales pesados generalmente se hallan unidos a óxidos e hidróxidos de manganeso y hierro y a sustancias orgánicas, que de forma muy acusada afectan a los procesos de interacción entre los sólidos y los metales disueltos (Christman y Gjessing, 1983; Leppard, 1983; Kramer y Duinker, 1984; Aiken *et al.*, 1985; Buffle, 1988; Broekaert *et al.*, 1990).

La influencia humana en el ciclo de la sedimentación de las partículas en suspensión es muy notable desde el comienzo de la revolución industrial hace 200 años, y con bastante intensidad durante los últimos 100 años (Cauwet, 1987; Battiston *et al.*, 1988; Dekov *et al.*, 1998).

La presencia de embalses o pantanos en el curso del río, en general, actúa como sumidero de la materia en suspensión (Subramanian *et al.*, 1985c; Dekov *et al.*, 1998). En nuestro caso, en el río Cardener tenemos el pantano de Sant Ponç a unos 7 Km aguas abajo de su origen del río y, en el río Llobregat el pantano de la Baells a 32 Km de su origen, situado a la altura del municipio de Cercs.

1.5 IMPORTANCIA DE LA GRANULOMETRIA DE LOS SEDIMENTOS

La concentración de metales pesados en los sedimentos no sólo depende de fuentes antropogénicas y litogénicas, sino también de las características texturales, contenido de la materia orgánica, composición mineralógica y ambiente deposicional de los sedimentos.

En general, los metales traza están asociados con las partículas pequeñas de estos materiales (Ackermann, 1980; Presley *et al.*, 1980; Salomons y Förstner, 1984; Martincic *et al.*, 1990; Biksham *et al.*, 1991; Singh *et al.*, 1999).

Esta tendencia es atribuida predominantemente a la adsorción, co-precipitación y complejación de metales en las capas superficiales de la partícula. Como es conocido, las pequeñas partículas tienen elevada área superficial con relación a su volumen y por consiguiente pueden retener altas concentraciones de metales. El área superficial específica de los sedimentos es dependiente de los parámetros granulométricos y la composición mineral (Juracic *et al.*, 1982; Singh *et al.*, 1999).

Por ello, muestras de sedimentos tomadas en puntos muy próximos, pueden presentar contenidos en metales muy diferentes, siendo la textura del sedimento la principal responsable de tales discrepancias (Zöllmer y Irion, 1993; Usero *et al.*, 1997). En limos y en las fracciones finas de arenas las concentraciones de metales generalmente disminuyen, al igual que en la fracción denominada como componentes de cuarzo (Salomons y Förstner, 1984; Casas *et al.*, 1990; Vaithyanathan *et al.*, 1993).

Como puede observarse en la **figura 1** el tamaño de la granulometría de los sedimentos juega un papel importante en la distribución de los metales pesados, este estudio ha sido realizado por Förstner y Salomons (1980) en sedimentos de los ríos Rin y Main para el cadmio. En este trabajo, a partir de esta referencia optamos por utilizar los sedimentos de tamaño inferior a 63 μ m de luz de malla por las razones antes indicadas en los párrafos anteriores.

Varios autores admiten que para poder comparar las concentraciones de metales pesados de distintas muestras, es preciso aplicar métodos de corrección que minimicen los efectos asociados a la granulometría de los sedimentos. La técnica de corrección más frecuentemente empleada consiste en, tras la separación mecánica, analizar sólo la fracción del sedimento con un tamaño inferior a un determinado valor (Förstner y Patchineelam, 1980; Ackermann, 1980; De Groot *et al.*, 1982; Schoer *et al.*, 1982; Ackermann *et al.*, 1983; Sakai *et al.*, 1986; Vaithyanathan *et al.*, 1993; Usero *et al.*, 1997). Entre las fracciones que se pueden separar para realizar los análisis

la mayoría de autores (Förstner y Wittmann, 1981; Hakanson, 1984; Joyce y Wayne, 1985; Rauret *et al.*, 1986; Gaiero *et al.*, 1997; Usero *et al.*, 1997) recomiendan analizar la porción $< 63 \mu\text{m}$ por las siguientes razones:

- Los metales traza de origen antropogénico, se encuentran principalmente asociados a estas partículas.
- Existe una elevada relación entre los contenidos de elementos determinados en esta fracción y los que se encuentran en suspensión. Es importante destacar, que la suspensión es la forma de transporte más importante de las partículas que están presentes en los sedimentos.
- La técnica de tamizado empleada para separar esta fracción, no altera las concentraciones de metales de la muestra además, es rápida y sencilla.
- Son numerosos los estudios de metales pesados en sedimentos realizados en la fracción $< 63 \mu\text{m}$, lo que permite una mejor comparación de los resultados obtenidos.

Existen otras técnicas de corrección menos utilizadas que son corrección por cuarzo; extrapolación y comparación con cesio como elemento conservativo (Thomas *et al.*, 1976; Förstner, 1989; Usero *et al.*, 1997).

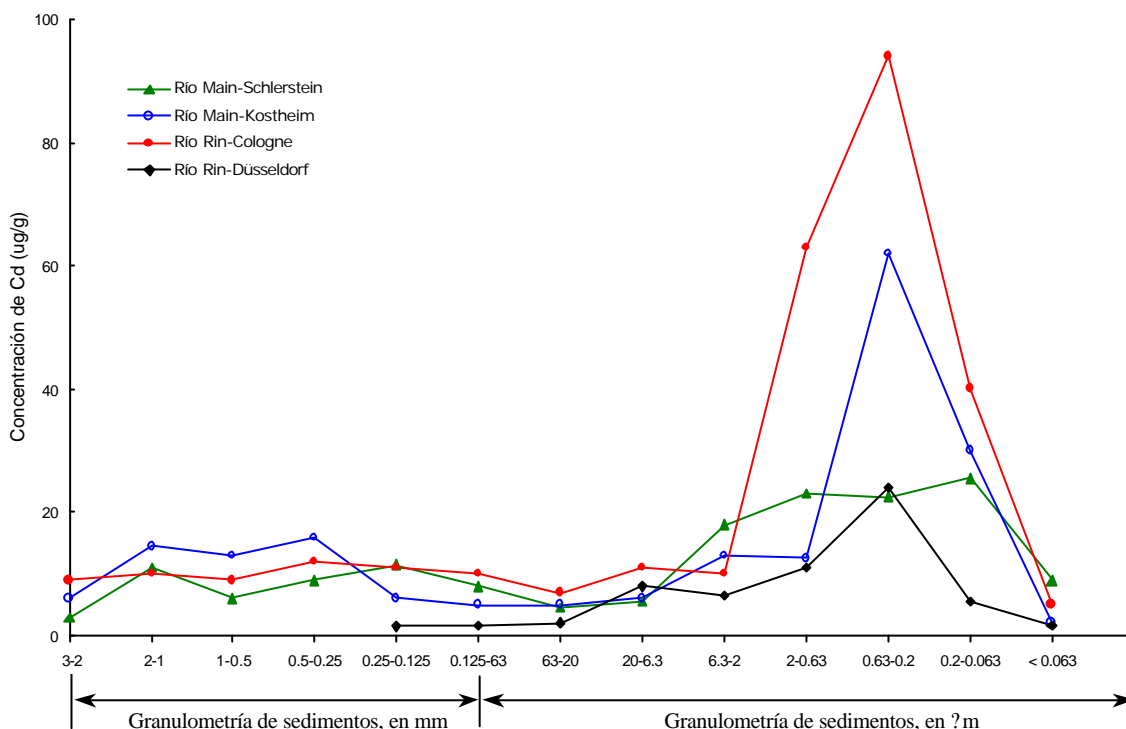


Figura 1: Concentraciones de Cd en sedimentos del río Rin y Main en diferentes granulometrías.

1.6 TOXICIDAD Y BIOACUMULACION DE LOS METALES PESADOS. FACTORES QUE LAS MODIFICAN

Evidencias experimentales han llegado a demostrar que el grado de importancia biológica de los iones metálicos pesados con respecto a los sistemas vivos, de los que algunos son oligoelementos, sigue el mismo patrón que tiene su disponibilidad en la naturaleza (Wood, 1974; Rovira, 1993). Además existe una aparente correlación entre la abundancia de los elementos en la corteza terrestre y las necesidades alimentarias de las células microbianas (Wood, 1989; Marín, 1996).

Estos metales, en cantidades mínimas o traza, pueden ejercer efectos positivos o negativos sobre los seres vivos. Algunos de ellos en determinadas concentraciones, siempre menores al 0.01% de la masa total del organismo, son elementos esenciales para la vida y así el V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn lo son para el hombre

(Wittmann, 1981; Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986; Brown *et al.*, 1987; Anderson, 1989; Albert, 1990; Rovira, 1993). No obstante, pequeñas variaciones de sus concentraciones, tanto disminuciones como incrementos, pueden producir efectos nocivos, a veces graves, crónicos e incluso letales sobre los seres vivos. Iguales efectos nocivos pueden ser causados por otros metales traza no esenciales que de forma natural o principalmente como consecuencia de la actividad humana se encuentren, actualmente en el medio ambiente de forma accesible.

El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado depende de una serie de factores que si bien están muy interrelacionados, los hemos clasificado en dos grupos: factores abióticos y bióticos.

1.6.1 Factores abióticos

Para clarificar la exposición vamos a dividir a su vez los factores abióticos en dos subgrupos:

- a) *Factores inherentes al metal*, entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia de disponibilidad en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema.
- b) *Factores físico-químicos ambientales*, principalmente el pH, potencial redox, presencia de iones inorgánicos (tanto aniones, como cationes), existencia de minerales de arcilla e hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc. Todos los factores inherentes al metal son modificables por factores físico-químicos ambientales (Chapman *et al.*, 1982; Murphy y Spiegel, 1983; Winner y Gauss, 1986; Wood, 1989, Rovira, 1993).

Factores inherentes al metal

La toxicidad depende en primer lugar de la propia naturaleza del metal y de su disponibilidad en el ambiente. Atendiendo a estos dos factores Wood (1974) clasificó los metales en tres categorías:

- a) *No críticos*: Na, K, Mg, Ca, H, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si, Mn y Al*.
*El aluminio es tóxico para la biota, tanto terrestre como acuática, cuando se moviliza a un pH bajo (Förstner, 1989).
- b) *Tóxicos pero muy insolubles*: Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, Os, Rh, Ir, Ru y Ba.
- c) *Muy tóxicos y relativamente disponibles*: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb y Bi.

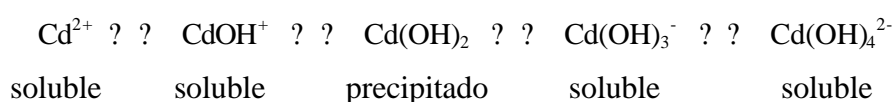
Un tercer factor a tener en cuenta es el **estado molecular** que presente el metal. Al estar sometidos a diferentes condiciones ambientales, los metales pesados pueden mostrar diversas configuraciones moleculares. Sus diferentes especies moleculares o especies químicas pueden suponer distintos grados de bioasimilación o toxicidad (Stumm y Morgan, 1981; Babich y Stotzky, 1983; Benès *et al.*, 1985; Brummer, 1986; Rovira, 1993).

