

CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS DEL RIO ANOIA POR METALES PESADOS (BARCELONA - ESPAÑA)

Hermógenes Rosas Rodríguez

Universidad Privada Boliviana

hrosas@upb.edu

(Recibido el 29 de enero 2005, aceptado para publicación el 15 de junio 2005)

RESUMEN

El estudio de la contaminación por metales pesados de los sedimentos del río Anoia tiene un interés particular por cuanto el agua de ese río es aprovechada para el consumo humano en el área metropolitana de Barcelona. El monitoreo ambiental realizado en este trabajo, tiene como objetivo principal permitir la evaluación del grado de contaminación para determinar el sistema de tratamiento más eficiente para su potabilización. Para este estudio se establecieron cinco puntos de muestreo, las muestras de los sedimentos se recogieron durante un año con una frecuencia trimestral y se tomaron a nivel del agua. La extracción de los metales en sedimentos se llevó a cabo mediante digestión ácida con HNO₃ y HCl, utilizando recipientes de Pyrex cerrados. Los contenidos metálicos en los sedimentos se determinaron por (ICP-MS) ELAN 6000.

Las concentraciones de los metales que superan los valores permisibles en la legislación son el Hg y Cr en Vilanova del Camí, punto de muestreo del estudio con índices de contaminación elevados. Asimismo, están sensiblemente contaminados por el Cu los puntos de muestreo de Vilanova del Camí, Sant Sadurní d'Anoia y Martorell-A, y por el Ni la mayoría de los puntos de muestreo. De forma general, se puede indicar también que los metales pesados que se han analizado presentan un incremento metálico generalizado en los sedimentos por causas antropogénicas. El incremento es de treinta y cuatro veces en Cr, treinta y uno en Hg, cinco en Sb, cuatro en Zn, tres en Cd, dos veces y media en Cu y Pb y, una vez y media para el Ni. Por el contrario, para el As el promedio medio es inferior a la concentración basal (niveles de fondo), lo que hace pensar que su principal origen es litogénico.

Palabras Clave: Sedimentos, Metales Pesados, Río, Industrias y Componentes Principales.

1. INTRODUCCION

Los estudios de calidad de las cuencas hidrográficas han adquirido gran interés en las últimas décadas debido al 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 sedimentos se debe a su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Los efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, sin embargo, tienen una incidencia muy importante a mediano y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, debido a que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que acaban manifestándose. La toxicidad de los metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica es absorbido más fácilmente que cuando se encuentra en su forma elemental. Las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos aumentan si éstos se hallan en forma finamente reducida.

Los metales pesados más tóxicos son el Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se y Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de **origen litogénico** a partir de los minerales que por causas de erosión, lluvias, etc. son arrastrados al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de **origen antropogénico**. Actividades como la minería, los procesos industriales y los residuos domésticos son fuentes importantes de contaminación, debido a que aportan metales al aire, al agua y al suelo especialmente.

2. MARCO TEORICO

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 fisicoquímicas 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 [1].

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 [2] y [3]. Por otra parte, numerosos estudios han demostrado el poder quelatante del EDTA, que disuelve metales de los sedimentos incorporándolos a la columna del agua [4]. Por tanto, el análisis de metales pesados en sedimentos permite detectar la contaminación que puede escapar al análisis de las aguas y también proporciona información acerca de las zonas críticas del sistema acuático [5]. De la concentración total del metal, sólo ciertas formas químicas son tóxicas para los organismos, éstas incluyen iones libres y metales liposolubles [6]. 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.

Los metales pesados, en cantidades mínimas, 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, así el V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn lo son para el hombre [7]. 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 encuentran actualmente en el medioambiente de forma accesible.

2.1 Importancia de la Granulometría 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 [8].

Esta tendencia es atribuida predominantemente a la adsorción, co-precipitación y complejación de metales en las capas superficiales de las partículas. 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 [3].

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 [9]. 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 [10].

En la Figura 1 se presenta los resultados de un estudio realizado por Förstner y Wittmann [11] en los sedimentos de los ríos Rin y Main para el metal cadmio. Se observa que el tamaño de la granulometría de los sedimentos juega un papel importante en la distribución del contenido de los metales pesados.

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, una vez realizada la separación mecánica, analizar sólo la fracción del sedimento con un tamaño inferior a un determinado valor. Entre las fracciones que se pueden separar para realizar los análisis la mayoría de autores [11] recomiendan analizar la porción < 63 µm 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.
- La técnica de tamizado empleada para separar esta fracción no altera las concentraciones de metales de la muestra, siendo, además, rápida y sencilla.
- Son numerosos los estudios de metales pesados en sedimentos en la fracción < 63 µm, lo que permite una mejor comparación de los resultados obtenidos.

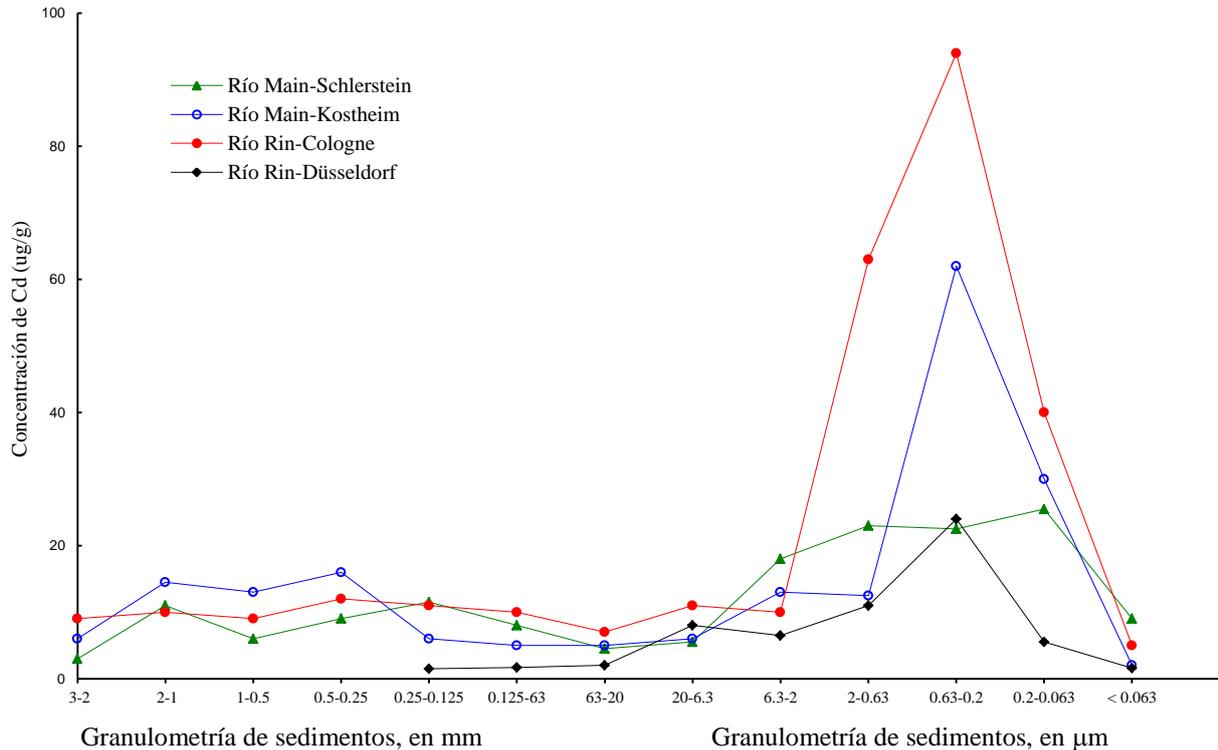


Figura 1 - Concentraciones de Cd en sedimentos del río Rin y Main en diferentes granulometrías.

