

# METALES PESADOS Y COMPONENTES MAYORITARIOS EN AGUAS

## 3.1 MATERIALES Y METODOS

### 3.1.1 Muestreo del agua y materia en suspensión

Dada la ubicuidad de los metales pesados en el medio ambiente y para evitar contaminaciones en el muestreo, el proceso de la toma de muestra requiere unas precauciones especiales para que la muestra mantenga las mismas características que tenía en su lugar de procedencia. Se deben emplear recipientes de polietileno y procedimientos adecuados, evitando toda contaminación accidental, con un transporte correcto al laboratorio y una conservación en condiciones satisfactorias.

Se procura hacer el muestreo en la zona de máxima corriente del agua, y se evita remover el fondo o provocar agitación del agua. La toma del agua se realiza en recipientes de polietileno de alta densidad, lavados en el laboratorio con ácido nítrico diluido y tres veces con el agua de río objeto a muestrear (Beatley y Gardiner, 1977; Suess, 1982; Marín, 1995; Bubb y Lester, 1994; Takatsu y Uchiumi, 1998).

Las muestras se trasladan al laboratorio en nevera a una temperatura de 4°C, con objeto de evitar posibles alteraciones químicas de las mismas durante el tiempo que transcurre entre la toma de muestra y su análisis. Una vez en el laboratorio se filtran a través de una membrana de acetato celulosa de 0.45  $\mu$ m para eliminar las arcillas finas que llevan las aguas (Kennedy *et al.*, 1974; Modamio, 1986; Gupta y Karuppian, 1996; Schalscha y Ahumada, 1998; Kebbekus y Mitra, 1998; Van Geen *et al.*, 1999). Tras la filtración se acidifica a pH  $\approx$  2 con ácido nítrico para determinar los metales pesados con el objeto de evitar el intercambio de iones y precipitación de hidróxidos (Taylor, 1989; APHA-

AWWA-WPCF, 1992; Jarvis *et al.*, 1992; Bakowska, 1997; Van Ryssen *et al.*, 1998; Van Den Berg *et al.*, 1998) y se conservan en frigorífico a 4°C. Para la determinación de los cloruros, nitratos y residuo seco no se acidifica pero se conservan a la misma temperatura (Arambarri *et al.*, 1996; Tebbutt, 1999).

Para la determinación de la materia en suspensión se toman 10 litros de agua siguiendo la misma metodología descrita en el segundo párrafo de este apartado (Dekov *et al.*, 1997, 1998; Bilos, *et al.*, 1998).

### **3.1.2 Determinaciones analíticas**

#### **Determinaciones “*in situ*”**

En este trabajo algunas determinaciones se han realizan simultáneamente a la toma de muestras para que los resultados tengan una evaluación de la naturaleza real de la muestra. Los parámetros físico-químicos que se han determinado *in situ* son: temperatura, pH, oxígeno disuelto y conductividad (Prieto, 1998; Takatsu y Uchiumi, 1998; Ansari *et al.*, 1999; Tebbutt, 1999).

##### **3.1.2.1 Caudal**

El caudal es uno de los parámetros importantes en las determinaciones que se realizan “*in situ*” ya que de él dependerán en gran parte las concentraciones de los contaminantes en las muestras. Cuanto mayor sea el caudal menor será el impacto de la contaminación. Este parámetro se ha evaluado determinando la velocidad de la corriente del río y la sección de forma aproximada y se calcula con la siguiente expresión  $Q = A \cdot V$  (m<sup>3</sup>/seg) donde: Q es el caudal, A es la sección aproximada y V la velocidad del agua.

##### **3.1.2.2 Conductividad**

La conductividad del agua nos da una estimación acerca de la concentración aproximada de las sales minerales presentes lo que es de importancia, especialmente si las aguas están destinadas a la producción de agua potable. En nuestro caso, se ha

medido con un conductímetro portátil modelo SCHARLAU HI 8733 graduado en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y con ajuste de temperatura. El mismo, antes de su utilización, se ha calibrado con una solución patrón 0.01N de cloruro de potasio (KCl) a una temperatura de 20°C.

### 3.1.2.3 Nitritos

Los nitritos provienen principalmente de los fertilizantes, excretas de animales, desechos urbanos, industriales, aditivos alimentarios (Albert, 1990). Normalmente se presentan en pequeñas concentraciones en las aguas superficiales. Se han determinado por el método colorimétrico semicuantitativo con un Kit Aquaquant<sup>(R)</sup> (MERCK), de análisis rápido con comparador de colores de 10 tonalidades. La concentración se expresa en mg/l.

### 3.1.2.4 Oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto es un parámetro muy importante en el control de la calidad del agua. Las aguas superficiales limpias normalmente están saturadas de oxígeno disuelto, pero la demanda de oxígeno de los desechos orgánicos puede consumirlo rápidamente. Para su determinación existen varios métodos siendo el más conocido el método Winkler. En nuestro caso, se ha utilizado un oxímetro portátil modelo HANNA HI 9143 graduado en (% de saturación) y (mg/l de oxígeno disuelto). El equipo antes de su utilización en cada muestreo se ha calibrado.

### 3.1.2.5 pH

El pH se ha determinado con un pH-metro portátil modelo HANNA HI 9025C de lectura digital a la centésima, con un electrodo combinado de vidrio-calomelano.

### 3.1.2.6 Temperatura

La temperatura en las aguas es un parámetro importante por su efecto en otras propiedades, por ejemplo, aceleración de reacciones químicas, reducción de la

solubilidad de los gases, intensificación de sabores y olores, etc. La temperatura viene afectada por la época de la determinación, el caudal, la hora del día y la calidad del agua. Se ha medido con un termómetro portátil modelo HANNA HI 9143 graduado en décimas de grado centígrado.

## Determinaciones en laboratorio

### 3.1.2.7 Cloruros

Los cloruros en las aguas son responsables del sabor salobre, además son un indicador de posible residual contaminación del agua debido al contenido de cloruros de la orina. En este trabajo, este parámetro se ha determinado por el método de Mohr, en medio neutro con una solución valorada de nitrato de plata en presencia de cromato de potasio como indicador, la reacción se da por terminada cuando aparece la coloración roja característica del cromato de plata.

## Material y reactivos

Bureta de *clase A* de 25 ml.

Matraz aforado de *clase A* de 50 ml.

Erlenmeyer de *clase A* de 100 ml.

Carbonato cálcico puro (Scharlau).

Solución de nitrato de plata 0.1N valorada (Scharlau).

Solución de cromato de potasio al 10 % (MERCK).

## Procedimiento

Introducir 50 ml de la muestra problema previamente filtrada, en un erlenmeyer de 100 ml. Se añaden 2 o 3 gotas de ácido nítrico puro, una pequeña cantidad de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) y tres gotas de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 10%. Una vez realizada esta operación, verter por medio de una bureta la solución de nitrato de plata hasta la aparición de un tinte rojizo que debe persistir de 1 a 3 minutos. Cada muestra se analiza por duplicado.

### 3.1.2.8 Nitratos

Los nitratos en las aguas, son el producto final de la oxidación del nitrógeno, que proviene en su mayoría de desechos fecales, de la ganadería y de la agricultura. En este trabajo se han determinado por el método espectrofotómetro ultravioleta visible, mediante la reacción del ion nitrato con brucina en medio sulfúrico y posterior medida del color producido (APHA-AWWA-WPCF, 1992).

#### Material y reactivos

Espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 2 (Perkin Elmer).

Matraz aforado de *clase A* de 50 ml.

Pipeta automática de alta precisión de 100-1000  $\mu$ l.

Baño María.

Acido sulfúrico (Scharlau).

Acido sulfanílico – Brucina (MERCK).

Nitrato de potasio (Panreac).

#### Soluciones patrón

Se parte de una solución madre de 50 mg/l de nitrato de potasio, a partir de ésta se obtienen cinco soluciones patrón de 0.2, 0.5, 2.0, 3.0 y 6.0 mg/l respectivamente.

#### Procedimiento

La metodología que se realiza para la preparación del blanco, disoluciones patrón y las muestras problema es la siguiente:

1. Añadir 5 ml de agua Milli-Q para el blanco y las disoluciones patrón. Y otros 5 ml de muestra problema en matraces de 50 ml.
2. Se añade 1 ml de Brucina - Acido sulfanílico a todos los matraces.