También influye sobre la toxicidad del metal el **tiempo de residencia en el sistema** (dato de muy difícil determinación), que puede llegar a ser de muchos años si las condiciones y la estabilidad del medio acuático así lo permiten (Wangersky, 1986; Usero *et al.*, 1997).

Factores físico-químicos ambientales

Su efecto combinado tiene gran influencia sobre el grado de toxicidad y sobre la incorporación de los metales pesados por la biota acuática (Prosi, 1981; Doherty, 1990). Se describe a continuación la influencia de algunos parámetros.

El **pH** afecta a la especiación química y a la movilidad de muchos metales pesados (Wood, 1989; Baruah *et al.*, 1996; Bilos *et al.*, 1998). Este factor juega asimismo un papel importante en las interacciones de los metales pesados con parámetros como la dureza del agua (principalmente carbonatos) y con los compuestos orgánicos (Prosi, 1981; Rovira, 1993). Así, por ejemplo, al aumentar progresivamente la concentración de iones hidroxilo, el Cd^{2+} forma secuencialmente diferentes especies hidroxiladas:



Los demás metales pesados se comportan de forma similar. Estas especies químicas del mismo metal, que se presentan bajo la influencia del pH, pueden ejercer diferente toxicidad (Babick y Stotzky, 1983; Wood, 1989; Van Den Berg *et al.*, 1998). Los cambios de pH pueden influir fuertemente en la adsorción o liberación de cationes (desorción) por las sustancias orgánicas. Los aminoácidos, que aparecen en elevadas concentraciones tanto en solución como precipitados en sedimentos de aguas eutróficas o contaminadas, pueden adsorber o liberar cationes metálicos, debido a su carácter anfótero (Prosi, 1981; Rovira, 1993; Calmano *et al.*, 1993).

El **potencial redox** de un ambiente dado influye sobre los fenómenos de especiación metálica. Los equilibrios redox están controlados por la actividad de electrones libres en el agua, que a su vez vienen definidos por el potencial redox (E_h) (mV). A altos valores de E_h se asocian fenómenos oxidantes; mientras que a bajos valores del mismo lo hacen los reductores. Los sedimentos están sometidos a unas condiciones redox determinadas, que pueden afectar al estado de algunos elementos tales como C, Ni, O, S, Fe, Ag, As, Cr, Hg y Pb. Así cuando los sulfatos se reducen a sulfuros la tendencia es producir la precipitación de los metales (FeS_2 , HgS , CdS , CuS , MnS y ZnS). El potencial redox puede influir en los procesos de adsorción, incluso al propio contaminante (Babich y Stotzky, 1983; Wood, 1989; Förstner *et al.*, 1990).

Los **iones inorgánicos** presentes en las aguas, tanto aniones como cationes, tienen una gran influencia sobre la toxicidad de los metales pesados, debido a la formación de compuestos insolubles como carbonatos o a la adsorción sobre carbonato cálcico (Prosi, 1981; Tebbutt *et al.*, 1999). Esto sucede especialmente cuando se produce la mezcla de aguas de diferentes orígenes, como son los vertidos industriales y domésticos en los cursos fluviales naturales o las aguas superficiales de distintas características fisico-químicas (Catalán L., 1981).

Los **minerales de arcilla y los hidróxidos de metales** existentes en los sedimentos de los cursos de agua y también pueden influir sobre la toxicidad de los metales pesados. Los silicatos aluminicos hidratados de las arcillas poseen superficies con cargas predominantemente negativas que pueden ser compensadas por cationes adsorbidos. A su vez, estos cationes pueden ser desplazados por otros existentes en el ecosistema. De esta manera los metales pesados pueden ser extraídos de la solución, aunque sea temporalmente, variando su bioasimilación y su toxicidad. Los óxidos hidratados de hierro, los dióxidos de manganeso y los óxidos de aluminio ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) poseen la misma capacidad de intercambio catiónico (Hongve *et al.*, 1980; Babick y Stotzky, 1983; Rovira, 1993; Doménech, 1995).

La **temperatura** influye sobre la solubilidad de los metales y al igual que el contenido de oxígeno disuelto afecta de forma decisiva tanto a la distribución como al estado fisiológico de la biota del sistema acuático del que va a depender la respuesta frente al tóxico.

La **materia orgánica**, tanto soluble como particulada, altera la distribución de los metales pesados; se produce por regla general una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de metales en la forma coloidal y en suspensión así como en los sedimentos. Los exudados orgánicos de ciertos organismos, los quelantes naturales como succinato, citrato y aspartato, los aminoácidos con grupos sulfhidrilo (-SH) presente en el medio, los quelantes orgánicos de síntesis (EDTA, NTA) y los ácidos húmicos y fúlvicos son algunas de las sustancias orgánicas capaces de retener metales, aunque sea de forma temporal (Murphy y Spiegel, 1983; Broberg y

Lindgren, 1987; Broberg y McMasters, 1988; Campbell y Tessier, 1989; Lee *et al.*, 1997; Gonsior *et al.*, 1997).

Mención especial requieren las sustancias **humicas** y **fulvicas**, por su alta capacidad de interacción con los iones metálicos, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y otras sustancias orgánicas y minerales para formar complejos solubles o insolubles en agua, de muy diferente naturaleza fisico-química y variable estabilidad. Según Schnitzer (1995), pueden darse seis diferentes tipos de reacciones:

1. Disolución de minerales.
2. Formación de complejos metálicos solubles en agua.
3. Formación de complejos metálicos de ligando mixto solubles en agua.
4. Procesos de adsorción/desorción (fase sólida) de iones metálicos.
5. Procesos de adsorción sobre superficies externas de minerales.
6. Procesos de adsorción sobre superficies interlaminares de minerales.

La formación de sustancias solubles es mayoritaria para los ácidos fúlvicos, debido a su bajo peso molecular; dependiendo del número de grupos activos enlazados al catión metálico el complejo puede denominarse tipo sal o bien, quelato, igualmente dependiendo de la unión directa del metal al grupo activo o de la indirecta a través de un puente de agua. Se sabe que la adsorción tiene una eficacia variable, lo que equivale a admitir diferentes mecanismos de adsorción, pero en cualquier caso, esa eficacia es mayor cuanto mayor es el contenido de ácidos húmicos, más alto el pH y más baja la concentración del metal.

Los metales polivalentes son fuertemente complejados con las sustancias humicas. El contenido y calidad de la materia orgánica esta correlacionado con la capacidad de enlace de metales, los elementos traza pueden formar complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos. Entre los factores que afectan su estabilidad cabe citar la valencia del componente iónico, el grado de valencia, su coordinación y polaridad y efectos de campo ligando. Generalmente la estabilidad del complejo aumenta con la valencia del catión y disminuye con el radio iónico (Bohn *et al.*, 1993; Salomons y Förstner, 1995).

1.6.2 Factores bióticos

El comportamiento de los metales no depende solo de parámetros fisico-químicos, si no que se ve afectado por factores biológicos que intervienen en la solubilización e insolubilización de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos (Berthelin *et al.*, 1995; Garban *et al.*, 1996; Dekov *et al.*, 1997).

La toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos está condicionada de forma importante a su vez por (Viarengo, 1985; Calmano *et al.*, 1993):

- a) El grado de bioasimilación y por los mecanismos de defensa que esgriman los organismos frente a los metales.
- b) La acción que la propia biota pueda ejercer sobre su especiación química.

La especiación de un metal puede deberse a la acción ejercida por determinados organismos sobre los metales. La actividad metabólica de los microorganismos juega un papel importante en la movilidad de los elementos tóxicos en el medio ambiente (Wood, 1974; Albert, 1990). Debido a la acción de algunas cepas bacterianas (mecanismos de detoxificación) o a la de algunos organismos bentónicos detritívoros, pueden aparecer en el medio especies metálicas más o menos móviles, tóxicas y bioasimilables para la biota de niveles tróficos superiores que las pre-existentes (Catalán L., 1981; Stumm y Morgan, 1981; Matisoff *et al.*, 1985; Catalán L. y Catalán A., 1987).

La insolubilización y acumulación de metales pesados puede asociarse con la biodegradación de los ligandos orgánicos que forman los complejos organo-metálicos solubles. El metal puede ser precipitado como hidróxido y/o adsorbido por los microorganismos que en función de su tamaño y composición de sus paredes celulares actúan como activas orgánicas.

1.7 VIAS DE ENTRADA Y ORIGEN DE LOS METALES PESADOS EN LOS SISTEMAS ACUATICOS

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático (**figura 2**):

- La *vía atmosférica*, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).
- La *vía terrestre*, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.
- La *vía directa*, de entrada de metales es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

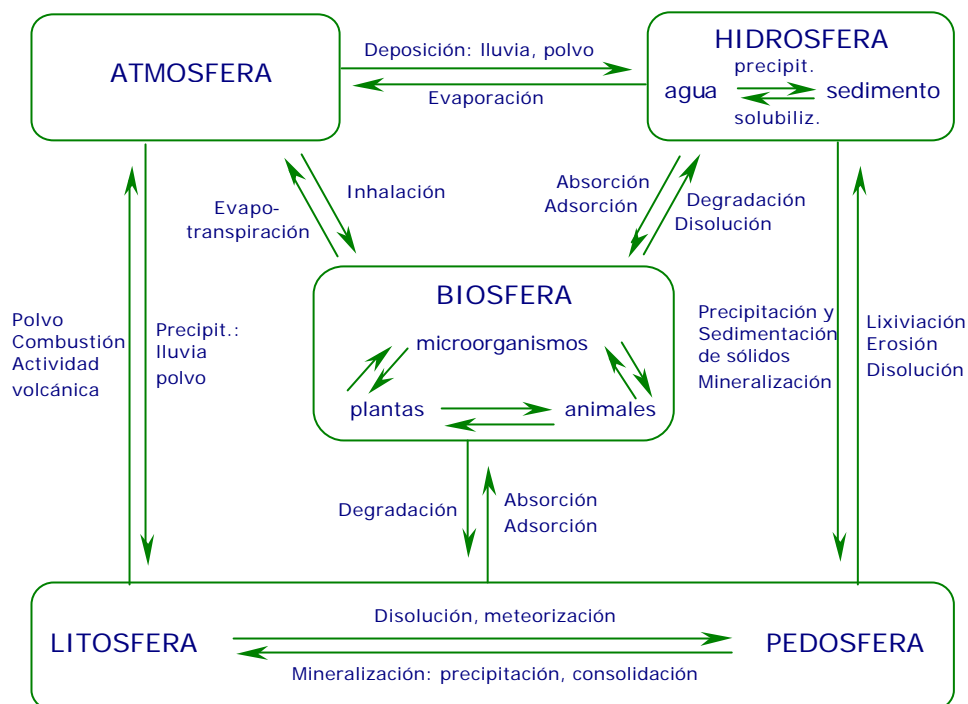


Figura 2: Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados (varios autores)

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Por ello, vamos a distinguir entre un origen natural de metales pesados y otro antropogénico; si bien en la práctica la distinción entre una contaminación de origen industrial, doméstico o natural y la producida por actividades mineras resulta difícil de discernir (Förstner, 1981).