2.2 Vías de Entrada y Origen de los Metales Pesados en los Sistemas Acuáticos

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático, Figura 2:

- La *vía atmosférica*, se trata de 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*, son los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.), los metales pesados están presentes como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Así, se distingue 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 [2].

3. DESCRIPCIÓN DE LA CUENCA DEL RÍO ANOIA

El nacimiento exacto del río Anoia no es claro. Su origen se debe probablemente a que algunas de las rieras afluentes al eje principal de la cuenca tienen tanta o mayor importancia, en cuanto a caudal circulante que el propio río considerado. Lo forman la fusión de diversas rieras y torrentes entre Calaf, el Molí de la Roda, Veciana, la Panadella y Clariana. Todos estos lugares se encuentran en el altiplano de Calaf, Montnaneu y Argençola, situados entre los 600 y los 800 m de altitud, entre las cuencas del Llobregat y del Segre, estos últimos forman la principal cubeta de recepción al interior de la Depresión Central Catalana.

La cuenca hidrográfica del río Anoia constituye prácticamente la comarca de Anoia, lindando al norte con el Solsonès y el Bages y al sur con el Alt Penedès. La cuenca tiene una superficie de 930 km² [12], con un recorrido de unos 65 km. No existen desniveles muy pronunciados en ningún lugar de la cuenca. En la Figura 3 se observa el perfil longitudinal del río que pasa desde unos 700 m de altitud, en la cabecera, hasta los 56 m en Martorell, en su confluencia con el río Llobregat [13].

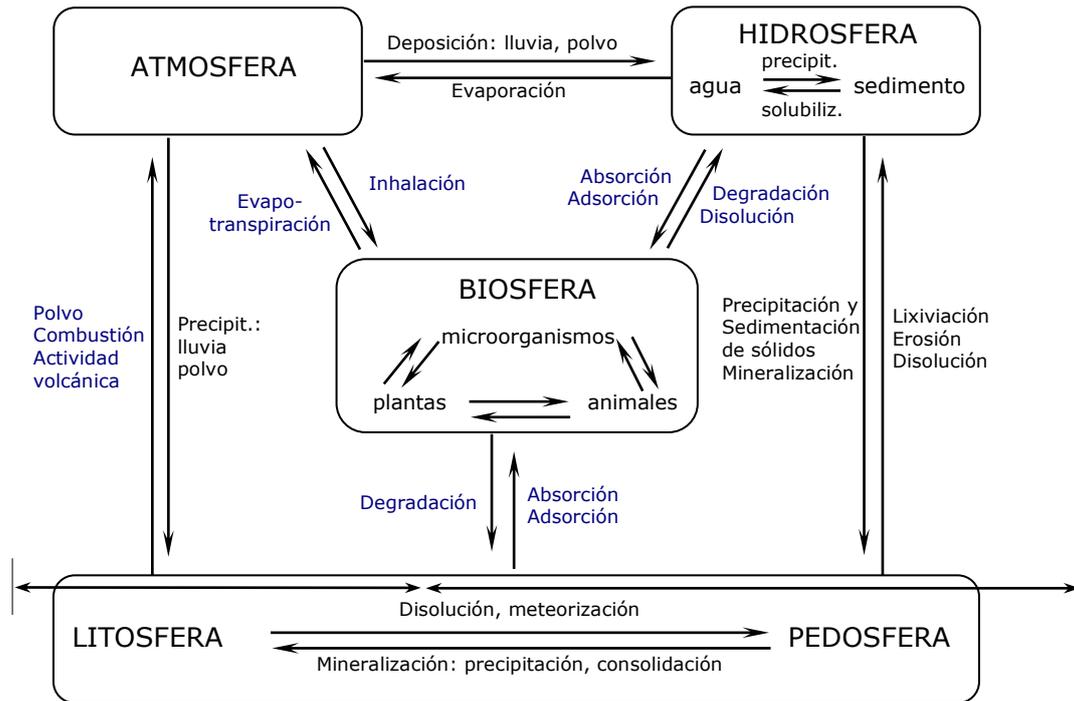


Figura 3 - Perfil longitudinal del río Anoia a lo largo de su curso.

▪ **Puntos de Muestreo**

Para llevar a cabo este trabajo, se seleccionaron los puntos de muestreo más susceptibles de cambios ambientales, siguiendo el criterio de ubicar estos puntos después del paso de poblaciones e industrias importantes y de posibles fuentes de contaminación. Los puntos de muestreo de la cuenca del Anoia elegidos para este estudio son cinco y se pueden observar en la Figura 4.

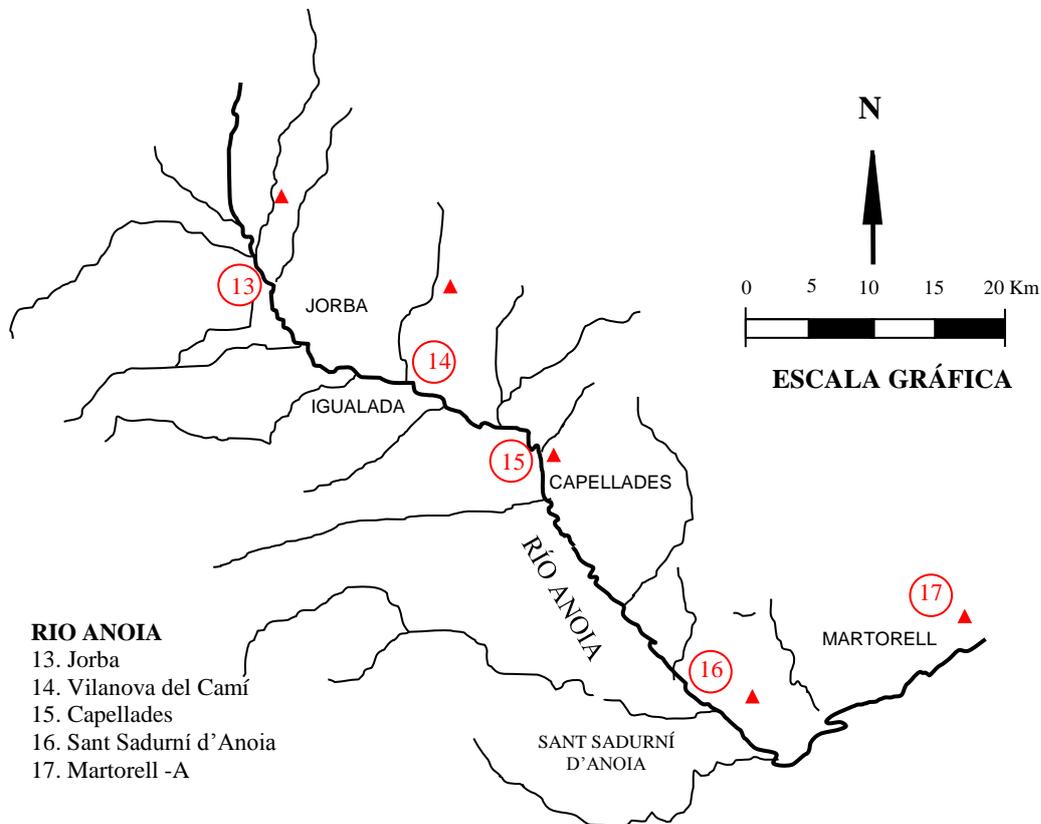


Figura 4 - Representación gráfica de los puntos de muestreo en la cuenca del Anoia.