3. A continuación se añade 10 ml de la solución de ácido sulfúrico.
4. Dejar en reposo durante 10 minutos en un ambiente oscuro.
5. Seguidamente se agita y se añade agua Milli-Q aproximadamente hasta unos 40 ml. Y se vuelve a dejar en reposo durante 15 minutos en un ambiente oscuro.
6. Transcurrido este período de tiempo se deja en Baño María hasta temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se enrasa a 50 ml con agua Milli-Q.
7. Se realiza la lectura espectrofotométrica a 410 nm de las muestras y las soluciones patrón frente a un blanco de reactivos. Las muestras se han analizado por duplicado. A partir de las absorbancias de las soluciones patrón se calcula la recta de regresión.

### **3.1.2.9 Residuo seco**

Se considera residuo seco al peso de las sustancias sólidas desecadas obtenidas por evaporación de un volumen conocido de agua, previamente filtrada por medio de una membrana de acetato celulosa de 0.45  $\mu$ m. Este parámetro se ha determinado por el método gravimétrico (Norma UNE 77-030-82).

### **Material y reactivos**

Matraz aforado de *clase A* de 100 ml.

Horno de calcinación (Heraeus).

Cápsula de porcelana.

Baño de arena.

Estufa.

### **Procedimiento**

Se calienta una cápsula limpia a 550  $\pm$  50°C durante una hora en horno de calcinación. A continuación enfriar y pesar. La cápsula se guarda en un desecador hasta que sea

necesario usarla. Se evaporan progresivamente en baño de arena en la cápsula de porcelana 100 ml de agua hasta sequedad a 105°C de temperatura. Seguidamente se lleva la cápsula a la estufa a 105°C durante 4 horas y se deja enfriar 15 minutos en el desecador. Finalmente se pesa hasta constancia de peso.

### **3.1.2.10 Materia en suspensión**

La determinación de la materia en suspensión en el agua, se ha realizado por filtración, es decir, se filtra el agua y el peso de la materia en suspensión retenido por el filtro se determina por diferencia de peso.

#### **Material y reactivos**

Equipo de filtración a vacío o a presión.

Discos de filtro de acetato celulosa de 0.45  $\mu$ m, Whatman.

Balanza de precisión.

Estufa

#### **Procedimiento**

Lavar el disco de filtración con agua destilada, secarlo a 105°C durante una hora y enfriar en el desecador, después pesar con una precisión de 0.1 mg hasta peso constante. Colocar el filtro, en el equipo de filtración y conectar el dispositivo de vacío. Verter la muestra sobre el filtro, lavar el matraz con agua destilada, que también se hace pasar por el filtro. A continuación coger el filtro con pinza y llevarlo sobre una cápsula, se deja en estufa durante una hora a 105°C de temperatura. Después de enfriar en desecador se pesa hasta constancia de peso. El valor de la materia en suspensión se expresa en mg/l.

### **3.1.2.11 Metales pesados**

En este trabajo se estudian nueve metales pesados: antimonio, arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc. No obstante, cabe aclarar que el arsénico no es

un metal pesado sino un elemento traza, pero a fin de simplificar la terminología en esta memoria a todos los elementos analizados los hemos agrupado como metales pesados. Los elementos antes indicados son considerados de mayor interés por su alta toxicidad según la normativa de la Directiva 98/83/CE, relativa a la calidad de aguas destinadas al consumo humano. La determinación del contenido metálico se ha realizado por la técnica de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS) que se caracteriza por un bajo límite de detección y elevada precisión. Las muestras se han analizado por el método cuantitativo y por duplicado.

Es importante remarcar la técnica ICP-MS no es la más idónea para analizar el metal mercurio sino se utiliza la generación de vapor frío. Sin embargo, es un metal relativamente libre de interferencias, porque tiene masa elevada, pero presenta algunos problemas:

?? No es muy sensible, en comparación con otros elementos de masas similares por ejemplo (Pb 208), debido a su alto potencial de ionización. Eso hace que no se formen abundantes iones  $\text{Hg}^+$  en el plasma.

?? Da problemas de memoria en el sistema de introducción de la muestra. Lo cual obliga a trabajar con tiempos de limpieza y estabilización de la lectura altos o bien emplear soluciones de limpieza específicas para el mercurio. Trabajando con  $\text{HNO}_3$  al 2% hay que limpiar bastante tiempo para recuperar el fondo después de pasar unos 10 ppb. Se limpia mejor con HCl o bien con  $\text{HNO}_3$  más concentrado.

?? No es nada estable en concentraciones bajas y aún menos en recipientes de plástico, aunque es posible estabilizarlo con  $\text{KMnO}_4$ . Preparar, los patrones en material de vidrio y analizar sin demora. Si se guardan mucho tiempo sin estabilizar es muy probable que el Hg ya no exista en solución. Zonificar puede, en algunos casos, ayudar a desprenderse el Hg de las paredes del recipiente.

En este trabajo se ha efectuado la validación del método para el análisis de metales pesados en sedimentos (apartado 4.1.7). Según los resultados obtenidos del análisis de



precisión observamos que el coeficiente de variación (CV) para el mercurio es el más elevado (3.31%) respecto al resto de los elementos, esto posiblemente se debe a las razones antes indicadas. Sin embargo, este coeficiente de variación cumple con los criterios de precisión basada en la expresión teórica de Horwitz (1982).

Otro elemento que también presenta problemas al analizar por Espectrometría de Masas con fuente Acoplada Inductivamente (ICP-MS) es el arsénico, que tiene interferencias con el Cl. Según la bibliografía el As 75 en ICP-MS se interfiere con el Cl, especialmente con el  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , por lo que existe la posibilidad de que las concentraciones no correspondan al arsénico sino al polinomio de Ar y Cl.

Por todo lo expuesto y por las dificultades que presentan la determinación de Hg y As por ICP-MS, creemos que los resultados en este trabajo pueden presentar variación al analizar las concentraciones de estos dos elementos.

### Material y reactivos

Para el análisis de metales pesados que se encuentran a niveles traza, es necesario tener un especial cuidado con el material que se utiliza y con su manipulación para evitar la contaminación. En general es adecuado el lavado con ácido nítrico diluido al 10% dejando 24 horas el material sumergido, para eliminar posibles trazas metálicas y después sucesivos lavados con agua antes de su uso (Rauret *et al.*, 1989; Thomas *et al.*, 1994; Gonsior *et al.*, 1997; Yan *et al.*, 1997; Bilos *et al.*, 1998; Siaka *et al.*, 1998).

Plasma de Acoplamiento Inductivo-Espectrómetro de Masas (ICP-MS), ELAN 6000 (Perkin Elmer).

Matraces erlenmeyer de *clase A* de 25 y 100 ml.

Pipetas automáticas de alta precisión de 10-100  $\mu\text{l}$  y de 100-1000  $\mu\text{l}$ .

Patrón interno Rh de calidad ICP.

Patrones de los elementos de calidad ICP.

Acido nítrico de calidad ICP.

Agua Milli-Q (Millipore).

### **Preparación de las rectas de calibrado**

Se parte de soluciones madre de 1000 mg/l para los nueve elementos en estudio. Se preparan disoluciones de distintas concentraciones para cada uno de los metales en función de la posible concentración en las distintas muestras. A partir de estas se obtienen para cada elemento, cinco patrones cuyas concentraciones oscilan entre: 0.1-15 µg/l para el Sb, 0.5-60 µg/l para el As, 0.01-2 µg/l para el Cd, 0.2-50 µg/l para el Cu, 0.1-100 µg/l para el Cr, 0.1-2 µg/l para el Hg, 0.5-75 µg/l para el Ni, 0.1-10 µg/l para el Pb y 2-80 µg/l para el Zn. Todas las soluciones patrón, muestras y el blanco se preparan con agua Milli-Q y HNO<sub>3</sub> al 1 % y con Rh en una concentración de 10 ppb, este metal actúa como patrón interno (USEPA, 1994; Bakowska, 1997; Al-Saleh y Al-Doush, 1998; Van Geen *et al.*, 1999).

### **3.1.3 Tratamiento estadístico de los datos**

Se ha realizado un tratamiento estadístico de los datos mediante los programas SPSS 8.0 (Middlesex UB7 OLJ) y STATGRAPHICS 7.0 (Rockville MD) para la determinación de las concentraciones medias, desviaciones estándar y correlaciones (correlación lineal de Pearson) para los datos globales.

#### **3.1.3.1 Análisis de la varianza de las concentraciones medias**

El análisis de la varianza de medias se realizó con el programa SPSS 8.0, con la finalidad de comparar las medias aritméticas de todos los parámetros en estudio, de esta manera se puede conocer si los niveles de cada una de las variables son o no diferentes estadísticamente de un río a otro, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ . Por otro lado, con este análisis se puede predecir el límite inferior y superior de las concentraciones medias a lo largo del río ( $p < 0.05$ ) para todas las variables en los tres ríos en estudio (Tejedor, 1999).