1.7.1 Origen natural

El contenido en elementos metálicos de un suelo libre de interferencias humanas, depende en primer grado de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo (Adriano, 1986). La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota). En la **tabla 1.1** se recogen algunas concentraciones de metales pesados en rocas graníticas, esquistos, arcillas, areniscas y carbonatos. Es de destacar las diferencias de concentraciones que se aprecian entre los distintos materiales, sobre todo entre arcilla y carbonatos.

Tabla 1.1: Concentraciones de metales pesados en varios tipos de rocas (?g/g)

Elementos	Rocas graníticas	Esquistos	Arcillas	Areniscas	Carbonatos
Antimonio	0.20	1.50	1.00	0.20*	0.20
Arsénico	1.90	13.0	13.0	9.70*	8.10*
Cadmio	0.13	0.30	0.42	0.02	0.035
Cobre	30.0	45.0	250.0	15.0	4.00
Cromo	22.0	90.0	90.0	35.0	11.0
Mercurio	0.08	0.40	0.02*	0.03	0.04
Níquel	15.0	68.0	225.0	2.00	20.0
Plomo	15.0	20.0	80.0	7.00	9.00
Zinc	60.0	95.0	165.0	16.0	20.0

Fuente: Turekian y Wedepohl, 1961; Förstner, 1981; * Adriano, 1986

Las diferencias en la composición físico-química de los sedimentos como el tamaño de las partículas, distribución y mineralogía afectan a las concentraciones de los metales pesados de origen natural (Loring, 1991; Usero *et al.*, 1997). Una alta concentración de

metales en sedimentos puede resultar en ciertos casos de su material geológico sin que haya sufrido una contaminación puntual (White y Tittlebaum, 1985; Murray, 1996; Tam y Yao, 1998).

1.7.2 Origen antropogénico

Se entiende por contaminación de origen antropogénico la procedente de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. El uso de los metales pesados ha ido aumentando paralelamente al desarrollo industrial y tecnológico. Actualmente es difícil encontrar una actividad industrial o un producto manufacturado en los que no intervenga algún metal pesado (**tabla 1.2**). Si bien, la tendencia aunque lenta, es sustituir progresivamente en la industria, algunos metales pesados potencialmente tóxicos por otros materiales más inocuos (Förstner y Wittmann, 1981). En la zona de estudio de la cuenca del Llobregat los principales orígenes antropogénicos de metales pesados pueden ser agrupados en: industriales, agrícolas, ganaderos, domésticos y mineros.

1.7.2.1 Origen industrial

Las principales fuentes de metales pesados en los sistemas acuáticos son las aguas residuales procedentes de las industrias que utilizan los cauces fluviales como vertederos. A menudo estos vertidos no se someten a procesos de depuración o su tratamiento es inadecuado. Un alto grado de industrialización y urbanización es un fuerte riesgo de contaminación por metales pesados, especialmente en sedimentos anaerobios y ricos en sulfuros que favorecen la retención y acumulación de metales (Lacerda *et al.*, 1991; Tam y Wong, 1995; Thompson y Tirmizi, 1995; Tam y Yao, 1998). En las **tablas 1.2 y 1.3** están recogidos algunos de los procesos industriales por los que se introducen metales pesados en el medio ambiente. En la **tabla 1.3** se muestran las concentraciones de estos metales en las aguas residuales de algunas industrias de tipo no metálico.

Tabla 1.2: Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados objeto de nuestro estudio

O r i g e n	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Baterías eléctricas			*	*			*	*	
Cementos y amiantos					*				
Chapados metálicos					*				
Curtidos de pieles				*	*				
Eléctrica y electrónica			*	*	*		*	*	*
Farmacéuticas		*		*	*				*
Fertilizantes		*	*	*	*	*	*	*	*
Fotografía			*	*	*			*	
Fundiciones		*	*	*	*		*	*	*
Galvanizados, electrochapados			*	*	*		*	*	*
Minería	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Motores de vehículos, chapados de aviones			*	*	*				*
Municiones y explosivos				*	*			*	
Papeleras y similares				*	*		*	*	*
Pesticidas		*		*	*	*		*	*
Pigmentos, tintes, tintas, pinturas	*		*	*	*		*	*	*
Plásticos	*		*	*	*				*
Químicas, petroquímica	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Textiles	*			*	*				*
Vitrocerámica			*				*	*	

Fuente: Wittmann, 1981; MOPU, 1982

Tabla 1.3: Concentración de algunos metales en aguas residuales de industrias no metálicas (?g/l)

I n d u s t r i a l e s	Concentraciones medias				
	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
Alimentos diversos	6	350	150	110	1100
Bebidas no alcohólicas y condimentos (sabores)	3	2040	180	220	2990
Cerveceras	5	410	60	40	470
Helados	81	2700	50	110	780
Lavanderías	134	1700	1220	100	1750
Licucación de grasas	6	220	210	280	3890
Limpieza de automóviles	18	180	140	190	920
Procesado de carnes	11	150	150	70	460
Procesado de pescados	14	240	230	140	1590
Ropas y curtido de pieles	115	7040	20140	740	1730
Sustancias químicas diversas	27	160	280	100	800
Tahonas	2	150	330	430	280
Tintes y textiles	30	37	820	250	500

Fuente: Klein *et al.*, 1974

1.7.2.2 Origen agropecuario

Los orígenes agrícolas de metales pesados en las aguas continentales son los causados por la lixiviación de los terrenos de cultivo en los que se ha producido una acumulación previa de dichos elementos debido al uso o abuso de pesticidas (**tablas 1.2 y 1.4**), fertilizantes y desechos orgánicos susceptibles de ser utilizados como abono (**tabla 1.5**). Los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no sólo directamente

al ser lixiviados por la escorrentía superficial (aguas de riego y de tormentas), sino también indirectamente al infiltrarse desde acuíferos previamente contaminados (Förstner y Wittmann, 1981; MOPU, 1982; Adriano, 1986; Gupta y Karuppiah, 1996).

La aplicación en terrenos de cultivo de lodos provenientes de depuradoras y el riego de los mismos con aguas residuales son también una fuente significativa de contaminación metálica para los cultivos (Adriano, 1986). Otros posibles orígenes de estos elementos son los tratamientos fitosanitarios de las zonas boscosas (fumigaciones para el control de plagas). En nuestra área de estudio los desechos agrícolas tienen mayor importancia en la cabecera y parte media del curso de los ríos, ya que la parte final coincide con zonas más industrializadas.

Tabla 1.4: Proporciones de metales pesados en algunos pesticidas recomendados en agricultura

Sustancia	Composición metálica
INSECTICIDAS	
Aceto-arsenito de cobre	2.3% As; 39% Cu
Arsenato de plomo	4.2-9.1% As; 11-26% Pb
Arsenato de calcio	0.8-26% As
Sulfato de zinc	20-30% Zn
Cloruro de mercurio	6% Hg
FUNGICIDAS	
Sulfato de cobre-sales de calcio	4-6% Cu
Sales de cobre	2-56% Cu
Metil y fenil de sales de mercurio	0.6-6% Hg
Acetato fenil mercurio	6% Hg
Mancozeb	16% Mn; 2% Zn
Zineb y Ziram	1-18% Zn

Fuente: Adriano, 1986

Los contaminantes de origen ganadero son los debidos a los desechos de los animales y a los que proceden del lavado de establos y granjas. La concentración de metales en dichos materiales es variable y depende del tipo de ganado del que se trate, de la edad del animal, tipo de establo e incluso del manejo de los desechos (Adriano, 1986).

Dadas las altas dosis de microelementos, Cu y Zn principalmente, añadidas a determinadas dietas de porcino y aves de corral, los purines de estos animales puede contener de diez a cuarenta veces más de Cu y de cuatro a diez veces más de Zn que el

de un estiércol normal (Adriano, 1986). En la **tabla 1.5** se muestra la composición típica de metales pesados en los desechos de ganado vacuno, porcino y aves de corral.

Tabla 1.5: Concentraciones de metales pesados en desechos de animales (?g/g)

Origen de los desechos	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Vacuno	<0.08	0.88-2.2	0.24-0.28	21-24	20-30	0.03-0.05	-	2.1-3.3	86-115
Aves de corral	0.08-0.1	0.57-0.66	0.42-0.58	4.4-31	5-10	0.04-0.06	-	2.1-90	36-158
Porcino	-	-	-	13	14	-	-	168	198

Fuente: Adriano, 1986

1.7.2.3 Origen doméstico

Las aguas residuales de las ciudades son las portadoras de los metales pesados de origen doméstico. Los vertidos domésticos transportan una amplia gama de metales contenidos en las excreciones humanas, en los restos de los alimentos, en las aguas de lavado, etc. (Förstner y Wittmann, 1981; Adriano, 1986; Fuge y Perkins, 1991; Al-Saleh y Al-Doush, 1998; Van Geen *et al.*, 1999).

Podemos incluir en este ámbito el aporte de metales a través de los *combustibles fósiles* que se utilizan en las calefacciones y los automóviles.

Las *calefacciones*, domésticas son una causa importante de emisión de metales pesados, aunque su impacto es muy variable dependiendo del tipo y origen del combustible utilizado, de las condiciones de combustión, de la eficacia de las medidas de control de emisión, así como del clima. Particularmente importantes son las cantidades emitidas de As, Cd, Mo, Se y Zn si las comparamos con sus flujos elementales debidos a procesos naturales (Adriano, 1986). Parte de estas emanaciones pasarán en última instancia a formar parte de los vertidos urbanos.

Las *emanaciones gaseosas de los automóviles*, no sólo afectan a las ciudades, sino que también lo hacen a las zonas limítrofes de autopistas y carreteras de gran tráfico. Los metales así originados incluyen al Cd, Cu, Ni, Pb y Zn siendo el Pb el más abundante proveniente de la combustión de la gasolina (el plomo tetraetilo aún se utiliza como

antidetonante) y el Zn debido al desgaste de los neumáticos (Adriano, 1986). Dado el recorrido de las vías de comunicación siguiendo la pendiente del curso de los ríos, en nuestra zona de estudio puede prevenirse *a priori* que podrían estar sensiblemente afectadas por este origen la mayoría de los puntos de muestreo. Puede incrementarse las zonas situadas bajo los puentes de carreteras de intenso tráfico en Martorell-L, Sant Andreu de la Barca y Molins de Rei (río Llobregat) y los puntos en Vilanova del Camí, Capellades y Martorell-A (río Anoia).

Estos metales contenidos en las partículas de los humos de combustión (calefacciones, emanaciones gaseosas de automóviles, etc.) y las originadas por el desgaste de neumáticos, ferodos de freno y otros materiales metálicos, pueden llegar a alcanzar los sistemas acuáticos: directamente (precipitación de partículas, lluvia) e indirectamente por la lixiviación de los terrenos (calles, carreteras y zonas adyacentes donde previamente se produjo la deposición) debido a la escorrentía superficial de las aguas de tormenta y de los riegos de las ciudades. Frecuentemente esta agua de escorrentía urbana no es depurada y alcanza rápidamente los cursos fluviales, incluso antes de que se produzca la crecida del río que daría lugar a la dilución de los contaminantes.