El muestreo se realizó trimestralmente desde mayo de 1999 a febrero del 2000. La primera campaña se realizó en mayo (primavera), la segunda en agosto (verano), la tercera en noviembre (otoño) y la cuarta en febrero (invierno). La razón de la elección de este sistema de muestreo es el interés de estudiar la evolución estacional de una campaña a otra, ya que se producen variaciones significativas de varios parámetros, entre ellos el caudal y la actividad industrial.

4. MATERIALES Y METODOS

4.1 Muestreo de Sedimentos

Como es conocido, en todo proceso analítico la toma de muestras es fundamental. En esta etapa se pueden cometer errores que invaliden totalmente dicho proceso. Las muestras de sedimentos en cuencas fluviales son generalmente heterogéneas y la pequeña porción que debe tomarse para los análisis difícilmente corresponde al promedio de la composición real de los sedimentos [9].

La elección del equipo de muestreo depende de las características del medio que va a ser muestreado así como del tipo de muestra que se necesita. En este trabajo, el muestreo de los sedimentos se realizó a nivel del agua con una draga de mano y una bandeja de polietileno. Este tipo de muestreo es corriente en ríos de estas características y lo avalan numerosos trabajos de investigación en varios ríos del mundo [14]. Para que las muestras de sedimentos sean representativas, se tomaron muestras de diferentes puntos de la zona de toma de muestras. Las mismas se trasladaron al laboratorio y se secaron a temperatura ambiente aproximadamente una semana, evitando en lo posible contaminaciones accidentales que pudiera darse en el laboratorio [5].

4.2 Tamizado de Sedimentos

Las determinaciones del contenido de los metales pesados no se realizaron en los sedimentos totales, sino en su fracción de tamaño inferior a 63 μm , que incluía arcillas (<2 μm) y limos (2-63 μm). En esta fracción se concentraron prácticamente la totalidad de la materia orgánica (MO) y de los metales pesados, según los estudios de diversos autores [11]. Los sedimentos fueron seleccionados en un tamiz de teflón de 63 μm de luz de malla, lo que permitió, a la vez, la homogeneización del material a estudiar [15].

Para la determinación de los elementos químicos más volátiles como son el arsénico y el mercurio, se secó el sedimento a 60 °C durante 16 horas. Según diversos autores [16], las pérdidas en este proceso son mínimas. Para la determinación de los demás elementos metálicos (antimonio, cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc) el secado se llevó a cabo a 105 °C durante 24 horas [14].

4.3 Análisis de Metales Pesados en Sedimentos

El trabajo analítico para la determinación de metales a niveles de traza requirió tomar una serie de precauciones. Tanto los materiales como los técnicos debían tener características de limpieza y control meticulosos para evitar introducir cualquier contaminación en el proceso analítico. Los equipos y aparatos utilizados en el laboratorio son generalmente una fuente de contaminación de las muestras objeto de análisis, por lo que se tuvo extremo cuidado con la limpieza.

▪ Material y reactivos

Plasma de Acoplamiento Inductivo-Espectrómetro de Masas, ELAN 6000 (Perkin Elmer).
 Matraces erlenmeyer de *clase A* de 25, 50 y 100 ml.
 Recipientes de Pyrex con protección de 100 ml.
 Pipetas automáticas de alta precisión de 10-100 μl y de 100-1000 μl .
 Balanza de precisión, centrífuga, baño de arena.
 Patrón interno Rh y patrones de los elementos de calidad ICP.
 Ácidos nítrico y clorhídrico de calidad ICP.
 Agua Milli-Q (Millipore).

▪ Digestión de sedimentos

Para este trabajo se disponía de una investigación previa sobre el ataque de los sedimentos de la cuenca del río Llobregat. Estos sedimentos fueron objeto de estudio para su digestión ácida y optimización por Casas *et al.* [17]. Según este trabajo, las condiciones de ataque son poco críticas y se obtiene una buena recuperación con mezclas de HNO_3 y HCl a distintas temperaturas, utilizando un reactor de teflón o un recipiente de Pyrex cerrado.

La metodología de la digestión de los sedimentos en este trabajo se hizo como sigue:

- 1) Se pesó un gramo de sedimento seco en recipiente de Pyrex cerrado con protección.
- 2) Se añadió 15 ml de HNO₃ y 5 ml de HCl para determinar los elementos Sb, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn y se mantuvo durante tres horas en baño de arena a 150 °C.
- 3) Para los metales As y Hg se utilizaron 5 y 15 ml de HNO₃ y HCl, respectivamente, y se calentó a 80 °C durante tres horas.
- 4) Después de enfriar el extracto digerido se diluyó a 100 ml con agua Milli-Q y se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos. Del líquido sobrenadante se tomó 10 ml y se diluyó de nuevo a 100 ml antes del análisis.

▪ Preparación de las rectas de calibrado

Se comenzó con soluciones madre de 1000 mg/l para los nueve elementos en estudio. Se prepararon disoluciones de distintas concentraciones para cada uno de los metales en función de la posible concentración en las distintas muestras. A partir de éstas, se determinaron, para cada elemento, cinco patrones cuyas concentraciones oscilan entre: 1-10 µg/l para el Sb; 5-50 µg/l para el As; 0,1-2 µg/l para el Cd; 10-200 µg/l para el Cu; 10-1000 µg/l para el Cr; 0,2-5 µg/l para el Hg; 10-100 µg/l para el Ni; 10-100 µg/l para el Pb y 20-500 µg/l para el Zn. Todas las soluciones patrón, muestras y el blanco se prepararon con agua Milli-Q y HNO₃-HCl (3:1) al 2% y con Rh en una concentración de 10 ppb. Éste actuó como patrón interno y corrigió las posibles interferencias químicas y físicas [18].

4.4 Tratamiento Estadístico de los Datos

El tratamiento estadístico de los datos en los sedimentos fue realizado con los programas SPSS 8.0 (Middlesex UB7 OLJ) y STATGRAPHICS 7.0 (Rockville MD), determinando las correlaciones (correlación lineal de Pearson) para los datos globales y análisis de componentes principales, respectivamente.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Análisis de Correlación

El análisis de correlación lineal de Pearson en los sedimentos fue realizado con el objeto de establecer el grado de asociación entre las variables analizadas. Para este estudio, se consideró el número total de las muestras estudiadas (resultados de las cuatro campañas), los nueve metales pesados (Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) y los tres componentes mayoritarios en los sedimentos (CaO, SiO₂ y MO).

Los resultados del análisis de correlación de los coeficientes de Pearson están reflejados en la Tabla 1. En ésta se puede apreciar las correlaciones que se producen entre los parámetros considerados. Así, el Sb se correlaciona con los elementos Cd, Cr, Hg, Pb y Zn; el Cd con el Cu, Cr, Hg, Pb y Zn; los metales Cu y Cr se correlacionan con el Hg, Pb y el Zn; el Hg con los metales Pb y Zn; Pb-Zn, con un nivel de significación de $p < 0,01$. Por su parte el Sb-Cu y el Cu-Ni, lo hacen con una significación de $p < 0,05$.