### 3.1.3.2 Análisis de correlación

El análisis de correlación (correlación lineal de Pearson) se ha efectuado en los tres ríos mediante el programa SPSS 8.0 (Middlesex UB7 OLJ) con el objetivo de establecer las correlaciones que se hallan entre los metales pesados y algunos parámetros físico-químicos y componentes mayoritarios en aguas.

### 3.1.3.3 Análisis de componentes principales

Finalmente se ha realizado un análisis de componentes principales utilizando el programa STATGRAPHICS 7.0 (Rockville MD). El análisis de componentes principales permite reducir las M variables consideradas (los 9 metales pesados analizados) de un conjunto de N observaciones, a un número inferior de nuevas variables, las cuales soportan la mayor parte de la varianza. A estas nuevas variables se les denomina componentes principales y de ellas se extrae la mayor parte de la información contenida en las N observaciones. Asimismo permite descubrir los factores ocultos que han originado la dependencia en el conjunto de datos (Polo, 2000).

El análisis de componentes principales busca también unas pocas combinaciones lineales de las variables observadas, perdiendo la menor cantidad de información posible, es decir, explican las diferencias entre las muestras, casi con la misma efectividad que toda la base de datos. Las utilizadas para decidir qué componentes principales excluir, con el objeto de reducir la cantidad de datos son las siguientes:

i) incluir los componentes para explicar un 90% de la variabilidad total, ii) excluir aquellos componentes cuyos valores propios asociados sean menores que la media (Polo, 2000). El proceso de cálculo conduce a que cada una de las M variables ( $X_i$ ) puede expresarse en función de los componentes principales obtenidos (CP1, CP2, CP3,....., CPn) en la forma:

$$X_i = a_iCP1 + b_iCP2 + c_iCP3 + \dots + n_iCPn$$

Donde:

$a_i, b_i, c_i, \dots, n_i$  = factores de carga.

## 3.2 RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.2.1 Análisis de la varianza de las concentraciones medias

En la **tabla 3.1** se presentan las concentraciones medias de los parámetros físico-químicos y componentes mayoritarios analizados en las aguas, para cada río en estudio de forma global. En ella se observan las desviaciones estándar y los niveles inferiores y superiores de los valores medios, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ . Estos últimos son de importancia cuando es necesario predecir los niveles mínimos y máximos de un cierto parámetro a lo largo del río.

**Tabla 3.1:** Resultados estadísticos de parámetros físico-químicos y componentes mayoritarios en aguas

Parámetros	Río	N	Media	Desviación estándar	Intervalo de confianza para la media al 95%	
					Inferior	Superior
Caudal	Cardener	16	2390	1325	1700	3100
	Llobregat	32	5800	2975	4750	6850
	Anoia	20	440	306	290	580
Conductividad	Cardener	16	871	534	586	1156
	Llobregat	32	3420	8463	369	6472
	Anoia	20	2753	566	2488	3017
Cloruros	Cardener	16	192	174	100	285
	Llobregat	32	1127	3252	46	2300
	Anoia	20	552	204	456	647
Nitritos	Cardener	16	0.2	0.1	0.1	0.3
	Llobregat	32	1.0	1.0	0.6	1.3
	Anoia	20	6.5	14.2	0.4	13.3
Nitratos	Cardener	16	1.0	0.6	0.7	1.3
	Llobregat	32	1.7	1.4	1.2	2.2
	Anoia	20	3.2	2.6	2.0	4.4
Oxígeno disuelto	Cardener	16	13.0	6.0	9.8	16.2
	Llobregat	32	10.9	1.9	10.2	11.6
	Anoia	20	9.6	4.9	7.4	11.9
pH	Cardener	16	8.1	0.3	8.0	8.2
	Llobregat	32	7.8	0.4	7.7	8.0
	Anoia	20	7.7	0.4	7.5	7.9
Residuo seco	Cardener	16	700	382	496	903
	Llobregat	32	2970	6781	524	5415
	Anoia	20	2463	658	2155	2771
Temperatura	Cardener	16	15.4	7.1	11.7	19.2
	Llobregat	32	14.7	7.3	12.2	17.2
	Anoia	20	16.9	7.0	13.6	20.2

N = Número de muestras

En la **tabla 3.2** se presentan las concentraciones medias de los metales pesados analizados en las aguas para los tres ríos que aquí se estudian. Asimismo, en ella se observan las desviaciones estándar y los niveles inferiores y superiores de las

concentraciones medias, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ . Cabe indicar que en los ríos estudiados algunos metales pesados presentan desviaciones estándar superiores a las concentraciones medias. Estas nos informan de la dispersión en los resultados son debidas principalmente a variaciones espaciales (acumulaciones metálicas en ciertos puntos de muestreo). El río Llobregat es el que presenta mayores desviaciones estándar, esto podría ser atribuible a las elevadas concentraciones que se hallan en San Joan Despí respecto al resto de los puntos de muestreo.

**Tabla 3.2:** Resultados estadísticos para los metales pesados en aguas (?g/l)

Metales	Río	N	Media	Desviación estándar	Intervalo de confianza para la media al 95%	
					Inferior	Superior
Antimonio	Cardener	16	0.4	0.3	0.3	0.5
	Llobregat	32	2.1	2.4	1.2	3.0
	Anoia	20	5.2	6.9	2.0	8.5
Arsénico	Cardener	16	2.4	1.5	1.7	3.2
	Llobregat	32	11.2	31.7	0.3	22.6
	Anoia	20	8.8	2.5	7.6	9.9
Cadmio	Cardener	16	0.03	0.02	0.02	0.04
	Llobregat	32	0.10	0.39	0.04	0.24
	Anoia	20	0.05	0.03	0.04	0.07
Cobre	Cardener	16	2.9	5.9	0.2	6.0
	Llobregat	32	11.2	36.5	2.0	24.3
	Anoia	20	6.6	4.3	4.7	8.6
Cromo	Cardener	16	3.0	3.6	1.1	5.0
	Llobregat	32	8.3	15.5	2.8	13.9
	Anoia	20	52.5	54.5	27.0	77.8
Mercurio	Cardener	16	0.03	0.04	0.01	0.05
	Llobregat	32	0.05	0.18	0.01	0.12
	Anoia	20	0.03	0.05	0.01	0.06
Níquel	Cardener	16	1.8	1.5	1.0	2.6
	Llobregat	32	12.9	18.7	6.1	19.7
	Anoia	20	11.4	7.7	7.8	15.0
Plomo	Cardener	16	0.8	0.6	0.5	1.1
	Llobregat	32	3.7	11.9	0.6	8.0
	Anoia	20	2.3	3.0	0.9	3.4
Zinc	Cardener	16	14.2	8.3	9.8	18.7
	Llobregat	32	43.3	100.8	7.0	79.7
	Anoia	20	54.1	21.9	43.9	64.4

N = Número de muestras

En la **tabla 3.3** se presentan los resultados del análisis de la varianza de las concentraciones medias para los parámetros físico-químicos y componentes mayoritarios analizados en aguas. En la misma se simboliza con las letras **C**, **L** y **A** al río Cardener, Llobregat y Anoia respectivamente. En la tabla también se pueden apreciar las diferencias significativas de un río a otro de los valores medios denotadas con un asterisco (\*) en la cuarta columna.