1.7.2.4 Origen minero

En nuestra zona de estudio no existe minería de tipo metálico, no obstante importantes existen explotaciones mineras de sales potásicas que se sitúan en Cardona-Súria para la cuenca del río Cardener y, en Balsareny-Sallent para la cuenca del río Llobregat. Los desechos líquidos de estas actividades, salmueras, tienen importantes concentraciones de metales pesados. De estos desechos se ha realizado un estudio que se comenta en el apartado 3.2.4 y tabla 3.8.

1.8 METALES PESADOS OBJETO DE NUESTRO ESTUDIO

En el presente trabajo se han estudiado nueve metales pesados: antimonio, arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc. Estos elementos son los de mayor interés debido a su alta toxicidad según la Directiva 98/83CE, relativa a la

calidad de las aguas destinadas al consumo humano. A continuación describimos para cada uno de estos elementos las características físico-químicas, origen en el medio ambiente y los niveles en sedimentos en sistemas acuáticos continentales.

1.8.1 Antimonio

El antimonio es un elemento que se encuentra en la corteza terrestre en un valor medio de 1.0 $\mu\text{g/g}$ (rango de 0.2-10 $\mu\text{g/g}$). En las aguas superficiales se encuentra en concentraciones bajas, procedente de la disolución de rocas y minerales sulfurosos estando normalmente asociado a minerales de sales de arsénico (Adriano, 1986; Marín, 1996; Prieto, 1998). Este metal es usado en la industria metalúrgica como elemento aditivo. Sus aplicaciones más importantes son para conferir dureza y rigidez en aleaciones con plomo, mejorando igualmente la resistencia a la corrosión. El antimonio también se utiliza en la industria del automóvil, baterías de plomo, vidrio, papel de estaño, barniz, compuestos de caucho, esmaltes cerámicos, en la industria química como óxido de antimonio para retardantes de llama (ignífugo) en los tintes de los tejidos y producción de pigmentos blancos (Adriano, 1986; Vega, 1990).

El antimonio tiene comportamiento geoquímico similar al arsénico, este elemento está asociado comúnmente con depósitos no-ferrosos por tanto, es emitido al medio ambiente durante la extracción de estos yacimientos (Creelius *et al.*, 1975; Adriano, 1986).

En la **tabla 1.6** se recogen los niveles de antimonio existentes en los sedimentos de dos sistemas acuáticos fluviales.

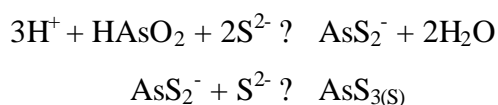
Tabla 1.6: Concentraciones de Sb en los sedimentos en dos ríos ($\mu\text{g/g}$)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Kuskokwim (USA)	0.87	-	Cont. Urbana y origen litogénico	Belkin y Sparck (1993)
Río Cauca (Colombia)	1.5	0.2-2.8	Vertidos industriales y agrícola	Prieto (1998)

1.8.2 Arsénico

El arsénico es un metal integrante de minerales metálicos y sulfuros de otros metales, como el Cu, Co, Pb y Zn, entre otros. Numerosos compuestos de arsénico son solubles en agua, especialmente en forma de As^{3+} y As^{5+} y complejos orgánicos (Adriano, 1986; Marín, 1996).

En las aguas superficiales predomina la reacción de oxidación de arsenito a arseniato: $2\text{H}_2\text{O} + \text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Mientras que en las zonas reductoras ocurre el proceso inverso. La eliminación natural de As de las aguas, generalmente, se produce por adsorción sobre óxidos de Fe y Al y partículas arcillosas, así, como también puede precipitar como arseniato de hierro FeAsO_4 . En ambientes anóxicos y en presencia de iones S^{2-} , el arsenito se puede transformar a sulfuro de arsénio (III), el cual precipita en los sedimentos (Dojlido y Bets, 1993; Doménech, 1995):



Este elemento químico en mayor proporción proviene de la industria química, minería, agricultura (insecticidas arsenicales), productos farmacéuticos, de las fundiciones de metales no ferrosos y de la combustión de carbón mineral (Kjedsberg y Ward, 1972; Albert, 1990; Vega, 1990; Doménech, 1995; Marín, 1996). La concentración del arsénico en la corteza terrestre es aproximadamente de $5.0 \mu\text{g/g}$. Los minerales con mayores concentraciones son los arseniuros de Cu, Pb, Ag y Au, y los sulfuros de arsénico siendo, el compuesto más utilizado, el trióxido de arsénico como subproducto en la fundición de minerales de Cu y Pb (Astolfi, 1971; Vega, 1990). Por otro lado, el arsenato de calcio y de plomo se utilizan en la agricultura como pesticidas, herbicidas y venenos (Adriano, 1986).

Las concentraciones de arsénico en distintos materiales del medio ambiente se recogen en la **tabla 1.7**.

Tabla 1.7: Concentraciones de As en varias matrices medioambientales (?g/g)

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	1.5	0.2-13.8
Calizas	2.6	0.1-20.1
Areniscas	4.1	0.6-120.0
Esquistos	14.5	0.3-500.0
Petróleo	0.18	<0.003-1.11
Carbón	15.0	0.3-100.0
Lodos de depuradoras	14.3	3.0-30.0
Suelos	7.2	0.1-55.0
Sedimentos marinos	33.7	<0.40-455.0

Fuente: Adriano, 1986

Los factores que pueden afectar a la movilidad y biodisponibilidad del arsénico son el pH del sedimento y la concentración de iones Ca^{2+} . Por otro lado, también afectan los óxidos de hierro y aluminio y el fosfato, el arsénico es fuertemente adsorbido por los óxidos hidratados de hierro (Wauchope y McDowell, 1984), pero presenta menos afinidad para óxidos que para fosfatos. Otro factor que también puede influir en la solubilización de arsénico es el potencial redox, la forma reducida de As (III) es mucho más soluble, de cuatro a diez veces respecto a la forma oxidada (V) (Adriano, 1986). En la **tabla 1.8** se han recopilado los niveles de arsénico existentes en los sedimentos de varios sistemas acuáticos continentales.

Tabla 1.8: Concentraciones de As en los sedimentos de varios ríos (?g/g)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Kuskokwim (USA)	3.5	-	Contaminación urbana y origen litogénico	Belkin y Sparck (1993)
Río Sg Sarawak (Indonesia)	15.6	-	Vertidos urbanos y minería	Lau <i>et al.</i> , (1998)
Río Stour (Inglaterra)	6.7	-	Vertidos industriales y urbanos sin tratamiento.	Bubb y Lester (1994)
Río Cauca (Colombia)	33.6	4-90	Vertidos industriales y agrícola	Prieto (1998)
Río Tinto (España)	2230	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Campos <i>et al.</i> , (1990)
Río Odiel (España)	529	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Usero <i>et al.</i> , (1997)

1.8.3 Cadmio

En la lista por orden de abundancia de los elementos de la corteza terrestre, el Cd se encuentra situado en el lugar 64 con una concentración promedio de 0.2 $\mu\text{g/g}$. El cadmio en el medio ambiente no aparece en su forma pura, asimismo no existen minerales que contengan cadmio en su composición en cantidades suficientes para ser aprovechables comercialmente, obteniéndose siempre como producto secundario de extracción de otros elementos. Casi todos los depósitos de zinc contienen cadmio, a pesar de que la concentración de éste último no sobrepasa el 1.0%. Está asociado al zinc en forma de sulfuro, la solubilidad de sus compuestos en el agua depende fundamentalmente de la acidez de ésta, siendo sus complejos húmicos poco solubles. En las aguas superficiales suele encontrarse en concentraciones mínimas, en general, $<1.0 \mu\text{g/l}$ (Marín, 1996). El cadmio existe en disolución en varias formas, sobre todo como ion libre, Cd^{2+} (Albert, 1990; Doménech, 1995; Salomons y Förstner, 1995).

El cadmio es un metal muy tóxico, hasta hace 60 años su utilización era escasa, pero actualmente se le considera importante y con múltiples aplicaciones (Goyer, 1986). Las principales fuentes antropogénicas son por orden decreciente las siguientes (Cabot *et al.*, 1988):

- * Emisiones al aire de incineradoras, al quemar de combustibles fósiles, fundiciones metálicas (Zn, Pb, Cu) y de las industrias relacionadas con la manufactura de aleaciones, pinturas por su resistencia a la corrosión, baterías y estabilización de plásticos.
- * Utilización en la agricultura de lodos, fertilizantes fosfatados y pesticidas que contengan cadmio.
- * La combustión de carburantes fósiles.

Chino y Mori (1982) en Japón determinaron las concentraciones de Cd en aguas residuales domésticas de varias familias típicas japonesas. Encontraron unas

concentraciones en las aguas de desecho de inodoro, cocina, colada y baño de 38 $\mu\text{g/l}$; 0.4 $\mu\text{g/l}$; 0.6 $\mu\text{g/l}$ y 0.5 $\mu\text{g/l}$ de Cd, respectivamente. La cantidad total diaria descargada fue calculada en 128 μg por persona: 46 μg proveniente del inodoro, 42 μg de las aguas de la colada, 18 μg de las aguas de la cocina, 18 μg de las aguas de baño y 4 μg proveniente de otras fuentes.

La forma más común del cadmio es el sulfuro (CdS). Durante la erosión penetra en el medio ambiente sobre todo en forma soluble, Cd^{2+} . El pH y el potencial redox son los principales factores que controlan su movilidad. También forma hidróxidos (CdOH^+ ; $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2+}$), cloruros (CdCl^+ ; CdCl_2 ; CdCl_4^{2-}) e iones complejos con grupos amonio y cianuro ($\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{4+}$ y $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$) y variedad de complejos estables con la materia húmica y con ligandos sintéticos, como EDTA y NTA. Sus iones forman compuestos insolubles de color blanco, normalmente hidratados, con carbonatos, arseniatos, fosfatos, oxalatos y ferrocianuros (Adriano, 1986; Thornton, 1986). Está asociado principalmente con minerales de Zn, Pb-Zn y Pb-Cu-Zn; su concentración depende normalmente del contenido de Zn (Thornton, 1986). Las concentraciones de cadmio en distintos materiales del medio ambiente se recogen en la **tabla 1.9**.