TABLA 1 - MATRIZ DE CORRELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS EN LOS SEDIMENTOS DEL RÍO ANOIA

	CaO	SiO ₂	MO	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
CaO	1,000											
SiO₂	-0,807**	1,000										
MO	0,301	-0,640*	1,000									
Sb	-0,020	-0,261	0,679**	1,000								
As	0,056	-0,110	0,345	0,310	1,000							
Cd	-0,140	-0,172	0,530*	0,651**	0,022	1,000						
Cu	-0,448*	0,267	0,351	0,456*	0,080	0,727**	1,000					
Cr	0,218	-0,606**	0,847**	0,788**	0,250	0,777**	0,428	1,000				
Hg	0,122	-0,391	0,737**	0,580**	0,369	0,698**	0,566**	0,839**	1,000			
Ni	-0,369	0,209	0,115	0,036	-0,300	0,287	0,541*	0,162	0,319	1,000		
Pb	-0,154	-0,146	0,532*	0,730**	0,019	0,860**	0,746**	0,702**	0,602**	0,402	1,000	
Zn	-0,133	-0,232	0,656**	0,733**	0,074	0,903**	0,657**	0,861**	0,792**	0,361	0,796**	1,000

n = 20; * P < 0,05; ** P < 0,01; MO = Materia Orgánica

La materia orgánica se halla positivamente correlacionada con los metales Sb, Cr, Hg y Zn, con un nivel de significación de $p < 0,01$, mientras que con el Cd y el Pb se correlaciona con $p < 0,05$. Un gran número de trabajos muestran la presencia de interrelaciones significativas entre la cantidad de materia orgánica en sedimentos y las concentraciones de metales, sugiriendo la existencia de formas metálicas adheridas o complejadas por la materia orgánica [19].

5.2 Análisis de Componentes Principales

Los resultados del análisis de componentes principales se muestran en la Figura 5. Estos se pueden explicar a través de dos componentes con una varianza total de 89,5%. Los metales que definen el primer componente principal, son aquellos elementos que presentan factores de carga más significativos y son el Sb, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb y el Zn, con una varianza de 69,6%. El segundo componente principal está formado por los elementos As y Ni, con una varianza de 19,9%.

Por otra parte, en la misma Figura 5 se muestra el análisis de la posición de los puntos de muestreo con respecto al primero y segundo componente principal. De este mapa de posición se establece la siguiente explicación:

- 1°. El primer grupo está formado por los puntos situados en Jorba, Capellades y Sant Sadurn d'Anoia (13, 15 y 16), zonas que corresponden al curso alto y medio del río, y se caracterizan por las concentraciones de metales pesados más bajas del río Anoia.
- 2°. La zona del punto 14, ubicada en Vilanova del Camí, se destaca por presentar concentraciones muy elevadas de Sb y Cr de 3,5 $\mu\text{g/g}$ y 1145,5 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Dichos valores podrían ser atribuidos a las numerosas industrias de textiles y curtido de pieles de la ciudad de Igualada.
- 3°. Finalmente, el último grupo está definido por el punto 17 (Martorell-A), zona situada aproximadamente a 500 m antes de la confluencia con el río Llobregat y se caracteriza por niveles en metales relativamente elevados, especialmente el Cr de 97,6 $\mu\text{g/g}$, Ni de 64,4 $\mu\text{g/g}$ y 122,7 $\mu\text{g/g}$ de Zn.

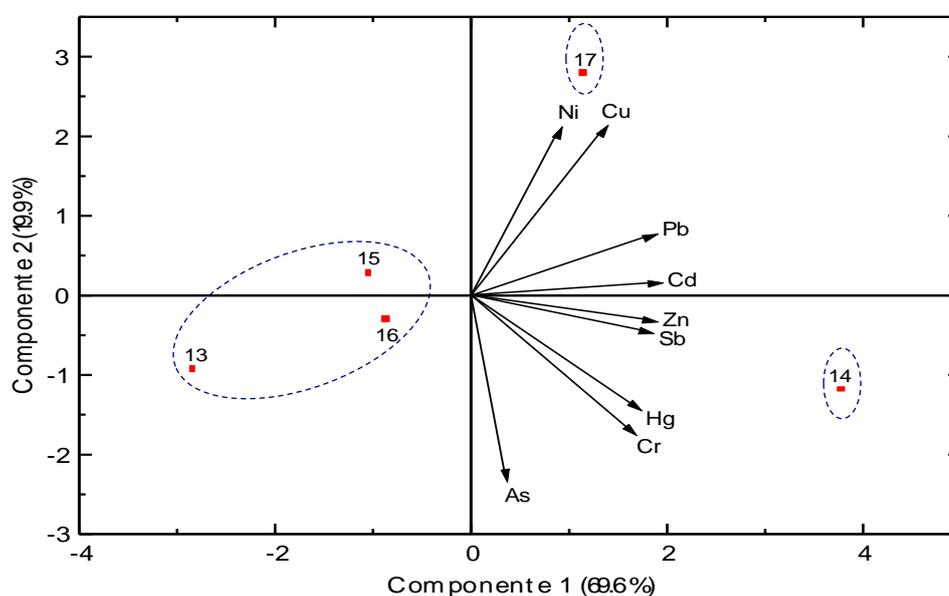


Figura 5 - Análisis de componentes principales en el río Anoia (CP-I 69.6% y CP-II 19.9% de varianza).

5.3 Componentes Mayoritarios en los Sedimentos

El análisis de los componentes mayoritarios en los sedimentos se llevó a cabo con el objeto de realizar una caracterización litogénica de estos materiales a nivel del agua. Para este fin, se analizó, los carbonatos, los silicatos y la materia orgánica. Asimismo, se debe resaltar que los componentes mayoritarios y los metales pesados en los sedimentos del río Anoia, fueron determinados por primera vez, ya que no se encontró bibliografía alguna que haga referencia a otros trabajos anteriores en este ámbito.

5.3.1 Carbonatos

Los valores de carbonatos para el río Anoia se exponen en la Figura 6. En ésta se observa que las concentraciones más elevadas de los carbonatos se hallan en Jorba (28,1%). Por el contrario, las mínimas se encuentran en Martorell-A (20,2%). Esta situación se debe posiblemente a que la zona alta del río está emplazada sobre formaciones geológicas con un dominio de rocas calcáreas, mientras que el curso bajo está constituido por materiales de carácter silíceo, formado por gravas, arenas, arcillas, limos y areniscas [13]. Por tanto, es coherente obtener concentraciones altas de carbonatos en los sedimentos que corresponden al curso alto, e inferiores al final del río.

5.3.2 Silicatos

Las concentraciones de silicatos en los sedimentos del río Anoia se muestran también en la Figura 6. Se observa que los silicatos aumentan gradualmente a medida que uno se aproxima a la desembocadura del río. Sin embargo, en Vilanova del Camí se produce un ligero descenso. Esto podría ser atribuido al elevado porcentaje de materia orgánica que se encuentra en esta zona, y puede tener su origen en el vertido de los numerosos centros industriales del curtido de pieles de Igualada. De hecho, estos dos parámetros (silicatos y materia orgánica) están negativamente correlacionados, es decir, tienen diferentes fuentes de aporte ($r=-0,640$, $p<0,01$). Los valores de silicatos pasan del 38,2% en Jorba al 49,5% en Martorell-L, este comportamiento podría explicarse por la influencia del transporte de materiales finos como arcillas, limos, etc, en el curso bajo del río.