**Tabla 3.3:** Análisis de la varianza de parámetros físico-químicos y componentes mayoritarios en aguas

Parámetros	Río (I)	Río (J)	Diferencia de medias (I-J)	Nivel de Significación	Intervalo de confianza Al 95%	
					Inferior	Superior
Caudal	C	L	-3399*	0.000	-4718	-2079
		A	1952*	0.009	506	3397
	L	C	3399*	0.000	2079	4718
		A	5351*	0.000	4122	6579
	A	C	-1952*	0.009	-3397	-506
		L	-5351*	0.000	-6579	-4122
Conductividad	C	L	-2549	0.160	-6131	1038
		A	-1882	0.342	-5806	2043
	L	C	2549	0.160	-1033	6131
		A	667	0.691	-2667	4002
	A	C	1882	0.342	-2043	5806
		L	-667	0.691	-4002	2667
Cloruros	C	L	-934	0.180	-2310	442
		A	-359	0.636	-1867	1148
	L	C	934	0.180	-442	2310
		A	575	0.373	-706	1856
	A	C	359	0.636	-1148	1867
		L	-575	0.373	-1856	706
Nitritos	C	L	-0.74	0.766	-5.72	4.24
		A	-6.27*	0.025	-11.72	-0.82
	L	C	0.74	0.766	-4.24	5.72
		A	-5.53*	0.017	-10.03	-1.02
	A	C	6.27*	0.025	0.82	11.72
		L	5.53*	0.017	1.02	10.03
Nitratos	C	L	-0.73	0.165	-1.78	0.31
		A	-2.27*	0.000	-3.41	-1.12
	L	C	0.73	0.165	-0.31	1.78
		A	-1.53*	0.002	-2.51	-0.56
	A	C	2.27*	0.000	1.12	3.41
		L	1.53*	0.002	0.56	2.51
Oxígeno disuelto	C	L	2.1	0.106	-0.5	4.6
		A	3.4*	0.018	0.6	6.1
	L	C	-2.1	0.106	-4.6	0.5
		A	1.3	0.279	-1.1	3.6
	A	C	-3.4*	0.018	-6.1	-0.6
		L	-1.3	0.279	-3.6	1.1
pH	C	L	0.25*	0.037	0.02	0.49
		A	0.35*	0.008	0.09	0.61
	L	C	-0.25*	0.037	-0.49	-0.02
		A	0.10	0.362	-0.12	0.32
	A	C	-0.35*	0.008	-0.61	-0.09
		L	-0.10	0.362	0.32	0.12
Residuo seco	C	L	-2270	0.120	-5144	604
		A	-1763	0.267	-4912	1385
	L	C	2270	0.120	-604	5144
		A	507	0.706	-2169	3182
	A	C	1763	0.267	-1385	4912
		L	-507	0.706	-3182	2169
Temperatura	C	L	0.8	0.721	-3.5	5.1
		A	-1.5	0.526	-6.2	3.2
	L	C	-0.8	0.721	-5.1	3.5
		A	-2.3	0.261	-6.3	1.7
	A	C	1.5	0.526	-3.2	6.2
		L	2.3	0.261	-1.7	6.3

\*. La diferencia entre las medias es significativa al nivel de  $p < 0.05$

Del análisis de la varianza de los parámetros físico-químicos y los componentes mayoritarios lo más destacable es la diferencia de las concentraciones medias significativas que presenta el caudal en los tres ríos en estudio ( $p < 0.05$ ). Mientras que

para la conductividad, los cloruros, el residuo seco y la temperatura, no se hallan diferencias significativas en sus niveles medios. Según Tejedor (1999) cuando no presentan diferencias las concentraciones medias, estadísticamente son considerados iguales.

Con este análisis, para los nitritos y nitratos encontramos diferencias significativas para los ríos Cardener-Anoia y Llobregat-Anoia, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ . Mientras que para el Cardener-Llobregat no se han hallado diferencias en sus concentraciones medias. Esto podría ser debido a que los dos últimos ríos presentan mayores caudales que pueden favorecer en su dilución, además presentan menor actividad agrícola. Mientras que en el río Anoia varios municipios vierten sus aguas residuales sin saneamiento y toda su cuenca esta poblada de grandes extensiones de agricultura (dominio de viñedos), provocando altas concentraciones de los nitratos.

El río Cardener presenta valores de oxígeno disuelto estadísticamente superiores a los del Llobregat y Anoia ( $p < 0.05$ ), mientras que entre estos dos últimos ríos no presentan diferencias significativas. Esto puede ser debido a que la cuenca del río Cardener esta menos industrializada y por tanto, sus aguas están menos contaminadas respecto a los ríos Llobregat y Anoia.

Finalmente, en lo que respecta a los parámetros físico-químicos y componentes mayoritarios en aguas. Para el pH se han hallado diferencias significativas entre los ríos Cardener-Llobregat y Cardener-Anoia, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ . Mientras que para el Llobregat y el Anoia no encontramos diferencias, puesto que sus valores son de 7.84 y 7.74, respectivamente.

En la **tabla 3.4** se presenta el análisis de la varianza de las concentraciones medias para los metales pesados analizados en las aguas. En ella se puede observar que para el arsénico, cadmio, cobre, mercurio y el plomo, no se han hallado diferencias significativas entre los tres ríos, puesto que los niveles de significación son superiores a 0.05, en consecuencia los elementos antes indicados son estadísticamente iguales (Tejedor, 1999).

**Tabla 3.4:** Análisis de la varianza de las concentraciones medias de los metales pesados en aguas

Metales	Río (I)	Río (J)	Diferencia de medias (I-J)	Nivel de Significación	Intervalo de confianza al 95%	
					Inferior	Superior
Antimonio	C	L	-1.72	0.176	-4.23	0.79
		A	-4.81*	0.001	-7.56	-2.06
	L	C	1.72	0.176	-0.79	4.23
		A	-3.09*	0.010	-5.43	-0.76
	A	C	4.81*	0.001	2.06	7.56
		L	3.09*	0.010	0.76	5.43
Arsénico	C	L	-8.71	0.200	-22.13	4.71
		A	-6.27	0.397	-20.97	8.43
	L	C	8.71	0.200	-4.71	22.13
		A	2.44	0.698	-10.06	14.93
	A	C	6.27	0.397	-8.43	20.97
		L	-2.44	0.698	-14.93	10.06
Cadmio	C	L	-0.07	0.371	-0.24	0.09
		A	-0.02	0.813	-0.20	0.16
	L	C	0.07	0.371	-0.09	0.24
		A	0.05	0.494	-0.10	0.21
	A	C	0.02	0.813	-0.16	0.20
		L	-0.05	0.494	-0.21	0.10
Cobre	C	L	-8.28	0.292	-23.85	7.30
		A	-3.74	0.663	-20.80	13.32
	L	C	8.28	0.292	-7.30	23.85
		A	4.54	0.534	-9.96	19.04
	A	C	3.74	0.663	-13.32	20.80
		L	-4.54	0.534	-19.04	9.96
Cromo	C	L	-5.30	0.583	-24.50	13.90
		A	-49.44*	0.000	-70.47	-28.41
	L	C	5.30	0.583	-13.90	24.50
		A	-44.14*	0.000	-62.01	-26.26
	A	C	49.44*	0.000	28.41	70.47
		L	44.14*	0.000	26.26	62.01
Mercurio	C	L	-0.03	0.515	-0.10	0.05
		A	-0.05	0.906	-0.09	0.08
	L	C	0.03	0.515	-0.05	0.10
		A	0.02	0.574	-0.05	0.09
	A	C	0.01	0.906	-0.08	0.09
		L	-0.02	0.574	-0.09	0.05
Níquel	C	L	-11.12*	0.010	-19.44	-2.80
		A	-9.63*	0.039	-18.74	-0.52
	L	C	11.12*	0.010	2.80	19.44
		A	1.50	0.701	-6.25	9.24
	A	C	9.63*	0.039	0.52	18.74
		L	-1.50	0.701	-9.24	6.25
Plomo	C	L	-2.86	0.269	-7.98	2.26
		A	-1.46	0.606	-7.07	4.15
	L	C	2.86	0.269	-2.26	7.98
		A	1.40	0.559	-3.37	6.17
	A	C	1.46	0.606	-4.15	7.07
		L	-1.40	0.559	-6.17	3.37
Zinc	C	L	-29.11	0.184	-72.38	14.15
		A	-39.90*	0.047	-87.30	7.49
	L	C	29.11	0.184	-14.15	72.38
		A	-10.79	0.594	-51.07	29.48
	A	C	39.90*	0.047	-7.49	87.30
		L	10.79	0.594	-29.48	51.07

\*. La diferencia entre las medias es significativa al nivel de  $p < 0.05$

El río Anoia presenta contenidos de antimonio y cromo, estadísticamente superiores a los del Cardener y Llobregat ( $p < 0.05$ ), mientras que entre estos dos últimos no se presentan diferencias significativas. Esto podría ser atribuible a que en la cuenca del río Anoia vierten aguas residuales urbanas sin tratamiento alguno, tras su paso por



Igualada las concentraciones de estos dos metales son elevadas, teniendo su posible procedencia en las industrias del curtido de pieles y textiles.

Para el níquel se han hallado diferencias significativas para los ríos Cardener-Llobregat y Cardener-Anoia, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ . Mientras el Llobregat-Anoia según los resultados obtenidos del análisis, no presentan diferencias en sus concentraciones medias. Esto podría ser debido a que el río Cardener presenta concentraciones menores de éste metal respecto al Llobregat y Anoia.

Finalmente, en lo que respecta al análisis de la varianza para el zinc, encontramos diferencias significativas para el río Cardener-Anoia ( $p < 0.05$ ). Mientras que el río Llobregat no presenta diferencias respecto a los dos primeros ríos. Esto posiblemente se debe a que el río Llobregat presenta su desviación estándar superior a su concentración media (**tabla 3.2**).