Tabla 1.9: Concentraciones de Cd en varias matrices medioambientales ($\mu\text{g/g}$)

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	0.15	<0.001-1.60
Calizas	0.10	-
Areniscas	<0.03	-
Esquistos	1.40	<0.30-11.0
Carbón	0.10	0.07-0.18
Rocas fosfatados	-	5.0-110.0
Superfosfatos	-	5.0-170.0
Lodos de depuradoras	74	2.0-1100
Suelos	0.35	0.01-2.00
Agua dulce ($\mu\text{g/l}$)	0.10	0.01-3.0
Agua marina ($\mu\text{g/l}$)	0.11	<0.01-9.4

Fuente: Adriano, 1986

En la industria se utiliza principalmente en los procesos de galvanizado junto con otros metales o aleaciones, como protector contra la corrosión, en la manufactura de

pigmentos de las series de amarillo a naranja (sulfuros de cadmio) y, de rosa a rojo y marrón (sulfoseleniuros de cadmio), en la fabricación de pinturas y colorantes para el caucho, estabilizador de plásticos de PVC, tintes de imprenta, cuero, vidrio, esmaltes vitrificables, papeles pintados, etc. Como cadmio metálico se usa para soldadores Cd-Ag y Mn-Cd, en cables de teléfono y troles (1% Cd y el resto Cu) y en laminas o chapas para aletas de radiadores de automóviles, en baterías de Ni-Cd (Quer-Brossa, 1983; Adriano, 1986; Cabot *et al.*, 1988; Albert, 1990).

Se aprovecha además en fotografía y litografía, como catalizador en química orgánica, en laboratorio de análisis químico, etc. Sus carbonatos, sulfuros e hidróxidos tienen solubilidades muy bajas y es probablemente por ello que la mayor parte de Cd de los ambientes acuáticos aparece en los sedimentos (Rovira, 1993). Los niveles de cadmio en sedimentos de varios ríos quedan reflejados en la **tabla 1.10**.

Tabla 1.10: Concentraciones de Cd en los sedimentos de varios ríos (? g/g)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Alb (Alemania)	1.4	-	Contaminación urbana y agrícola	Fuchs <i>et al.</i> , (1997)
Río Sg Sarawak (Indonesia)	0.31	-	Vertidos urbanos y minería	Lau <i>et al.</i> , (1998)
Río Stour (Inglaterra)	0.36	-	Vertidos industriales y urbanos sin tratamiento.	Bubb y Lester (1994)
Río Seine (Francia)	8.7	-	Vertidos urbanos, industriales y agrícola	Garban <i>et al.</i> , (1996)
Río Ganga (India)	1.3	-	Vertidos industriales, domésticos y agrícola	Ansari <i>et al.</i> , (1998)
Río Tiri (India)	8.6	-	Vertidos industriales, urbanos y minería	Prusty <i>et al.</i> , (1994)
Río Besós (España)	4.4	-	Vertidos industriales y urbanos	Rubió <i>et al.</i> , (1991)
Río Tinto (España)	4.2	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Campos <i>et al.</i> , (1990)
Río Odiel (España)	2.9	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Usero <i>et al.</i> , (1997)
Río Cauca (Colombia)	5.0	0.5-13	Vertidos industriales y agrícola	Prieto (1998)

1.8.4 Cobre

El cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre estimándose en el rango de 24-55 ?g/g. Se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos, de sulfuros de Fe y Cu calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄), cuprita (óxido de cobre), malaquita y

azurita (carbonatos de cobre). Las concentraciones de cobre en distintos materiales del medio ambiente se representan en la **tabla 1.11**.

Tabla 1.11: Concentraciones de Cu en varias matrices medioambientales (µg/g)

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	-	10.0 -100.0
Calizas	6.0	0.60-13.0
Areniscas	30.0	6.00-46.0
Esquistos y arcillas	35.0	23.0-67.0
Carbón	17.0	1.00-49.0
Lodos de depuradoras	690.0	100.0-1000
Suelos	30.0	2.00-250.0
Agua dulce (µg/l)	3.0	0.20-30.0
Agua marina (µg/l)	0.25	<0.05-12.0

Fuente: Adriano, 1986

En soluciones acuosas el cobre puede presentarse en la forma Cu^{2+} o Cu^{1+} , pero las condiciones redox en aguas oxigenadas y la tendencia del Cu^+ a la forma Cu^{++} , favorece la existencia de las formas más oxidadas (Hem, 1989; Navarro *et al.*, 1998). Tiene tendencia a concentrarse en los óxidos de manganeso sedimentarios y en fracciones de minerales de arcilla, especialmente en aquellas ricas en carbono orgánico. En ausencia de materia orgánica, el ión Cu^{2+} precipita como hidróxido al pH al que suele encontrarse el agua de una corriente fluvial, también puede precipitar como CuCO_3 . Aún en ausencia de ligandos orgánicos, una parte puede formar complejos con iones OH^- y CO_3^{2-} :



Por otro lado, también tiene mucha facilidad en adsorberse sobre las partículas sólidas en suspensión e incorporarse rápidamente al sedimento. Un 90% del cobre en un sistema acuático se encuentra formando complejos con la fracción húmica en disolución (Mantoura *et al.*, 1978; Moore y Ramamoorthy, 1984; Doménech, 1995).

Nriagu (1979) estimó que las emisiones mundiales de cobre a la atmósfera eran de unas 18.500 toneladas anuales de origen natural (polvos transportados por el viento, partículas de origen volcánico, exudados de la vegetación, etc.) y 56.300 toneladas anuales por causas antropogénicas (metalurgia, combustión de maderas y combustibles fósiles). El 83% de las emisiones de este metal a la atmósfera se depositan posteriormente en las zonas continentales y el resto en los océanos. Desde el aire el cobre puede alcanzar los ambientes acuáticos tanto por precipitación húmeda (lluvia), como seca (polvo).

Según Quer-Brossa (1983) y Adriano (1986) algunos de los usos industriales que posee el cobre son los siguientes: fabricación de cables, hilos conductores, bobinas de motores, interruptores, calderas, alambiques, baterías de cocina, soldadores, fabricación de tejados, para colorear el vidrio (el óxido cuproso de color rojo y el cúprico verde) y la lana (el sulfato). También se utiliza en la agricultura como insecticida, alguicida en purificación de aguas, antibacteriano (sulfato cúprico, acetato, arsenito y acetoarsenito), conservante de granos, suplemento alimentario para las aves de corral (Hagueoer y Furon, 1981; Adriano, 1986). Actualmente se aprovecha principalmente como conductor de electricidad y en la manufactura de diferentes aleaciones “bronce y latón” (Adriano, 1986; Albert, 1990; Vega, 1990).

La solubilidad, movilidad y biodisponibilidad del Cu en los sedimentos dependen fundamentalmente del valor de pH. La biodisponibilidad del Cu se reduce drásticamente en los sedimentos a pH por encima de 7 y es fácilmente disponible por debajo de pH 6 (Adriano, 1986). Por otro lado, la materia orgánica también tiene incidencia por la alta capacidad de adsorción de Cu. Asimismo los óxidos de Fe-Mn son los principales constituyentes del control de la fijación de metales pesados, estos constituyentes probablemente son más importantes que los minerales de arcillas en la adsorción de metales pesados.

Las concentraciones de cobre en los sedimentos de varios sistemas acuáticos continentales se muestran en la **tabla 1.12**.

Tabla 1.12: Concentraciones de Cu en los sedimentos en varios ríos ($\mu\text{g/g}$)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Suquía (Argentina)	10.0	-	Vertidos industriales, urbano y granjas.	Gaiero <i>et al.</i> , (1997)
Río Cauca (Colombia)	43	30-62	Vertidos industriales y agrícola	Prieto (1998)
Río Han (Vietnam)	203	107-299	Contamin. Industrial y urbano	Thuy <i>et al.</i> , (2000)
Río Alb (Alemania)	66.5	-	Contamin. Urbana y agrícola	Fuchs <i>et al.</i> , (1997)
Río Fraser (Canada)	94.3	-	Vertidos industrial y urbano	Geesey <i>et al.</i> , (1984)
Río Paraguay (Paraguay)	8.2	-	Cont. Industrial y doméstico	Facetti <i>et al.</i> , (1998)
Río Rouge (USA)	152.6	-	Vertido industrial y urbano.	Murray (1996)
Río Sg Sarawak (Indonesia)	2.2	-	Vertidos urbanos y minería	Lau <i>et al.</i> , (1998)
Río Stour (Inglaterra)	23.1	-	Vertidos industriales y urbanos sin tratamiento.	Bubb y Lester (1994)
Río Cauvery (India)	25.5	-	Vertidos industriales y urbanos	Vaithyanathan <i>et al</i> (1993)
Río Cauvery (India)	32.0	-	Vertidos industriales y urbanos	Dekov <i>et al.</i> , (1998)
Río Jhanji (India)	44.4	-	Vertidos industriales y urbanos	Baruah <i>et al.</i> , (1996)
Río Ganga (India)	122	-	Vertidos industriales, domésticos y agrícola	Ansari <i>et al.</i> , (1998)
Río Tiri (India)	26.2	-	Vertidos industriales, urbanos y minería	Prusty <i>et al.</i> , (1994)
Río Seine (Francia)	215	-	Vertidos urbanos, industriales y agrícola	Garban <i>et al.</i> , (1996)
Río Nile (Egipto)	63	-	Vertidos industriales y agrícola	Dekov <i>et al.</i> , (1997)
Río Agrío (España)	24	-	Vertidos industriales, agrícola y minería	Arambarri <i>et al.</i> , (1996)
Río Guadiamar (España)	138	-	Vertidos industriales, agrícola y minería	Arambarri <i>et al.</i> , (1996)
Río Guadalquivir (España)	1.4	-	Vertidos industriales, agrícola y minería	Arambarri <i>et al.</i> , (1996)
Río Oka (España)	52.5	-	Vertidos industriales y urbanos	Irabien y Velasco (1997)
Río Besós (España)	310	-	Vertidos industriales y urbanos	Rubió <i>et al.</i> , (1991)
Río Tinto (España)	738	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Campos <i>et al.</i> , (1990)
Río Odiel (España)	526	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Usero <i>et al.</i> , (1997)
Río Ell-Ren (Taiwan)	151	-	Vertidos industriales y urbanos	Tsai <i>et al.</i> , (1998)

1.8.5 Cromo

En condiciones naturales el cromo se presenta casi siempre en forma de trivalente y prácticamente todo el hexavalente que existe es generado por las actividades humanas. El Cr en medio ácido se encuentra como ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), el cual posee una gran capacidad oxidante. No obstante, el ión dicromato solo es estable en medios ácidos, al pH al que se encuentran las aguas naturales, la especie predominante es el cromato CrO_4^{2-} , cuya capacidad oxidante es menor (Doménech, 1995).

Como resultado del proceso de reducción, la especie de Cr(VI) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- o CrO_4^{2-} , según sea el pH del medio), se transforma a Cr^{3+} . Este catión, al pH del medio

natural precipita como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Este hidróxido suele formarse en estado coloidal, con lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose en el sedimento. No obstante, si el pH es menor a 5, el ión Cr^{3+} no precipita, manteniéndose en disolución. En medios bien aireados, el catión Cr^{3+} se oxida lentamente a la forma $\text{Cr}(\text{VI})$ por reacción con el oxígeno disuelto, aunque también hay especies, como el MnO_2 , capaces de oxidarlo. De las dos que se encuentran en la naturaleza, la trivalente es relativamente benigna, mientras que la hexavalente es tóxica (Adriano, 1986). El $\text{Cr}(\text{VI})$ es de naturaleza aniónica y no es fuertemente adsorbido por el sedimento o la materia particulada, por ello es más móvil que el $\text{Cr}(\text{III})$ y no es propenso a sedimentar. Tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidables, moléculas orgánicas normalmente, y formar $\text{Cr}(\text{III})$. Si el agua contiene poco material orgánico, el $\text{Cr}(\text{VI})$ puede permanecer disuelto en ella durante largos periodos de tiempo. En aguas aeróbicas el $\text{Cr}(\text{VI})$ es estable, pero en condiciones anaeróbicas se reduce a $\text{Cr}(\text{III})$, que a pH neutro o suavemente alcalino se deposita en forma de óxido (Rovira, 1993; Facetti *et al.*, 1998).