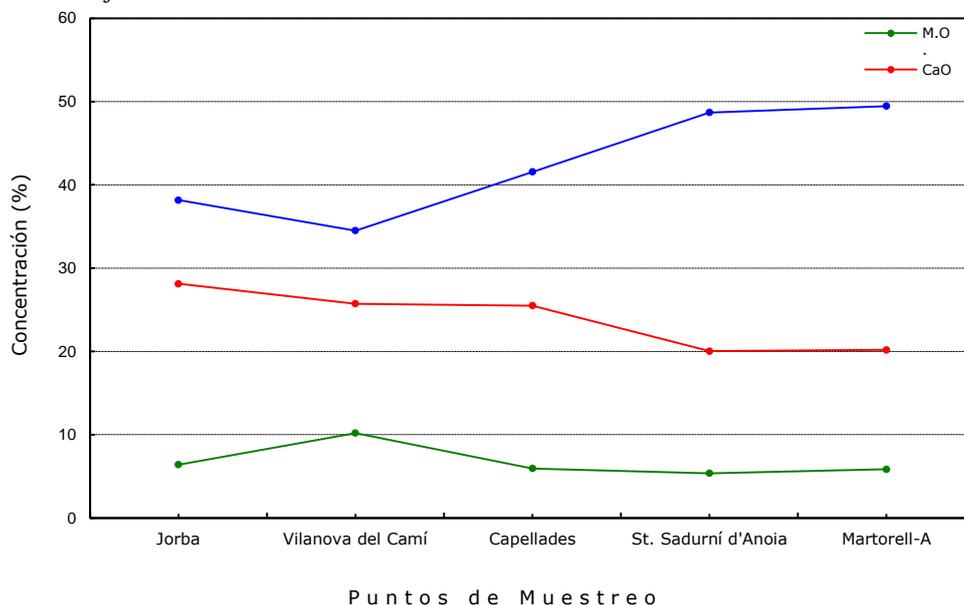


Figura 6 - Carbonatos, silicatos y materia orgánica en los sedimentos del río Anoia.

5.3.3 Materia orgánica

En la Figura 6 se muestran igualmente los valores de la materia orgánica en la mayoría de los puntos. Se observa que todos son similares y oscilan en torno al 5,9%, a excepción de Vilanova del Camí donde se hallan concentraciones superiores al 10%. Esta zona se encuentra ubicada después de Igualada, tras los vertidos industriales, entre los que resaltan los de las industrias del curtido de pieles, que aportan importantes cantidades de materia orgánica. Esta materia orgánica también podría tener su origen en la reproducción de algas debida a las condiciones de eutrofización producidas por el exceso de nutrientes principalmente de N y P [20]. La materia orgánica en los sedimentos está correlacionada con el Sb, Cr, Hg y el Zn, con coeficientes significativos $p<0,01$ y, por otro lado, también se correlaciona con el Cd y el Pb ($r=0,530$ y $r=0,532$, $p<0,05$, respectivamente).

5.4 Metales pesados en sedimentos

Numerosos investigadores coinciden en que más del 90% de la carga metálica de una corriente fluvial se halla en las partículas en suspensión del agua y en los sedimentos [21]. Las partículas en suspensión en las aguas, consisten en minerales de arcilla, óxidos e hidróxidos de hierro y/o manganeso, carbonatos, sustancias orgánicas (ácidos húmicos) y materiales húmicos biológicos (algas y bacterias). La estabilidad de los metales pesados está ligada a estos compuestos que son factores decisivos para la movilidad y biodisponibilidad de metales.

Para establecer si existe un enriquecimiento metálico antropogénico en un sistema acuático, es básico conocer las concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en los sedimentos [11] y [7]. En este trabajo, los niveles de fondo de metales en la fracción < 63 µm de los sedimentos se dan en Jorba. Este punto, con concentraciones mínimas en metales, puede actuar de blanco puesto que está ubicado en la cabecera del río.

Las concentraciones medias de los nueve metales pesados en estudio, de las cuatro campañas realizadas en los sedimentos, se presentan en la Tabla 2. En las Figuras 7, 8 y 9, se presentan los valores de las cuatro campañas en cada uno de los puntos de muestreo. A continuación se discuten los resultados presentados en las figuras mencionadas.

TABLA 2 - CONCENTRACIONES MEDIAS DE LAS CUATRO CAMPAÑAS DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS (µG/G)

Puntos de muestreo	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
13. Jorba	0,7	33,3	0,21	26,3	33,6	0,12	48,7	18,0	56,0
14. Vilanova del Camí	3,5	34,0	0,58	48,7	1145,5	3,83	55,7	44,2	196,7
15. Capellades	1,4	28,4	0,35	30,9	179,2	0,25	50,5	30,7	119,1
16. Sant Sadurní d'Anoia	1,8	33,9	0,32	37,1	121,8	0,19	54,6	26,1	105,7
17. Martorell-A	2,0	30,4	0,43	60,9	97,6	0,63	64,4	37,6	122,7

5.4.1 Mercurio

Las concentraciones de mercurio se muestran en la Figura 7. La zona de estudio con valores mínimos de este metal es Jorba (0,12 µg/g) y la de máximos es Vilanova del Camí (3,83 µg/g). Esta última, especialmente en la época estival, presentó una concentración de 12,52 µg/g, valor veinticinco veces superior al límite tolerable (0,50 µg/g). El mercurio presenta una fuerte correlación con la materia orgánica ($r=0,737$, $p<0,01$), lo que lleva a pensar que estos dos parámetros tienen similar variación a lo largo del río. La relación de enriquecimiento de mercurio es de treinta y una veces en Vilanova del Camí respecto a la cabecera del río (Jorba), valor que pone en evidencia la contaminación de origen antropogénica. Está demostrado que gran parte del mercurio que se halla en los sedimentos es el resultado de las diferentes actividades humanas.

5.4.2 Cadmio

Los resultados obtenidos para el cadmio se muestran en la Figura 7. Los niveles mínimos de cadmio se dan en Jorba (0,21 µg/g) y los máximos en Vilanova del Camí (0,58 µg/g). El resultado para esta última zona era de prever ya que recibe un número importante de efluentes industriales del curtido de pieles y textiles de Igualada. Según las investigaciones realizadas por Klein *et al.* [22], los residuos líquidos del curtido de pieles y textiles concentran valores que fluctúan entre 30-115 µg/l de cadmio, valores relativamente significativos desde el punto de vista ambiental. Una parte de estos metales se depositan en los sedimentos debido a pequeños cambios fisicoquímicos del agua (pH, potencial redox, salinidad, etc.). En ello también influyen las elevadas concentraciones de materia orgánica que favorecen la adsorción de metales en los sedimentos [23]. Tras su paso por Vilanova del Camí, el río presenta una ligera recuperación, a pesar de recibir vertidos industriales del ramo papelerero de Capellades y de las industrias de tratamiento de superficies ubicadas en el polígono industrial del Carme. Los niveles de cadmio en los sedimentos del río Anoia se encuentran muy por debajo de los valores máximos de referencia (2 µg/g).