### 3.2.2 Análisis de correlación

En este trabajo se ha realizado el análisis de correlación (correlación lineal de Pearson) para establecer los grados de asociación existentes entre las variables analizadas en los tres ríos. Los resultados se representan en las **tablas 3.5, 3.6 y 3.7** para el río Cardener, el Llobregat y el Anoia respectivamente.

#### Río Cardener

Del estudio de las matrices de correlación en el río Cardener (**tabla 3.5**), se observa que existen correlaciones significativas entre la mayoría de los metales pesados, los parámetros físico-químicos y los componentes mayoritarios. Los elementos que se correlacionan linealmente son el Sb-As, Sb-Ni, As-Ni, Cu-Pb, Cu-Zn y Ni-Zn ( $r > 0.5$ ), con un nivel de significación de  $p < 0.01$ . Mientras que el Sb-Hg, As-Cd y As-Zn están correlacionados con  $p < 0.05$ . Estas correlaciones entre los metales indican que tienen un origen común y similitud geoquímica (Knudson *et al.*, 1977; Förstner y Wittmann, 1981; Talbot y Chegwidan, 1983; Hamdy y Post, 1985; Vaithiyanathan *et al.*, 1993; Ramanathan *et al.*, 1996; Tsai *et al.*, 1998).

Asimismo del análisis de correlación se desprende la clara independencia lineal del Cr y Hg respecto del resto de metales analizados y también de los parámetros físico-químicos. Para éstas, los coeficientes de correlación “r” son inferiores a 0.5.

**Tabla 3.5:** Matriz de correlación entre los parámetros analizados en aguas en el río Cardener

	pH	CE	NO <sub>2</sub>	Q	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
pH	1.000												
CE	-0.610*	1.000											
NO <sub>2</sub>	-0.521	0.435	1.000										
Q	-0.316	0.555*	0.418	1.000									
Sb	-0.434	0.744**	0.250	0.722**	1.000								
As	-0.669**	0.960**	0.545*	0.676**	0.820**	1.000							
Cd	-0.139	0.499*	0.255	0.702**	0.444	0.507*	1.000						
Cu	-0.196	0.415	0.224	0.024	0.013	0.326	0.053	1.000					
Cr	-0.273	0.207	0.613*	0.269	0.141	0.347	0.269	-0.108	1.000				
Hg	0.384	0.241	-0.311	0.277	0.551*	0.202	0.076	-0.148	-0.358	1.000			
Ni	-0.710**	0.549*	0.542*	0.466	0.634**	0.660**	0.139	0.385	0.290	-0.098	1.000		
Pb	-0.234	0.378	0.097	0.227	-0.023	0.291	0.357	0.659**	-0.240	-0.279	0.143	1.000	
Zn	-0.543*	0.536*	0.694**	0.419	0.401	0.590*	0.252	0.648**	0.333	-0.217	0.836**	0.387	1.000

n = 16; \* P < 0.05; \*\* P < 0.01; CE = conductividad eléctrica; Q = caudal

## Río Llobregat

La matriz de correlación lineal de Pearson para el río Llobregat se representa en la **tabla 3.6**, en ella se observa que entre todos los metales pesados, existe una fuerte dependencia lineal positiva ( $r > 0.5$ ), con un nivel de significación de  $p < 0.01$ , lo que significa que el incremento de uno de los metales también se corresponde con los restantes. Por otro lado, la conductividad y los nitritos están correlacionados con todos los metales en estudio ( $p < 0.01$ ).

**Tabla 3.6:** Matriz de correlación entre los parámetros analizados en aguas en el río Llobregat

	pH	CE	NO <sub>2</sub>	Q	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
pH	1.000												
CE	-0.365*	1.000											
NO <sub>2</sub>	-0.292	0.484**	1.000										
Q	0.136	-0.058	-0.106	1.000									
Sb	-0.465**	0.801**	0.635**	-0.102	1.000								
As	-0.324	0.931**	0.582**	-0.090	0.762**	1.000							
Cd	-0.298	0.817**	0.560**	-0.105	0.685**	0.966**	1.000						
Cu	-0.336	0.937**	0.550**	-0.070	0.759**	0.997**	0.965**	1.000					
Cr	-0.378*	0.777**	0.544**	-0.043	0.703**	0.916**	0.948**	0.920**	1.000				
Hg	0.256	0.788**	0.571**	-0.079	0.668**	0.952**	0.996**	0.950**	0.939**	1.000			
Ni	-0.457**	0.868**	0.506**	-0.056	0.944**	0.770**	0.666**	0.779**	0.673**	0.635**	1.000		
Pb	-0.177	0.730**	0.510**	0.038	0.576**	0.896**	0.936**	0.900**	0.898**	0.933**	0.551**	1.000	
Zn	-0.228	0.764**	0.518**	0.057	0.635**	0.911**	0.942**	0.918**	0.927**	0.938**	0.617**	0.991**	1.000

n = 32; \* P < 0,05; \*\* P < 0.01; CE = conductividad eléctrica; Q = caudal

### Río Anoia

La estructura de la matriz de correlación lineal de Pearson para el río Anoia se representa en la **tabla 3.7**, en la misma puede observarse la poca dependencia entre las variables consideradas. Los metales pesados que se correlacionan fuertemente son el Sb-Cr, Sb-Zn y Pb-Zn, con un nivel de significación de  $p < 0.01$ , mientras que el Sb-Cu, Cu-Cr, Cu-Hg y Cr-Zn están correlacionados con  $p < 0.05$ . Estas correlaciones entre los metales indican que son de origen antropogénico y proceden de una misma fuente de contaminación (Förstner y Wittmann, 1981; Rovira, 1993).

**Tabla 3.7:** Matriz de correlación entre los parámetros analizados en aguas en el río Anoia

	pH	CE	NO <sub>2</sub>	Q	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
pH	1.000												
CE	-0.004	1.000											
NO <sub>2</sub>	-0.441	0.348	1.000										
Q	0.120	0.090	-0.121	1.000									
Sb	-0.348	0.470*	0.717**	0.477*	1.000								
As	0.349	0.508*	-0.058	0.316	0.160	1.000							
Cd	0.291	-0.065	-0.237	0.052	-0.041	-0.075	1.000						
Cu	-0.276	0.319	0.432	0.405	0.469*	0.257	-0.145	1.000					
Cr	-0.333	0.561*	0.578**	0.477*	0.896**	0.245	-0.021	0.539*	1.000				
Hg	-0.394	0.488*	0.480*	0.036	0.351	0.102	-0.248	0.447*	0.412	1.000			
Ni	-0.052	0.297	0.351	0.147	0.283	0.374	-0.440	0.192	0.247	0.250	1.000		
Pb	0.012	0.176	-0.156	0.172	0.178	-0.093	0.415	-0.148	0.127	-0.147	-0.286	1.000	
Zn	-0.202	0.286	0.217	0.241	0.581**	-0.088	0.325	0.045	0.455*	-0.005	-0.280	0.748**	1.000