El $\text{Cr}(\text{III})$ es un ión con carga positiva, con una fuerte tendencia a formar complejos estables con especies orgánicas o inorgánicas cargadas negativamente. Si en el medio no existen especies aniónicas puede, en soluciones neutras, reaccionar y formar hidróxidos coloidales, por ello es poco probable que exista mucho Cr disuelto en una solución acuosa. Es poco soluble en el rango de pH cubierto por las aguas naturales (Goyer, 1986; Taylor *et al.*, 1989; Rovira, 1993; Thuy *et al.*, 2000).

El cromo puede presentar estados de oxidación desde II hasta VI. Desde un punto de vista industrial y ambiental, sólo tienen importancia el $\text{Cr}(0)$ -metal, el $\text{Cr}(\text{III})$ -crómico y el $\text{Cr}(\text{VI})$ -cromato y dicromato, siendo el $\text{Cr}(\text{III})$ el más estable (Adriano, 1986). La forma trivalente tiene una gran tendencia para la coordinación con ligandos que contengan oxígeno y nitrógeno. Los compuestos con estados de oxidación inferiores a III son reductores, aquellos superiores a III son oxidantes (Adriano, 1986). La forma trivalente es esencial en cantidades traza (1.0 μg diario en forma asimilable) para el metabolismo de los hidratos de carbono en mamíferos. Actúa con cofactor en la acción de la insulina. Tiene una función en las actividades periféricas de esta hormona al

constituir un complejo ternario con los receptores de la insulina, facilitando la unión de la hormona a dichos lugares. Varios sistemas enzimáticos requieren cromo (por ejemplo la fosfoglucomutasa) y dependiendo de su concentración puede tanto inhibirlos como activarlos (Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986).

Las concentraciones de cromo en distintos materiales del medio ambiente se recogen en la **tabla 1.13**.

Tabla 1.13: Concentraciones de Cr en varias matrices medioambientales ($\mu\text{g/g}$)

Material	Concentración media	Rango
Corteza continental	125.0	80.0–200.0
Calizas	10.0	<1.0-120.0
Areniscas	35.0	-
Esquistos	120.0	30.0-590.0
Fertilizantes fosfatados	-	30.0-3000
Suelos	40.0	10.0-150.0
Agua dulce ($\mu\text{g/l}$)	1.0	0.10-6.0
Agua marina ($\mu\text{g/l}$)	0.3	0.2-50.0

Fuente: Adriano, 1986

El cromo de origen antropogénico proviene principalmente de la utilización en la elaboración de pigmentos, baterías de alta temperatura, fungicidas, curtido de pieles, tratamiento de superficies, industrias papeleras (pulpa, cartón, etc.), química orgánica e inorgánica y factorías de textiles (Adriano, 1986; Albert, 1990; Vega, 1990; Doménech, 1995; Facetti *et al.*, 1998). El cromo también se utiliza en las industrias productoras de cemento (el cemento Portland tiene $41.2 \mu\text{g/g}$ de Cr que proviene de las calizas del cual $2.9 \mu\text{g/g}$ es hexavalente) (Vega, 1990).

También se utiliza para producir ferro-cromo y cromo metálico que usualmente son aleados con Fe y Ni. Más del 60% del Cr utilizado por la industria metalúrgica lo es para la fabricación de acero inoxidable (Cr, Fe y Ni). En la industria química se preparan (a partir de mineral, con aproximadamente 45% de óxido de cromo) cromatos y dicromatos sódicos a partir de los cuales se producen otros derivados. También

interviene en la tinción de fibras textiles, en litografía y como recubrimiento protector de utensilios sometidos a intenso desgaste, etc. (Quer-Brossa, 1986; Adriano, 1986).

Los niveles de cromo en los sedimentos de varias corrientes fluviales se representan en la **tabla 1.14**.

Tabla 1.14: Concentraciones de Cr en los sedimentos en varios ríos (? g/g)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Han (Vietnam)	74	50-98	Cont. Industrial y urbano	Thuy <i>et al.</i> , (2000)
Río Paraguay (Paraguay)	16.5	-	Cont. Industrial y doméstico	Facetti <i>et al.</i> , (1998)
Río Rouge (USA)	17.4	-	Vertido industrial y urbano.	Murray (1996)
Río Stour (Inglaterra)	16.6	-	Vertidos industriales y urbanos sin tratamiento.	Bubb y Lester (1994)
Río de la Plata (Argentina)	21.5	16-27	Vertidos industriales y urbanos	Bilos <i>et al.</i> , (1998)
River Brisbane (Australia)	-	7.6-177	Vertidos industriales y urbanos	Mackey Hodgkinson (1995)
Río Cauvery (India)	92	-	Vertidos industriales y urbanos	Vaithyanathan <i>et al.</i> (1993)
Río Cauvery (India)	95	-	Vertidos industriales y urbanos	Dekov <i>et al.</i> , (1998)
Río Jhanji (India)	172	-	Vertidos industriales y urbanos	Baruah <i>et al.</i> , (1996)
Río Seine (Francia)	117	-	Vertidos urbanos, industriales y agrícola	Garban <i>et al.</i> , (1996)
Río Nile (Egipto)	370	-	Vertidos industriales y agrícola	Dekov <i>et al.</i> , (1997)
Río Ell-Ren (Taiwan)	53	-	Vertidos industriales y urbanos	Tsai <i>et al.</i> , (1998)
Río Oka (España)	49.2	-	Vertidos industriales y urbanos	Irabien y Velasco (1997)
Río Besós (España)	844	-	Vertidos industriales y urbanos	Rubió <i>et al.</i> , (1991)
Río Tinto (España)	20.1	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Campos <i>et al.</i> , (1990)
Río Odiel (España)	23.5	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Usero <i>et al.</i> , (1997)

1.8.6 Mercurio

La corteza terrestre contiene aproximadamente 50 ng/g de Hg, principalmente como sulfuro. El mercurio se halla en todo tipo de rocas (ígneas, sedimentarias y metamórficas). El contenido de mercurio en muchas rocas ígneas generalmente es <200 ng/g, con una concentración media inferior a 100 ng/g. Muchas rocas sedimentarias tienen contenidos de Hg por debajo de 200 ng/g, excepto para esquistos que son mucho más elevados. Los esquistos con altos porcentajes en materia orgánica están particularmente más enriquecidos por el mercurio. Los valores de mercurio en distintos materiales del medio ambiente se presentan en la **tabla 1.15**.

Tabla 1.15: Concentraciones de Hg en varias matrices medioambientales (ng/g)

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	-	5.0 -250.0
Calizas	40.0	40.0-220.0
Areniscas	55.0	<10.0-300.0
Esquistos	-	5.0-3250
Petróleo	-	20.0-2000
Carbón	-	10.0-8530
Rocas fosfatados	120.0	-
Suelos	70.0	20.0-150.0
Suelos cerca de depósitos de Hg	-	>250.0 ? g/g
Agua dulce (? g/l)	0.03	0.01-0.10
Agua marina (? g/l)	0.10	0.005-5.0

Fuente: Adriano, 1986

El mercurio habitualmente no se encuentra en el medio natural y su presencia significa una contaminación de carácter antropogénico (Faust y Aly, 1981; Malm *et al.*, 1990). Este metal es considerado como el más tóxico de todos los metales pesados que aquí se tratan. El origen principal del mercurio es el uso de pesticidas mercuriales, la amalgamación del oro, las industrias químicas, la minería e industrias en general (Albaigés *et al.*, 1987; Sherstha *et al.*, 1989; González *et al.*, 1990; Lacerda y Salomons, 1991; Fernández *et al.*, 1992; Vink *et al.*, 1999).

El mercurio, dada su volatilidad puede encontrarse en las tres fases: atmósfera, medio acuoso y sedimentos. En los medios aerobios de los reservorios, el mercurio se encuentra en la forma iónica libre, Hg^{2+} , formando compuestos orgánicos, así como en complejos con OH^- : HgOH^+ , y con el Cl^- : HgCl^+ , $\text{HgCl}_{2(\text{ac})}$, HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} .

El ión Hg^{2+} tiene una elevada tendencia de adsorberse sobre partículas sólidas de tal manera que el material en suspensión puede llegar a tener un contenido en Hg^{2+} unas 25 veces mayor que en solución y, en las algas y otras plantas acuáticas hasta 104 veces a lo que existe en el agua. Además del ión Hg^{2+} , el mercurio puede encontrarse en forma mercuriosa (Hg_2^{2+}) o metálica, Hg . En realidad, en el medio acuático existe determinadas bacterias capaces de reducir el Hg^{2+} a Hg , el cual escapa a la atmósfera o bien sedimenta una vez adsorbido sobre partículas sólidas. En las zonas anóxicas del reservorio y bajo la presencia de iones S^{2-} , se forman complejos con el ión Hg^{2+} , e

incluso puede llegar a precipitar como HgS (Doménech, 1995; Hall y Pelchat, 1997). Los niveles de Hg en sedimentos en diferentes ríos están representados en la **tabla 1.16**.

Tabla 1.16: Concentraciones de Hg en los sedimentos de varios ríos (?g/g)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Yare (Inglaterra)	-	0.81-11.9	Vertidos urbanos e industriales.	Bubb <i>et al.</i> , (1993)
Río Stour (Inglaterra)	0.27	-	Vertidos industriales y urbanos sin tratamiento.	Bubb y Lester (1994)
Río Kuskokwim (USA)	0.16	-	Contaminación urbana y origen litogénico	Belkin y Sparck (1993)
Río Elbe (Alemania)	30.0	-	Vertidos industriales	Wilken Hintelmann (1991)
Río Xia Wan (China)	-	8.9-41.9	Contaminación industrial	Peng y Wang (1985)
Río Sg Sarawak (Indonesia)	0.03	-	Vertidos urbanos y minería	Lau <i>et al.</i> , (1998)
Río Victoria (Africa)	4.91	0.02-136	Vertidos minería y urbano	Ikingura <i>et al.</i> , (1997)
Río Cauca (Colombia)	90	50-150	Vertidos industriales y agrícola	Prieto (1998)
Río Tinto (España)	9.8	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Campos <i>et al.</i> , (1990)
Río Odiel (España)	7.1	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Usero <i>et al.</i> , (1997)

1.8.7 Níquel

El níquel en los sistemas acuáticos suele estar presente en su mayor parte en forma soluble y sólo una baja proporción forma complejos no muy estables. Una cierta cantidad de níquel puede permanecer adsorbido sobre partículas sólidas (Dietz y Koppe, 1972; Dietz, 1973; Imhoff y Koppe, 1980), si bien debe destacarse que el ión Ni^{2+} es fácilmente desplazado de los sitios por intercambio de los minerales arcillosos. En consecuencia, este elemento químico es muy móvil en el medio acuoso y numerosas sales de este metal son solubles en el agua (Doménech, 1995; Marín, 1996; Campos *et al.*, 1997).