5.4.3 Antimonio

Las concentraciones de antimonio se muestran en la Figura 7. Los valores mínimos de este metal se presentan en Jorba (0,7 µg/g) y los máximos en Vilanova del Camí (3,5 µg/g), habiendo una relación de enriquecimiento de cinco veces entre estos dos puntos de muestreo. Cabe recordar que el punto de muestreo en Vilanova del Camí se encuentra situado después de un importante impacto de industrias textiles, donde este metal se utiliza como óxido de antimonio para retardantes de llama en los tintes de los tejidos. Aguas abajo de esta zona, el río presenta una ligera recuperación que podría ser debida al fenómeno de la autodepuración por la dilución de las aguas. Sin embargo, después de Capellades los valores de antimonio sufren un ligero incremento hasta desembocar en el río Llobregat, debido probablemente a las industrias papeleras de Sant Quintí de Mediona y Sant Pere de Riudebitlles, ya que este elemento se utiliza en la fabricación del papel de estaño [24].

5.4.4 Cobre

En la Figura 8 se presenta los valores del cobre. Los niveles mínimos de este metal se dan en Jorba (26,3 µg/g) y los máximos en Martorell-A (60,9 µg/g). La contaminación de origen antropogénico se hace patente ya que los valores de cobre se duplican entre el final y la cabecera del río. Las concentraciones de cobre en Jorba se deben posiblemente a los

efluentes urbanos vertidos sin depurar de esta población. Por otro lado, también podrían estar influenciadas por la actividad agrícola que se desarrolla en la cabecera del río, donde los pesticidas y herbicidas utilizados contienen sales de cobre [14]. En Vilanova del Camí también se hallan cantidades importantes de cobre. Esta zona recibe vertidos de más de 50 industrias del curtido de pieles de la ciudad de Igualada. Según Klein *et al.* [22], efluentes de este tipo contienen aproximadamente 7040 $\mu\text{g/l}$ de cobre, pudiendo ser una de las causas de los elevados niveles de este elemento. En Martorell-A, los niveles máximos de cobre se deben probablemente, entre otras, a las aguas residuales domésticas de Capelladas, La Pobla de Claramunt y Gélida, vertidas directamente al río sin depurar. Estos efluentes líquidos presentan concentraciones importantes de este elemento [23]. Cabe destacar que los sedimentos del río Anoia pueden considerarse contaminados por cobre ya que superan el valor establecido por la normativa (35 $\mu\text{g/g}$) en gran parte de los puntos de muestreo.

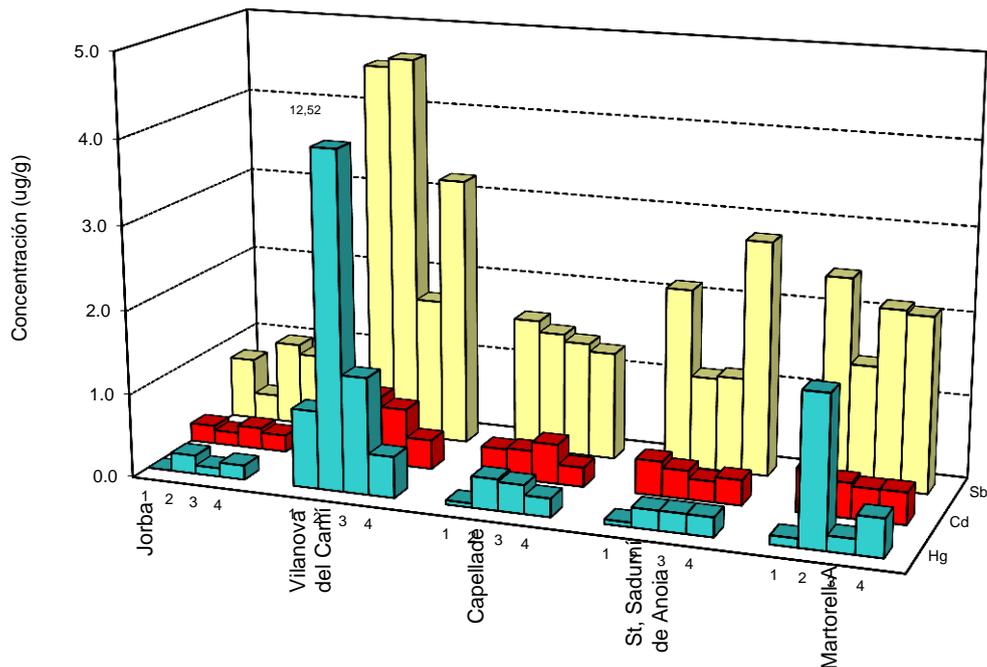


Figura 7 - Evolución espacial y temporal de Hg, Cd y Sb en sedimentos del río Anoia.

5.4.5 Plomo

Las concentraciones de plomo se muestran en la Figura 8. Los niveles mínimos de plomo se presentan en Jorba (18,0 $\mu\text{g/g}$) y los máximos en Vilanova del Camí (44,2 $\mu\text{g/g}$). Aguas abajo de este punto las concentraciones de este metal se reducen sensiblemente y siguen la misma línea de variación de la materia orgánica. Además, estos parámetros están positivamente correlacionados ($r=0,532$, $p<0,05$). Los niveles de plomo en los sedimentos del río Anoia se encuentran muy por debajo del valor máximo de referencia (530 $\mu\text{g/g}$).

5.4.6 Cromo

En la Figura 8 se presenta las concentraciones de cromo obtenidas en los sedimentos del río Anoia. En este río, los valores de cromo son elevados y descienden a medida que se avanza río abajo. Los valores más bajos de cromo se obtienen en Jorba (33,6 $\mu\text{g/g}$), punto tomado como blanco, y los más elevados en Vilanova del Camí (1145,5 $\mu\text{g/g}$). Se observa una relación de enriquecimiento de treinta y cuatro veces, valor indicativo del impacto de efluentes industriales, domésticos y agrícolas [25]. Sin duda, las elevadas concentraciones de cromo en el río Anoia se deben a las industrias del curtido de pieles de Igualada. En Vilanova del Camí, en la segunda campaña (verano), se observó una concentración significativa (1948,9 $\mu\text{g/g}$) que supera en cuatro veces al valor de referencia (480 $\mu\text{g/g}$), la misma podría estar favorecida por la elevada concentración de materia orgánica en los sedimentos (14,40%). De hecho, ambos parámetros están positivamente correlacionados ($r=0,847$, $p<0,01$). Numerosos investigadores indican que concentraciones de estas características se deben al uso excesivo de cromo en el curtido de pieles y factorías de textiles [26].

Moriarty y Hanson [27], en su trabajo sobre el río Ecclesbourne (Reino Unido), indican un comportamiento similar al río Anoia. En dicho río, los vertidos principales (mineros y urbanos) se encuentran en la cabecera. La explicación de estos investigadores es que las partículas finas con metales provenientes del curso alto del río contaminado, son

transportadas hacia el cauce bajo del sistema acuático donde se produce el fenómeno de dilución debido a la mezcla con otras menos contaminadas. Las partículas a las que se refieren los autores (río Ecclesbourne: fracción <125 μm), como las analizadas en este trabajo (fracción <63 μm), son de tamaño relativamente pequeños, lo que las hace muy móviles y susceptibles de ser transportadas río abajo.