n = 20; \* P < 0,05; \*\* P < 0.01; CE = conductividad eléctrica; Q = caudal

### 3.2.3 Análisis de componentes principales

#### Río Cardener

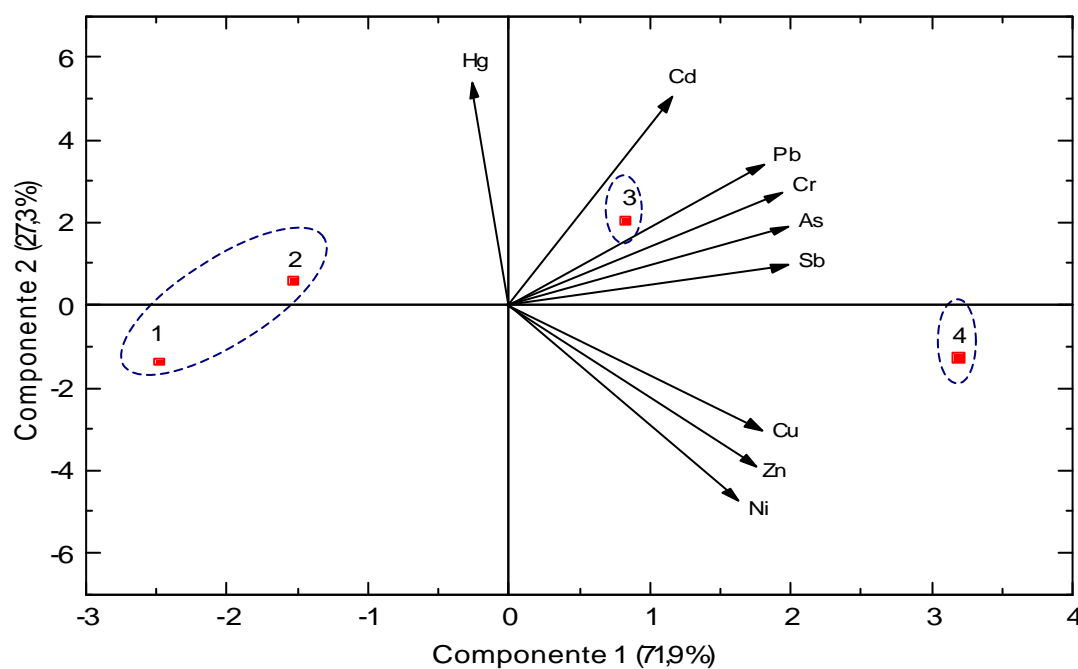
El análisis de componentes principales realizado para el río Cardener (**figura 10**) nos ha permitido una explicación media de una varianza total del 99.2% de las variables a través de dos componentes principales, se han desechado aquellos componentes que explican el 0.8% de varianza. La mayor parte de las varianzas individuales de las variables son explicadas en un porcentaje superior al 90%, lo que sugiere que es correcto la selección de estos dos componentes para el río Cardener (Anderson, 1974; Johnson y Wichern, 1992; Polo, 2000).

Del análisis de componentes principales lo primero que destaca (**figura 10**), son los vectores de los metales: cobre, níquel y zinc, casi coinciden evidenciando, como ya señalaba la estructura de la matriz de correlación (**tabla 3.5**), lo que explica que estos elementos son de origen antropogénico y tienen una fuente de contaminación común. De la misma manera los metales pesados: antimonio, arsénico, cromo y plomo, mientras que el cadmio se correlaciona solamente con el arsénico.

Como se puede observar en la **figura 10**, el primer componente principal está definido por siete metales pesados: plomo, cromo, arsénico, antimonio, cobre, zinc y níquel con similar importancia (las abscisas son parecidas) con una varianza del 71.9%, además son los elementos que presentan elevados factores de carga. Mientras que al segundo componente principal lo definen el mercurio y en menor cuantía el cadmio, con una varianza del 27.3%.

En la **figura 10** también se presenta el mapa de posición de los puntos de muestreo, con el objetivo de estudiar las relaciones que existen entre las diferentes zonas de estudio, con respecto al par de componentes principales CP1-CP2. Este mapa de posición nos permite clasificar las muestras en tres grupos, de cuyo análisis se puede realizar la siguiente interpretación:

- 1º. El constituido por las aguas tomadas en la parte alta del río puntos 1 y 2 (Olius y Aigua d'Ora). Estas aguas son las que presentan los menores contenidos en metales pesados de origen antropogénico.
- 2º. El formado por el punto 3 (Súria) se caracteriza por presentar concentraciones moderadas e intermedias de éste río.
- 3º. Finalmente el punto 4 (Castellgalí) está muestra presenta los niveles más altos en metales pesados de este río.



**Figura 10:** Análisis de componentes principales en las aguas del río Cardener (CP-I 71,9% y CP-II 7,3% de varianza)

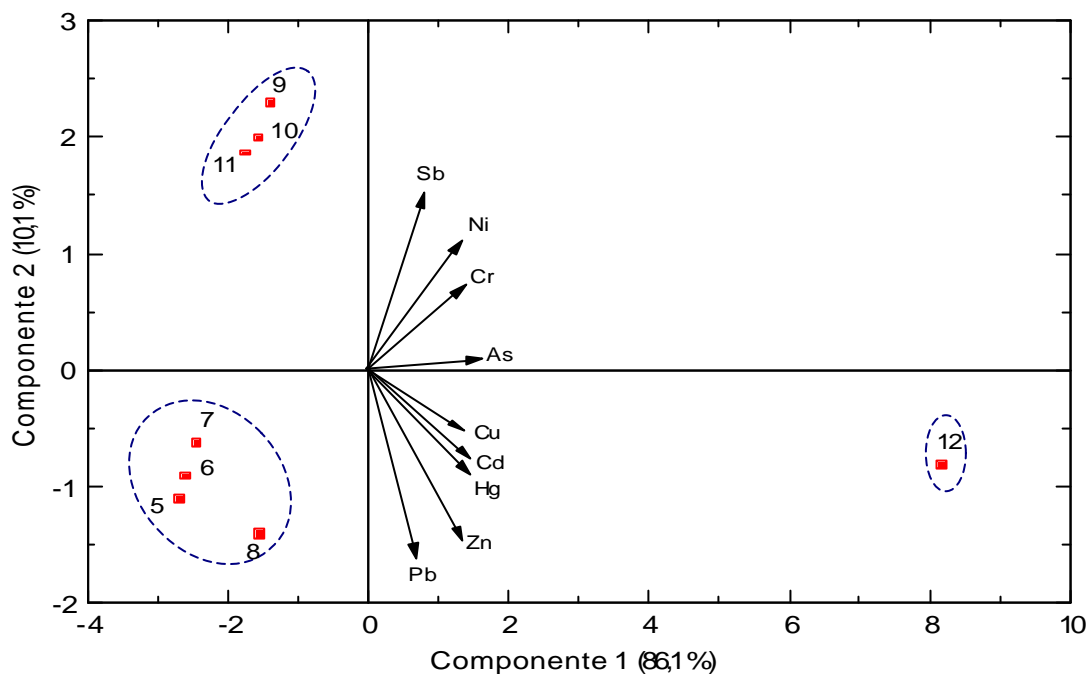
### Río Llobregat

En la **figura 11** se muestran los componentes principales para el río Llobregat, con una explicación total de la varianza de 96,2% a través de dos componentes, y se han desechado aquellos componentes que explican el 3,8%.

El primer componente principal está definido por siete metales pesados: arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio plomo y zinc, puesto que las abscisas son parecidas (**figura 11**) y con una varianza de 86.1%. En la matriz de correlaciones (**tabla 3.6**) se observa estos metales están significativamente correlacionados ( $p < 0.01$ ). El segundo componente principal lo definen el antimonio y el níquel, ya que presentan factores de carga más altos con respecto al primer componente y una varianza de 10.1%.

Asimismo en la **figura 11** se muestra el mapa de posición de los puntos de muestreo, con respecto a los dos componentes principales. Como puede observarse estos puntos se clasifican en tres grupos de la siguiente manera:

- 1°. Esta constituido por los puntos 5, 6, 7 y 8 (Guardiola de Berguedà, Balsareny, Pont de Vilomara y Castellbell i el Vilar) que se caracterizan por presentar contenidos metálicos bajos y similares. Estos puntos están situados en el curso alto y medio del río, con menor grado de influencias antropogénicas en especial de origen industrial.
- 2°. Este grupo esta formado por los puntos de muestreo 9, 10 y 11 (Martorell-L, Sant Andreu de la Barca y Molins de Rei) caracterizados por elevadas concentraciones de cromo, níquel y zinc. Los mismos están situados después de la confluencia del río Anoia entrando al área metropolitana del Baix Llobregat.
- 3°. Finalmente, el grupo constituido por el punto 12 (Sant Joan Despí) situado después de la Sociedad General de Aguas de Barcelona, colector de salmueras y la riera Rubí, caracterizado por las concentraciones más altas de todos los metales pesados en estudio.