La concentración de níquel en la corteza terrestre es aproximadamente de 80 ?g/g. Su contenido en los diferentes tipos de rocas es muy variable. Normalmente sus formas químicas más frecuentes son Ni(0) y Ni(II), aunque los estados de oxidación I, III y IV existen bajo ciertas condiciones. Estos últimos iones no son estables en soluciones acuosas, en las que predomina el Ni(II) (Adriano, 1986). Los minerales de níquel son óxidos (lateritas), sulfuros y arseniuros, los sulfuros son los más importantes

industrialmente. Sin embargo, son los óxidos los que contienen la mayor proporción del contenido de Ni al estar ampliamente distribuidos, aunque sólo representan un tercio de la producción mundial (Adriano, 1986; Mastromatteo, 1986). Las concentraciones de níquel en algunos materiales presentes en el medio ambiente se recogen en la **tabla 1.17**.

Tabla 1.17: Concentraciones de Ni en varias matrices medioambientales (?g/g)

Material	Concentración media	Rango
Calizas	20.0	-
Areniscas	2.0	-
Esquistos	68.0	20.0-250.0
Rocas sedimentarias	20.0	-
Petróleo	10.0	-
Carbón	15.0	3.0-50.0
Suelos	40.0	5.0-500.0
Agua dulce (?g/l)	0.50	0.02-27.0
Agua marina (?g/l)	0.56	0.13-43.0

Fuente: Adriano, 1986

El níquel que alcanza el medio ambiente lo hace siguiendo principalmente dos caminos: meteorización de minerales y rocas, y como resultado de las actividades antropogénicas. Las actividades humanas que más contribuyen a su incorporación al medio ambiente son la minería, la fundición y refinado de los concentrados, la fabricación de las aleaciones y la industria del chapado. Aparece también en aguas residuales de industrias relacionadas con tintes, bebidas no alcohólicas y helados. También contiene níquel la escorrentía superficial de aguas urbanas (Elsokkary y Müller, 1990; Marín, 1996).

Sus principales usos industriales se dan en la producción de: aceros inoxidables, aleaciones (más de 2000 aleaciones), electrochapados (niquelados) de aparatos electrónicos y recubrimientos de piezas metálicas (automóviles, utensilios de cocina, etc.), baterías alcalinas (Ni-Cd), pigmentos inorgánicos (esmaltes cerámicos), material electrónico, y otros. Es catalizador en numerosos procesos químicos (hidrogenación de grasas y aceites, intermediario en la síntesis de ésteres acrílicos en la fabricación de plásticos, desulfuración de aceites, producción de amoníaco, etc.). De todos los compuestos de níquel utilizados en la industria el más tóxico es el níquel carbonilo (Quer-Brossa, 1983).

El níquel puede formar complejos estables con muchos ligandos orgánicos; sin embargo, los que forma con ligandos inorgánicos naturales no son tan frecuentes, el orden de afinidad que presentan es $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ (Adriano, 1986; Salomons y Förstner, 1995). En ambientes anaerobios, como ocurre en sedimentos profundos, el ión sulfuro puede controlar la solubilidad de Ni (Richter y Theis, 1980). En un estudio realizado en los ríos Yukon y Amazonas (Canadá) sólo entre un 2.2% y un 2.7% del Ni total se encontró en solución como ión libre, en complejos inorgánicos y orgánicos. El resto apareció adsorbido sobre materiales en suspensión, en revestimientos metálicos, incorporado a la materia biológica sólida o en estructuras cristalinas (Gibbs, 1977).

La materia orgánica en los sedimentos, dependiendo de la naturaleza, puede inmovilizar o movilizar níquel. Asimismo la textura de los materiales juega un papel importante en el contenido del níquel en varias fracciones de sedimentos que tienden a incrementar con la disminución del tamaño de la partícula y puede ser generalizada como arcilla>limo>arena (Geesey *et al.*, 1984; Usero *et al.*, 1994; Thuy *et al.*, 2000). Los niveles de níquel presentes en sedimentos de varios sistemas acuáticos continentales están reflejados en la **tabla 1.18**.

Tabla 1.18: Concentraciones de Ni en los sedimentos de varios ríos (?g/g)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Suquía (Argentina)	4.2	-	Vertidos industriales, urbano y granjas.	Gaiero <i>et al.</i> , (1997)
Río Han (Vietnam)	-	1.0-49	Contamin. Industrial y urbano	Thuy <i>et al.</i> , (2000)
Río Fraser (Canadá)	38.3	-	Vertidos industrial y urbano	Geesey <i>et al.</i> , (1984)
Río Stour (Inglaterra)	25.7	-	Vertidos industriales y urbanos sin tratamiento.	Bubb y Lester (1994)
Río Cauvery (India)	26	-	Vertidos industriales y urbanos	Dekov <i>et al.</i> , (1998)
Río Jhanji (India)	48.6	-	Vertidos industriales y urbanos	Baruah <i>et al.</i> , (1996)
Río Ganga (India)	84.5	-	Vertidos industriales, domésticos y agrícola	Ansari <i>et al.</i> , (1998)
Río Nile (Egipto)	54	-	Vertidos industriales y agrícola	Dekov <i>et al.</i> , (1997)
Río Ell-Ren (Taiwan)	41	-	Vertidos industriales y urbanos	Tsai <i>et al.</i> , (1998)
Río Oka (España)	43.3	-	Vertidos industriales y urbanos	Irabien y Velasco (1997)
Río Besós (España)	230	-	Vertidos industriales y urbanos	Rubió <i>et al.</i> , (1991)
Río Tinto (España)	26.3	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Campos <i>et al.</i> , (1990)
Río Odiel (España)	25	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Usero <i>et al.</i> , (1997)

1.8.8 Plomo

El plomo es un elemento frecuente en la litosfera, su contenido en la corteza terrestre es aproximadamente de 15 $\mu\text{g/g}$, en general, puede encontrarse en forma de sulfuro de plomo PbS (galena), carbonato de plomo PbCO_3 (cerusita) y sulfato de plomo PbSO_4 (anglesita). Los minerales de silicatos, feldespatos y magnetitas son notables sumideros de plomo en los sedimentos (Adriano, 1986). El plomo es un metal muy poco móvil y que tiende a adsorberse en la zona no saturada de los ríos, por el material arcilloso y la materia orgánica, y con el aumento del pH puede precipitar como Pb(OH)_2 (Moore y Ramamoorthy, 1984; Doménech, 1995; Navarro *et al.*, 1998). En el medio acuático a un pH comprendido entre 7 y 9, el plomo se encuentra como ión libre divalente, Pb^{2+} , así como también como carbonato disuelto PbCO_3 . En presencia de sulfatos, también se forma la sal soluble PbSO_4 . Con el ión OH^- forma complejos estables, principalmente PbOH^+ .

El principal factor limitante de la presencia de plomo en las aguas, es la formación de hidróxido y carbonato insoluble. En el intervalo de pH entre 5 y 7, la mayor vía de eliminación es por adsorción sobre las partículas arcillosas (Doménech, 1995; Navarro *et al.*, 1998). El plomo puede presentarse bajo diferentes formas químicas: Pb(0) metal, Pb(I) , Pb(II) y Pb(IV) todas ellas, con la probable excepción del Pb(I) , tienen importancia en el medio ambiente (Demayo *et al.*, 1989). En la **tabla 1.19** se recogen las concentraciones de plomo en distintos materiales presentes en el medio ambiente.

Tabla 1.19: Concentraciones de Pb en varias matrices medioambientales ($\mu\text{g/g}$)

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	15.0	2.0–30.0
Calizas	9.0	-
Areniscas	7.0	<1.0-31.0
Esquistos	20.0	16.0-50.0
Carbón	16.0	<60.0
Fertilizantes fosfatados	-	4.4-488.0
Lodos de depuradoras	1832	136.0-7627
Suelos	20.0	2.0-200.0
Agua dulce ($\mu\text{g/l}$)	3.0	0.06-120.0
Agua marina ($\mu\text{g/l}$)	0.03	0.03-13.0

Fuente: Adriano, 1986

El plomo proviene de la fabricación de acumuladores eléctricos, baterías, pigmentos, explosivos, reactivos químicos, compuestos para soldadura, gasolina como antidetonante el plomo tetraetilo y pinturas por su resistencia a la corrosión y a la acción de los ácidos, especialmente al ácido sulfúrico (Moore y Ramamoorthy, 1984; Albert, 1990; Vega, 1990). Otras fuentes importantes de emisión de plomo a la atmósfera son las fundiciones de plomo, las actividades de recuperación del metal y la combustión de combustibles fósiles de donde es transportado por la atmósfera y se deposita en los cursos de las aguas continentales (Nriagu, 1979; Stocker y Seagers, 1981; USEPA, 1983; Adriano, 1986; Vega, 1990). En áreas urbanas el plomo es emitido por vehículos y depositados en las calles y son lavados por la lluvia (Laxen y Harrison, 1977; Facetti *et al.*, 1998; Vink *et al.*, 1999).

Los valores de plomo en sedimentos de diferentes sistemas acuáticos se recogen en la **tabla 1.20**.

Tabla 1.20: Concentraciones de Pb en los sedimentos en varios ríos (?g/g)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Suquía (Argentina)	19.6	-	Vertidos industriales, urbano y granjas.	Gaiero <i>et al.</i> , (1997)
Río Han (Vietnam)	188	47-330	Contamin. Industrial y urbano	Thuy <i>et al.</i> , (2000)
Río Alb (Alemania)	118.9	-	Contamin. Urbana y agrícola	Fuchs <i>et al.</i> , (1997)
Río Paraguay (Paraguay)	10.6	-	Cont. Industrial y doméstico	Facetti <i>et al.</i> , (1998)
Río Rouge (USA)	51.1	-	Vertido industrial y urbano.	Murray (1996)
Río Sg Sarawak (Indonesia)	1.1	-	Vertidos urbanos y minería	Lau <i>et al.</i> , (1998)
Río Stour (Inglaterra)	38.1	-	Vertidos industriales y urbanos sin tratamiento.	Bubb y Lester (1994)
Río Cauvery (India)	10	-	Vertidos industriales y urbanos	Dekov <i>et al.</i> , (1998)
Río Ganga (India)	190	-	Vertidos industriales, domésticos y agrícola	Ansari <i>et al.</i> , (1998)
Río Tiri (India)	534	-	Vertidos industriales, urbanos y minería	Prusty <i>et al.</i> , (1994)
Río Jhanji (India)	14.8	-	Vertidos industriales y urbanos	Baruah <i>et al.</i> , (1996)
Río Seine (Francia)	70	-	Vertidos urbanos, industriales y agrícola	Garban <i>et al.</i> , (1996)
Río Agrío (España)	98	-	Vertidos industriales, agrícola y minería	Arambarri <i>et al.</i> , (1996)
Río Guadiamar (España)	19	-	Vertidos industriales, agrícola y minería	Arambarri <i>et al.</i> , (1996)
Río Oka (España)	46	-	Vertidos industriales y urbanos	Irabien y Velasco (1997)
Río Besós (España)	295	-	Vertidos industriales y urbanos	Rubió <i>et al.</i> , (1991)
Río Tinto (España)	2996	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Campos <i>et al.</i> , (1990)
Río Odiel (España)	950	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Usero <i>et al.</i> , (1997)
Río Ell-Ren (Taiwan)	106	-	Vertidos industriales y urbanos	Tsai <i>et al.</i> , (1998)

1.8.9 Zinc

El zinc es un metal muy abundante en la corteza terrestre, con una concentración media de 70 $\mu\text{g/g}$. En aguas superficiales se encuentra en forma inorgánica, iónica o coloidal, siendo las especies más frecuentes Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$ y ZnCl_2^- . Sus compuestos poco solubles (hidróxidos y carbonatos) tienen capacidad de adsorberse fuertemente sobre sedimentos y lodos en el fondo del lecho de los cauces hídricos (Marín, 1996). Este elemento puede presentar niveles significativos en el medio acuático debido a las deyecciones de animales y personas (Al-Saleh y Al-Doush, 1998; Facetti *et al.*, 1998). Según estudios realizados se ha demostrado que una persona adulta excreta entre 7 y 20 mg/l de zinc al día (Parson, 1977; Fuge y Perkins, 1991; Usero *et al.*, 1997).