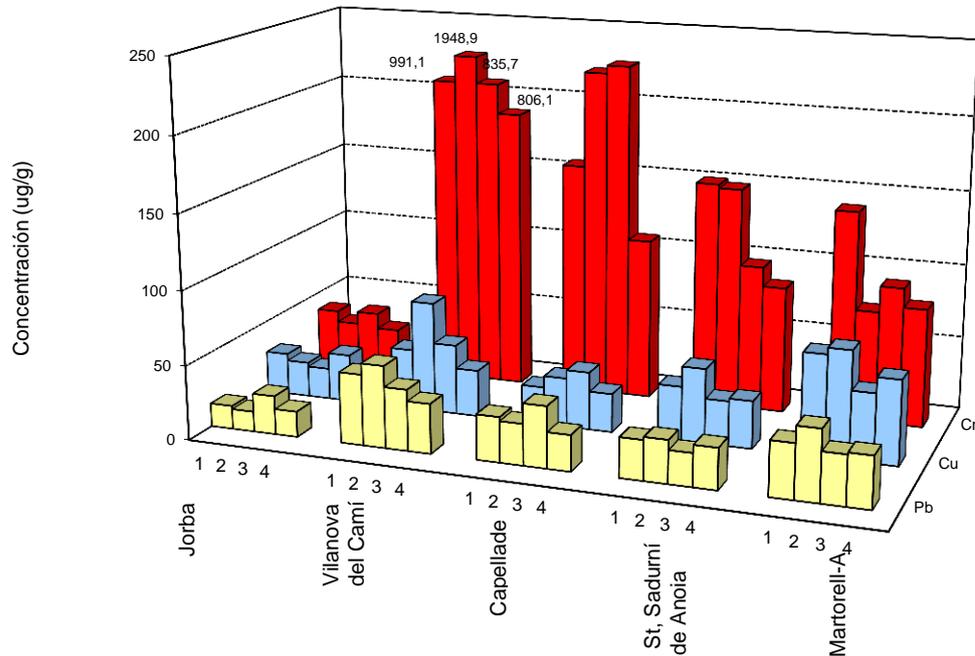


Figura 8 - Evolución espacial y temporal de Pb, Cu y Cr en sedimentos del río Anoaia.

5.4.7 Níquel

La Figura 9 muestra las concentraciones de Ni en los sedimentos del río Anoaia. Se observa que los niveles máximos de níquel se hallan, especialmente en verano, en Martorell-A (83,5 $\mu\text{g/g}$) y pueden estar influidos por el descenso del caudal que favorece la acumulación de partículas finas (arcillas) superficialmente. Numerosos autores coinciden en que los minerales de arcilla se caracterizan por ser ricos en Ni [28]. Es importante indicar que las zonas de concentraciones mínimas y máximas de Ni son Jorba (48,7 $\mu\text{g/g}$) y Martorell-A (64,4 $\mu\text{g/g}$), respectivamente. Entre las fuentes de contaminación del Ni destacan las industrias del curtido de pieles, textiles, papeleras y vinícolas. Según Klein *et al.* [22], los aportes de estas industrias fluctúan entre 220-740 $\mu\text{g/l}$. El níquel se correlaciona con el cobre ($r=0,541$, $p<0,05$) lo que sugiere que de alguna manera estos metales guardan relación. Los sedimentos del río Anoaia están ligeramente contaminados ya que los niveles de níquel son superiores a los valores de referencia (35 $\mu\text{g/g}$).

5.4.8 Arsénico

Los resultados obtenidos de arsénico en los sedimentos del río Anoaia son presentados en la Figura 9. En este río, los niveles de este elemento son similares a lo largo del río, a excepción de Capellades donde se hallan valores ligeramente inferiores (28,4 $\mu\text{g/g}$) al resto de los puntos de muestreo, que se sitúan en torno a los 33,0 $\mu\text{g/g}$. Una parte del arsénico que se halla en este río puede atribuirse a la actividad agrícola. En cualquier caso, las concentraciones de arsénico en el río Anoaia se sitúan por debajo a los valores tolerables (85 $\mu\text{g/g}$).

5.4.9 Zinc

Finalmente, las concentraciones de zinc para el río Anoaia se muestran en la Figura 9. Los niveles mínimos de este metal se hallan en Jorba (55,8 $\mu\text{g/g}$) y los máximos en Vilanova del Camí (196,7 $\mu\text{g/g}$). Las concentraciones máximas de zinc en Vilanova del Camí pueden atribuirse a las industrias del curtido de pieles y textiles de Igualada y a las aguas residuales domésticas con saneamientos incompletos. Tras su paso por Vilanova del Camí, el río presenta una ligera recuperación aguas abajo, posiblemente debido al fenómeno de la adsorción en la materia orgánica y otros procesos locales y la autodepuración. El zinc está significativamente correlacionado con la materia orgánica ($r=0,656$, $p<0,01$) y con los elementos Sb, Cd, Cu, Cr, Hg y Pb ($p<0,01$). Las concentraciones de zinc en el río Anoaia son notablemente inferiores a los valores de referencia (480 $\mu\text{g/g}$).

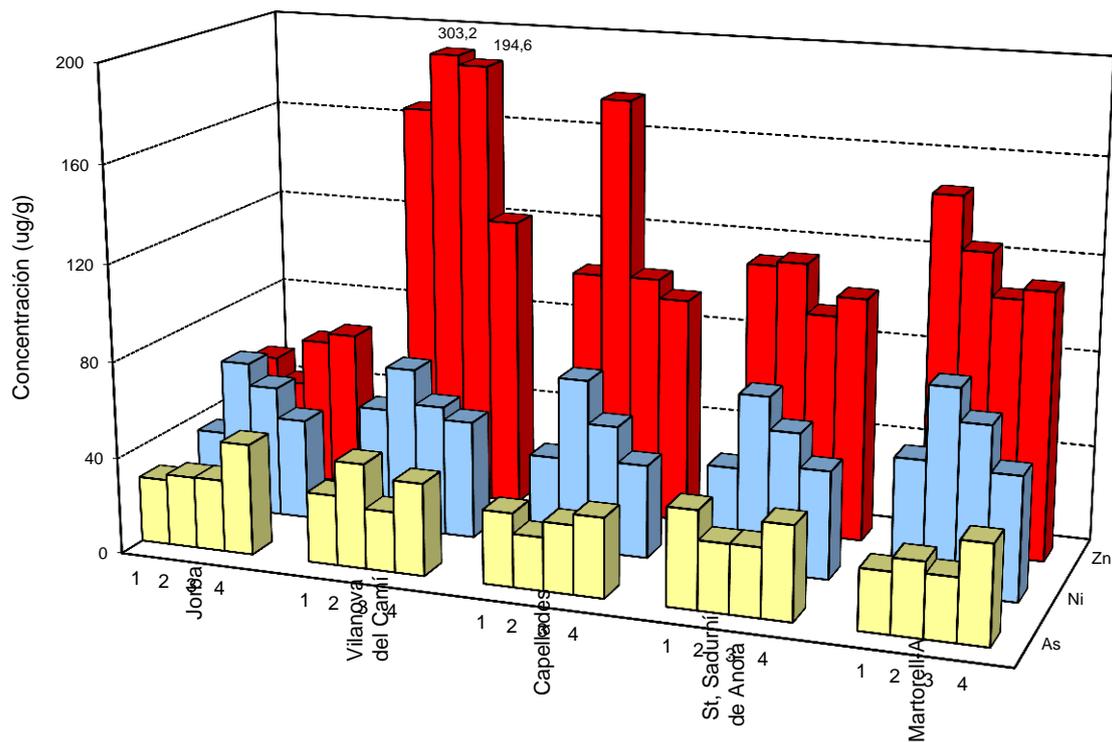


Figura 9 - Evolución espacial y temporal de As, Ni y Zn en sedimentos del río Anoia.