**Figura 11:** Análisis de componentes principales en aguas del río Llobregat (CP-I 86.1% y CP-II 10.1% de varianza)

### Río Anoia

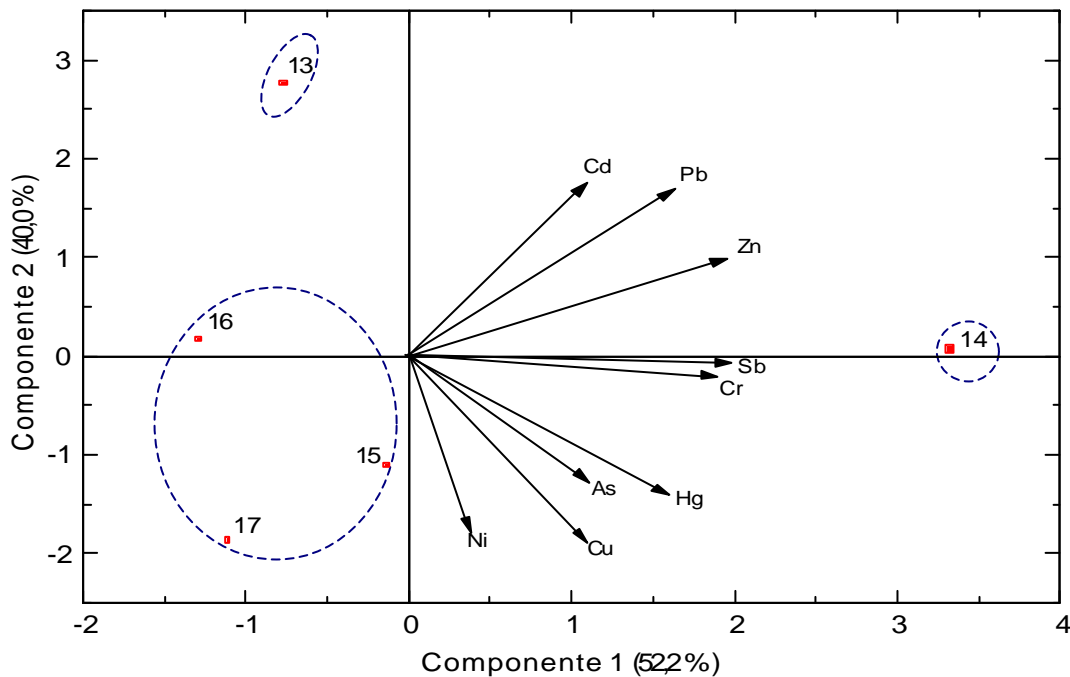
En la **figura 12** se recoge el análisis de componentes principales correspondiente al río Anoia, el cual nos permite una explicación total de varianza del 92.2% a través de dos componentes. Asimismo cabe indicar, se ha desechado aquellos componentes que explican un porcentaje de 7.8% de varianza.

Los metales que definen el primer componente principal son: antimonio, cobre, cromo, mercurio y níquel, puesto que son los que presentan elevados factores de carga, con un varianza de 52.2%. Mientras que el segundo componente principal está formado por el arsénico, cadmio, plomo y zinc, con una varianza del 40.0%.

En la misma figura se representa el estudio de las relaciones existentes entre los puntos de muestreo, donde se aprecia el mapa de posición de las observaciones, con respecto a

los dos componentes principales. Con este análisis los puntos de muestreo en el río Anoia se pueden clasificar en tres grupos:

- 1º. Este grupo está formado por el punto 13 (Jorba), que está situado en la parte alta del río caracterizado por concentraciones ligeramente elevadas, a pesar de ser un punto de referencia. No obstante, es la zona de menor contenido metálico, respecto al resto de los puntos de muestreo.
- 2º. El segundo está definido por el punto 14 (Vilanova del Camí) que es la zona de estudio más contaminada de este sistema acuático, especialmente por los metales pesados antimonio, cromo y zinc.
- 3º. Finalmente, el último grupo engloba a los puntos de muestreo 15, 16 y 17 (Capellades, Sant Sadurní d'Anoia y Martorell-A) caracterizados por concentraciones relativamente moderadas y semejantes entre sí. A pesar de que estos puntos se encuentran situados en el curso medio y bajo del río.



**Figura 12:** Análisis de componentes principales en las aguas del río Anoia (CP-I 52.2% y CP-II 40.0% de varianza)



Del análisis factorial de los componentes principales, cabe destacar que en los tres ríos en estudio, se han hallado dos componentes principales. Asimismo en los tres casos con una explicación total de las varianzas superiores al 90%, que recomiendan diversos autores para definir como componentes principales para su respectivo análisis estadístico (Anderson, 1974; Johnson y Wichern, 1992; Polo, 2000).

#### **3.2.4 El efecto colector**

El último punto de muestreo correspondiente al río Llobregat, situado en Sant Joan Despí (punto 12), presenta una particularidad especial que merece comentar. Esta zona, que corresponde prácticamente a la desembocadura del río Llobregat, antes de desembocar en el mar Mediterráneo, es sin duda la más contaminada.

De forma secuencial en el último tramo hacia el mar encontramos primero las rejillas de captación del agua del río para su potabilización por Aguas de Barcelona. A continuación por el margen derecho vierte el colector de salmueras procedente de las minas de sales potásicas de Cardona-Súria en el río Cardener y Balsareny-Sallent en el Llobregat, junto a otro colector proveniente de la empresa Solvay de Martorell. Por el margen izquierdo se vierten las aguas de lavado del tratamiento físico-químico de la planta potabilizadora y el colector de la riera de Rubí procedente de Terrassa y Rubí.

A fin de disponer de valores de los vertidos de este tramo final del río Llobregat, representativos de la aportación de carga contaminante al mar Mediterráneo, se han tomado muestras periódicamente en un punto situado aguas abajo de la planta potabilizadora, del colector de salmueras y de la riera de Rubí. Por tanto, la carga contaminante de esta zona muestra la influencia de la salinidad de las aguas saturadas de sal procedentes de la minería y el aporte de metales pesados y otros contaminantes de las minas situadas en la parte alta del Llobregat y de las actividades industriales de la zona de Terrassa-Rubí densamente poblada.

De esta forma se comprueba que la conductividad, y por tanto el contenido salino, aumenta de forma considerable. En Molins de Rei (punto 11) la conductividad media está en torno a 1600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Mientras que en el último punto (Sant Joan Despí) se eleva

a 19000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . De ello se desprende la importancia que tiene el impacto del colector en la calidad del agua que posteriormente se vierte en el mar Mediterráneo.

Por otro lado, las concentraciones de metales pesados también están fuertemente influenciadas por estos vertidos. Para comprobar el contenido metálico que contienen las aguas del colector de salmueras y la riera de Rubí se han tomado muestras, antes que se mezcle con el agua del río y se han analizado los metales pesados que se estudian en este trabajo, cuyas concentraciones se reflejan en la **tabla 3.8**. En ella como puede observarse que las concentraciones son muy elevadas, especialmente en el colector de salmueras y que repercuten directamente en la calidad de agua del río Llobregat y posterior vertido al mar Mediterráneo.

Es importante resaltar que la concentración de arsénico hallada en la muestra del colector de Salmueras puede tener alguna variación debido a las interferencias que presenta con el CI comentado en el apartado 3.1.2.11.

**Tabla 3.8:** Concentración de metales pesados en el colector de Rubí y Salmueras ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )

<b>Metales</b>	<b>Colector de riera de Rubí</b>	<b>Colector de salmueras</b>
Antimonio	25.3	41.9
Arsénico	10.7	388.6
Cadmio	0.01	2.82
Cobre	11.0	2090.0
Cromo	36.5	49.8
Mercurio	0.75	15.0
Níquel	17.2	907.4
Plomo	2.5	893.7
Zinc	126.0	7000.0

### 3.2.5 Parámetros físico-químicos y componentes mayoritarios en aguas

En todas las figuras del presente trabajo en cada uno de los puntos de muestreo los números uno, dos, tres y cuatro representan a la primera campaña (primavera), segunda campaña (verano), tercera campaña (otoño) y cuarta campaña (invierno).

### 3.2.5.1 Caudal

El caudal de un río depende de la época de muestreo elegida, de las derivaciones del agua a través de canales, el retorno del agua desaprovechada y también de la climatología. Asimismo, el caudal es función del número de rieras que recibe por sus márgenes izquierdo y derecho en el transcurso del río (Catalán L. *et al.*, 1971). La importancia que tiene la medición del caudal se debe a que influye en la dilución de los contaminantes, y condiciona la calidad del agua de los ríos (Repetto y Mato, 1999). En este trabajo, tiene especial interés al tratarse de una cuenca altamente aprovechada. Estas aguas abastecen parte del área metropolitana de Barcelona, con aproximadamente 3 millones de habitantes (Valero, 1996).

Los datos de las lluvias registradas durante el período de estudio, obtenidos a través de la Estación Meteorológica de la Universitaria Politècnica de Catalunya en Manresa, indican que las pluviometrias máximas se han producido en Septiembre y Octubre de 1999, que coinciden con los máximos caudales medidos en la tercera campaña (otoño).

Por otro lado, es de destacar que parte de la cuenca del Llobregat (ríos Cardener, Llobregat y Anoia), pertenecen al clima mediterráneo caracterizado por veranos secos y máximas pluviométricas en otoño y primavera (Prat *et al.*, 1996; Munné y Prat, 1999). En este tipo de clima se puede esperar importantes incrementos de caudal en las estaciones de otoño y primavera, según la capacidad de retención del suelo y de los ecosistemas forestales, que repercuten directamente sobre el caudal del río (Prat *et al.*, 1996; Munné y Prat, 1999).