La forma química bajo la que aparece en el medio ambiente es Zn (II), también puede darse el Zn (0), el Zn (I) (Adriano, 1986; Taylor y Demayo, 1989). Las concentraciones de zinc en distintos materiales del medio ambiente se recogen en la **tabla 1.21**.

Tabla 1.21: Concentraciones de Zn en varias matrices medioambientales ($\mu\text{g/g}$)

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	65.0	5.0–1070
Calizas	20.0	<1.0–180.0
Areniscas	30.0	5.0–170.0
Esquistos	97.0	15.0–1500
Fertilizantes fosfatados	305.0	40.0–600.0
Desechos orgánicos	390.0	8.0–1600
Lodos de depuradoras	2250	1000–10000
Suelos	90.0	1.0–900.0
Agua dulce ($\mu\text{g/l}$)	15.0	<1.0–100.0
Agua marina ($\mu\text{g/l}$)	5.0	<1.0–48.0

Fuente: Adriano, 1986

El zinc metálico y/o sus sales son principalmente utilizados en los siguientes procesos industriales: recubrimientos de protectores de numerosos metales contra la corrosión y en la galvanización (por ejemplo en tuberías usadas comúnmente en sistemas de abastecimiento de agua, cuya corrosión contribuye debido a la solubilización del Zn, a las concentraciones de este metal encontradas en aguas residuales y potables),

aleaciones como el latón y el bronce, papel, cristales, porcelanas, cerámica y esmaltes, fabricación y vulcanización del caucho, industria de textiles (seda artificial, tintes, mordientes, impermeabilizantes), pinturas, cerámica, etc.), laboratorios químicos y farmacéuticos (fabricación de insulinas al Zn), conservantes de la madera, y otros. También tienen aplicaciones en la agricultura como insecticida (ferrosulfonato de Zn), como componente de los superfosfatos y como raticida (Zn_3P_2) (Haquenoer y Furon, 1981; Quer-Brossa, 1983; Adriano, 1986). Es importante resaltar que el zinc es un elemento esencial para el hombre, sin ser tóxico a dosis altas y dado que se suele dar asociado al Cd (elemento muy tóxico) su incremento en una corriente fluvial puede informar sobre una potencial presencia indeseable de este último metal en el agua. Las concentraciones de zinc en sedimentos en diferentes sistemas acuáticos continentales quedan reflejadas en la **tabla 1.22**.

Tabla 1.22: Concentraciones de Zn en los sedimentos en varios ríos ($\mu\text{g/g}$)

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencias
Río Suquía (Argentina)	28.8	-	Vertidos industriales, urbano y granjas.	Gaiero <i>et al.</i> , (1997)
Río Han (Vietnam)	282	184-380	Cont. Industrial y urbano	Thuy <i>et al.</i> , (2000)
Río Stour (Inglaterra)	106.4	-	Vertidos industriales y urbanos sin tratamiento.	Bubb y Lester (1994)
Río de la Plata (Argentina)	48.6	26-99	Vertidos industriales y urbanos	Bilos <i>et al.</i> , (1998)
Río Brisbane (Australia)	-	41-144	Vertidos industriales y urbanos	Mackey Hodgkinson (1995)
Río Cauvery (India)	95	-	Vertidos industriales y urbanos	Vaithyanathan <i>et al</i> (1993)
Río Cauvery (India)	107	-	Vertidos industriales y urbanos	Dekov <i>et al.</i> , (1998)
Río Jhanji (India)	103.5	-	Vertidos industriales y urbanos	Baruah <i>et al.</i> , (1996)
Río Seine (Francia)	709	-	Vertidos urbanos, industriales y agrícola	Garban <i>et al.</i> , (1996)
Río Nile (Egipto)	131	-	Vertidos industriales y agrícola	Dekov <i>et al.</i> , (1997)
Río Agrío (España)	45	-	Vertidos industriales, agrícola y minería	Arambarri <i>et al.</i> , (1996)
Río Guadiamar (España)	47	-	Vertidos industriales, agrícola y minería	Arambarri <i>et al.</i> , (1996)
Río Oka (España)	187	-	Vertidos industriales y urbanos	Irabien y Velasco (1997)
Río Besós (España)	633	-	Vertidos industriales y urbanos	Rubió <i>et al.</i> , (1991)
Río Tinto (España)	652	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Campos <i>et al.</i> , (1990)
Río Odiel (España)	1014	-	Contaminación minera, industrial y doméstica.	Usero <i>et al.</i> , (1997)
Río Ell-Ren (Taiwan)	358	-	Vertidos industriales y urbanos	Tsai <i>et al.</i> , (1998)

1.9 NORMATIVA DE AGUAS SUPERFICIALES Y SEDIMENTOS

Las Directivas Comunitarias sobre la protección de la calidad de aguas superficiales han sido de aplicación inmediata en España desde el momento de su adhesión a la Comunidad Europea, fecha en la que entró en vigor la nueva Ley de Aguas (Ley 29/1985, de 2 de agosto; BOE, 1986) cuyo título V versa sobre la protección del dominio público hidráulico y sobre la calidad de las aguas continentales. La última legislación vigente sobre la calidad de aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable (parámetros físico-químicos, componentes mayoritarios y metales traza) es la publicada en el Boletín Oficial del Estado (BOE 298, 1994). Por tanto, los resultados obtenidos se han evaluado referidos a esta última normativa.

Ultimamente se ha dictado una nueva Directiva 98/83/CE que será de aplicación en todos los países miembros de la Comunidad Europea.

En cuanto a los sedimentos, en la actualidad el estado Español y la Comunidad Europea no cuentan con una normativa específica de los sedimentos acuáticos fluviales sobre los niveles permitidos de metales pesados, aunque algunos países como Holanda y Estados Unidos sí que disponen de legislación en este sentido. A título orientativo en este trabajo nos hemos basado en la normativa Holandesa (**tabla 1.23**).

Tabla 1.23: Normativa sobre la calidad de sedimentos según el gobierno Holandés (?g/g)

Metales	Concentración
Arsénico	85.0
Cadmio	2.0
Cobre	35.0
Cromo	480.0
Mercurio	0.5
Níquel	35.0
Plomo	530.0
Zinc	480.0

Fuente: Enquix *et al.*, 1996

1.10 JUSTIFICACION Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

1.10.1 Justificación del trabajo

La cuenca del Llobregat es el eje central en el que desembocan varios ríos de la provincia de Barcelona y recoge gran cantidad de vertidos contaminantes, tanto de forma directa como indirectamente a través del propio río Llobregat y de sus afluentes (principalmente del río Cardener y el Anoia). Estos vertidos son desechos urbanos, agrícolas, ganaderos y los procedentes de las industrias que en gran número están instaladas en su cuenca. Algunas de ellas (metalúrgicas, curtido de pieles, químicas, farmacéuticas, etc.) vierten efluentes que, *a priori*, pueden contener concentraciones elevadas de metales pesados.

El estudio de los metales en la cuenca del Llobregat tiene un interés especial al tratarse de una cuenca con el agua altamente aprovechada para el consumo en el área metropolitana de Barcelona que conjuntamente con la procedente del río Ter abastecen a una población de más de cuatro millones de habitantes.

Las campañas de vigilancia que se realizan por parte de la administración catalana en el tema de aguas (Agencia Catalana del Agua (ACA)) y por otros entes como la Sociedad General de Aguas de Barcelona (SGAB), básicamente hacen referencia a las concentraciones de metales pesados en aguas. Sin embargo, en la actualidad se considera que los sedimentos son uno de los compartimentos que mayor información aporta en periodos largos de tiempo sobre la contaminación por metales pesados en los sistemas acuáticos continentales, además de ser un reservorio metálico potencialmente peligroso.

Por todo ello, era necesario un estudio sistemático, científico y completo del contenido de metales pesados en las aguas, los sedimentos y la materia en suspensión de toda la cuenca del Llobregat que, pudiera permitir la elaboración de informes fehacientes y con visión de futuro sobre el estado del río e incidir directamente sobre la calidad y la localización de los vertidos en los distintos tramos. Con ello se puede facilitar una mejor

identificación y control de dichas afluencias para que los organismos pertinentes puedan tomar medidas preventivas y decisiones de mejora.

Por otra parte, para preveer los efectos ecológicos de la contaminación de los ríos por metales pesados y dada la gran influencia que los parámetros medioambientales tienen sobre la fisiología de los organismos y por tanto sobre la bioasimilación de dichos elementos, no basta con conocer los contenidos totales de los metales pesados en aguas y sedimentos. En este sentido se ha realizado el análisis de especiación o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal, este nos proporciona información respecto a la biodisponibilidad en unas determinadas condiciones medioambientales y pequeños cambios en los parámetros fisico-químicos del medio.

1.10.2 Objetivos

Los principales objetivos planteados en este trabajo son los siguientes:

1. Caracterizar la calidad de las aguas, según la legislación vigente sobre aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, con especial incidencia en la salinidad y los metales pesados más tóxicos.
2. Caracterizar la calidad de los sedimentos en cuanto a su contenido en metales pesados de acuerdo con las normativas existentes. Asimismo se ha lleva a cabo una caracterización litogénica de los sedimentos evaluando el contenido de carbonatos, silicatos y materia orgánica.
3. Analizar el impacto y el aporte global anual de metales pesados de los ríos Cardener y Anoia a su receptor principal el río Llobregat y una evaluación global de aporte de éste último río hacia el mar Mediterráneo.
4. Conocer las formas químicas en que se encuentran los metales pesados en los sedimentos mediante la extracción química secuencial (especiación).