6. CONCLUSIONES

Tras la evaluación de los resultados obtenidos del análisis analítico de este estudio, se pueden deducir las siguientes conclusiones que cubren los objetivos previstos.

Los sedimentos del río Anoia presentan concentraciones elevadas en Cr en Vilanova del Camí que superan en un 140% los valores máximos establecidos por la normativa Holandesa. Además, se constata que los sedimentos están sensiblemente contaminados por Cu en los puntos de muestreo de Vilanova del Camí, Sant Sadurní d'Anoia y Martorell-A. La concentración de Ni supera los máximos permisibles en la mayoría de los puntos de muestreo.

Las concentraciones medias de los nueve metales pesados analizados en los sedimentos se hallan de acuerdo a la siguiente secuencia: Cr > Zn > Ni > Cu > As > Pb > Sb > Hg > Cd.

Asimismo, se observa un incremento metálico generalizado en los sedimentos debido a causas antropogénicas. Los valores de enriquecimientos se han evaluado entre el punto de mayor concentración y la cabecera del río. Estos últimos tomados como niveles de fondo. El incremento es de treinta y cuatro veces en Cr, treinta y uno en Hg, cinco en Sb, cuatro en Zn, tres en Cd, dos veces y media en Cu y Pb y una vez y media en Ni.

El análisis de componentes principales permitió realizar una caracterización por zonas, atendiendo a su grado de contaminación por metales pesados en los sedimentos. Según este estudio, se establecen tres zonas bien diferenciadas:

- La **Zona I**, definida por tres puntos de muestreo ubicados en la cabecera del río (Jorba) y curso medio (Capellades y Sant Sadurní d'Anoia). Esta zona se caracteriza por los niveles más bajos para la mayoría de los metales analizados.
- La **Zona II**, formada por Vilanova del Camí, punto ubicado después de la influencia de importantes industrias del curtido de pieles de Igualada. El Cr es el catión más representativo. Sin duda, son las concentraciones más altas de toda la cuenca del Llobregat.
- La **Zona III**, comprendida entre la confluencia del río Bitlles y el último punto de muestreo (Martorell-A), se caracteriza por concentraciones intermedias de metales pesados, respecto a todo el sistema, excepto el Cu que presenta el valor máximo en esta zona del río.

7. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Química Ambiental del Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales de la Universidad Politécnica de Cataluña, España. El autor desea expresar su agradecimiento al Dr. José María Casas y al Sr. Jordi Portabella, por los comentarios y las horas dedicadas.

8. REFERENCIAS

- [1] K. El Falaki et al. "Impacto de los detergentes sobre los sedimentos. Movilización de metales," *Tecnología del agua* 128, 1994, pp. 25-31.
- [2] S. Bhattacharij et al. *Contaminated Sediments*, Lecture Notes in Earth Sciences, Ed. by Förstner U., vol. 21, Springer-Verlag, Germany, 1987, pp. 1-157.
- [3] A. K. Singh et al. "Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River, a tributary of the lower Ganga, India," *Environmental Geology*, vol. 39, no. 1, 1999, pp. 90-98.
- [4] S. J. Gonsior et al. *The effects of EDTA on metal solubilization in river sediment/water systems*, J. Environ. Qual. 26, 1997, pp. 957-966.
- [5] S. M. Moalla et al. "Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser," *Hydrobiologia* 364, 1998, pp. 31-40.
- [6] W. Chen et al. "Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs," *Water, Air, and Soil Pollution* 92, 1996, pp. 273-287.
- [7] J. V. Rovira. *Estudio de la contaminación por metales pesados del Río Jarama*, Tesis Doctoral, Madrid, 1993, pp. 360.
- [8] W. Salomon and U. Förstner. *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag, New-York, 1984, pp. 349.
- [9] J. Usero et al. "Contaminación por metales en sedimentos acuáticos," *Tecnología del agua* 166, 1997, pp. 44-50.
- [10] P. Vaithyanathan et al. "Transport and distribution of heavy metals in Cauvery River", *Water, Air, and Soil Pollution* 71, 1993, pp. 13-28.
- [11] U. Förstner and G. T. W. Wittmann. *Heavy metal pollution in the aquatic environment*, 2nd Ed., Springer-Verlag, 1981, pp. 486.
- [12] *Atlas de Catalunya*, Geografía comarcal, universal, historic. *BIBLOGRAF*, S.A, 1993, pp. 152.
- [13] G. F. Gallart. *Estudi geomorfològic de la conca d'Òdena. Estrat 3*, Revista d'Arqueolog. Prehis. i Història Antiga. Igualada: Secció d'Arqueologia del CECEI, 1991, pp. 45.
- [14] C. Bilos et al. "Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic clams of the Río de la Plata Estuary, Argentina," *Environmental Pollution* 99, 1998, pp. 1-11.
- [15] W. Calmano et al. "Sediment quality assessment: chemical and biological approaches," *Sediments and toxic substances*, Calmano, W., Förstner, U. (Ed's), Springer, 1996, pp. 1-35.
- [16] K. E. Jarvis et al. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1992, pp. 380.
- [17] J. M. Casas et al. "Estudio de los sedimentos del río Cardener II. Contaminación por metales pesados," *Tecnología del agua* 74, 1990, pp.17-24.
- [18] USEPA, *Method 6020*, Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, 1994, pp. 18.
- [19] P. G. C. Campbell and A. Tessier. *Biological availability of metals in sediments analytical approaches*, Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Geneva, J.P. Vernet (Ed), CEP Consultant Ltd. Edinburgh. UK, 1989, pp. 516-525.
- [20] R. Galvez-Cloutier and J-S. Dube. "An evaluation of fresh water sediments contamination: The Lachine canal sediments case, Montreal, Part I: Quality assessment." *Water, Air, and Soil Pollution* 102, 1998, pp. 259-279.
- [21] V. M. Dekov et al. "Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India)," *The Science of the Total Environment* 212, 1998, pp. 89-105.
- [22] L. A. Klein et al. "Sources of metals in New York City waste-water," *J. Water Pollution Control Fed.* 46, 1974, pp. 2653-2662.
- [23] H. T. T. Thuy et al. "Trace element distributions in aquatic sediments of Danang Hoian area, Vietnam," *Environ Geology*, vol. 39, no. 7, 2000, pp. 733-740.
- [24] D. C. Adriano. *Trace elements in the terrestrial environment*, Springer Verlag, 1986, pp. 533.
- [25] J. M. Bubb and J. N. Lester. "Antropogenic heavy metals inputs to Lowland River systems, a case study." The River Stour, U.K., *Water, Air and Soil Pollution* 78, 1994, pp. 279-296.
- [26] J. Facetti et al. "Heavy metals in sediments from the Paraguay River: a preliminary study," *Science of the Total Environment* 209, 1998, pp. 79-86.
- [27] F. Moriarty and H. M. Hanson. "Heavy metals in sediments of the River Ecclesbourne, Derbyshire," *Water Research*, vol. 22, no. 4, 1988, pp. 475-480.

- [28] G. G. Geesey et al. "Influence of flow-related events on concentration and phase distribution of metals in the lower Fraser River and a small tributary stream in British Columbia, Canada," *Water Resources*, vol. 18, no. 2, 1984, pp. 233-238.