#### Río Cardener

El caudal en el río Cardener (**tabla 3.9**) presenta variaciones importantes de una campaña a otra. En la segunda campaña (verano) se produce un descenso de un 45% respecto al primer muestreo (primavera), mientras en la tercera campaña (otoño) vuelve a incrementarse ligeramente, posiblemente por las lluvias registradas en esta época, siendo máximos los caudales en este periodo del año. Sin embargo, el menor caudal lo presentó la última campaña (invierno) debido a la fuerte sequía de éste año. Los

caudales medidos en este trabajo, han sido contrastados con los obtenidos por la Sociedad General de Aguas de Barcelona (SGAB), que efectúan un seguimiento mensual desde hace cuarenta años. El caudal medio en el río Cardener es de 2390 l/s y oscila entre 1700–3100 l/s, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ .

### Río Llobregat

En el río Llobregat (**tabla 3.9**), las fluctuaciones del caudal presentan el mismo comportamiento que en el Cardener, respecto al aumento y disminución en cada una de las campañas; aunque, los caudales de los dos ríos son completamente distintos. Entre Guardiola de Berguedà y Balsareny el caudal sufre un aumento importante, pasa de 1500 a 6500 l/s, debido a la regulación que ejerce el embalse de la Baells. Los caudales medidos en la primera campaña (primavera) se han comparado con resultados de otros estudios realizados en la misma época del año en 1994 y 1995 por Prat *et al.*, (1996) y se han hallado niveles similares evidenciando que este parámetro no sufre grandes variaciones en el tiempo. El caudal medio es de 5800 l/s y oscila entre 4750-6850 l/s, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ .

### Río Anoia

Los caudales en el río Anoia se recogen en la **tabla 3.9**. Éstos son inferiores, respecto a los de los ríos Cardener y Llobregat. Esta cuenca sufre una severa explotación de sus aguas. En Igualada se deriva a industrias del curtido de pieles y textiles un caudal de 80 l/s. Esta disminución del caudal del río condiciona un comportamiento diferencial en la capacidad de autodepuración, y tiene consecuencias en la calidad del agua que queda reflejada en los parámetros analizados en este estudio. Los caudales medidos en este estudio son semejantes a otros estudios realizados en 1994 por Prat *et al.*, (1996) y en 1995 por Munné y Prat (1997,1999). El caudal medio en el río Anoia es de 440 l/s y fluctúa entre 290–580 l/s, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ .

Con el estudio del análisis de la varianza del caudal, se han hallado diferencias significativas entre los tres ríos ( $p < 0.01$ ). La secuencia que siguen de acuerdo a sus caudales es: Llobregat>Cardener>Anoia.

### 3.2.5.2 pH

El pH es un parámetro importante en el agua. Un agua con pH menor que 6 es fuertemente corrosiva para los metales (Catalán L. *et al.*, 1971; Marín, 1996; Catalán, 1997), también puede provocar reacciones de disolución de las sales presentes en las rocas (Mohnen, 1988; Marín, 1995). El valor del pH en las aguas superficiales viene influenciado por causas naturales como el ácido carbónico disuelto, y el sustrato litogénico por donde atraviesan. En lo que respecta a la polución antropogénica, el pH del agua varía debido a vertidos de determinadas industrias (Catalán L. *et al.*, 1971; Repetto y Mato, 1999). Según la legislación (BOE 298, 1994) los límites permisibles se sitúan en el rango de 5.5–9.0.

#### Río Cardener

Los valores de pH en el río Cardener se presentan en la **tabla 3.9**. Éstos se sitúan en la zona alcalina y oscilan entre 7.95-8.24 ( $p < 0.05$ ). Olius y Aigua d'Orca presentan una ligera alcalinidad debida a que atraviesan rocas calcáreas y ausencia de vertidos de carácter industrial (Catalán L. *et al.*, 1971; Casas, 1989). Sin embargo, en Súrria y Castellgalí el pH desciende ligeramente, probablemente por los vertidos industriales y urbanos y también cambia la composición del terreno a rocas de tipo granítico. Los resultados hallados en este trabajo han sido contrastados con estudios realizados en 1987 por Casas (1989) y en 1995 por Prat *et al.*, (1996). En estos trabajos los valores medios de este parámetro fluctuaban entre 8.0-8.5. Según otros estudios realizados por Marín (1996) en varios ríos de España el valor de pH en aguas superficiales se encuentra en el intervalo de 6.0-8.5. Los cuales son coherentes con los obtenidos en el río Cardener, donde el pH medio es de 8.09.

#### Río Llobregat

En el río Llobregat el pH también se sitúa en la zona alcalina a lo largo de todo el río (**tabla 3.9**), excepto en Sant Andreu de la Barca (punto 10) en la última campaña (invierno) donde se halla un pH ligeramente ácido de 6.77. Valores bajos de pH podrían indicar la presencia de compuestos oxidantes de componentes metálicos, lo que podría

provocar la liberación de metales pesados desde los sedimentos y la materia en suspensión. En cuencas fluviales la disminución del valor de pH generalmente se presenta en zonas con niveles altas de contaminación (Galvez-Cloutier y Dubé, 1998). Los valores de pH, se han relacionado con el porcentaje de los carbonatos hallados en los sedimentos, donde existe una fuerte correlación ( $r=0.511$ ,  $p<0.01$ ) lo que evidencia el pH también depende del tipo de terreno, aparte de la contaminación antropogénica. Los valores medidos de pH se encuentran en el intervalo permisible según la legislación (5.5-9.0). El valor medio es de 7.84 y oscila entre 7.69-7.98, con un nivel de significación de  $p<0.05$ .

### Río Anoia

Los valores de pH en el río Anoia quedan reflejados en la **tabla 3.9**, al igual que en los ríos Cardener y Llobregat se sitúan en la zona alcalina en todos los puntos de muestreo. Excepto en la última campaña (invierno) en Capellades y Martorell-A en los que se hallan valores de 6.91 y 6.67 respectivamente. Sin embargo, se encuentran dentro de los límites establecidos (5.5-9.0). El valor medio de pH es de 7.74 y fluctúa entre 7.53-7.94, con un nivel de significación de  $p<0.05$ .

**Tabla 3.9:** Evolución espacial y temporal del caudal, pH y temperatura medidos “*in situ*” en aguas

Puntos de Muestreo	Caudal (l/s)					pH					T (°C)				
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	$\bar{X}$	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	$\bar{X}$	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	$\bar{X}$
<b>Río Cardener</b>															
1. Olius	1180	760	1160	670	943	8.22	8.12	8.15	8.30	8.20	18.8	22.6	7.5	7.8	14.2
2. Aigua d'Ora	2500	2000	3000	1900	2350	8.54	7.97	8.30	8.50	8.33	15.5	21.7	8.8	10.0	14.0
3. Súria	4400	1900	4600	1850	3188	8.34	7.87	7.94	8.00	8.04	20.3	23.0	10.2	10.6	16.0
4. Castellgalí	4000	2000	4500	1800	3075	7.50	7.94	7.80	7.95	7.80	21.0	30.0	8.0	11.2	17.6
<b>Río Llobregat</b>															
5. Guardiola de Berguedà	5000	1000	2200	1300	2375	8.16	8.00	8.10	7.95	8.05	15.0	15.0	6.6	6.7	10.8
6. Balsareny	7000	5100	9000	4800	6475	8.07	7.95	8.13	7.10	7.81	16.7	17.0	8.2	7.2	12.3
7. Pont de Vilomara	8700	5000	10000	4700	7100	8.48	7.79	7.10	8.19	7.89	22.6	2.7	5.6	10.0	10.2
8. Castellbell i el Vilar	9800	5300	12000	6000	8275	8.24	7.75	8.30	8.08	8.09	23.0	22.6	5.5	9.5	15.2
9. Martorell-L	6500	5000	9000	4500	6250	7.80	7.68	7.86	7.75	7.77	22.8	23.5	8.0	12.0	16.6
10. St. Andreu de la Barca	4200	3800	11200	3600	5700	7.95	8.08	7.83	6.77	7.66	23.0	26.0	9.5	9.5	17.0
11. Molins de Rei	3800	2100	10000	2000	4475	8.20	8.23	7.97	7.76	8.04	22.6	23.9	8.2	9.2	16.0
12. Sant Joan Despí	6000	4100	9000	3500	5650	7.30	7.27	7.76	7.20	7.38	21.0	23.8	8.2	10.0	15.8
<b>Río Anoia</b>															
13. Jorba	120	30	200	100	113	7.93	7.60	7.94	7.85	7.83	20.8	22.7	8.0	10.2	15.4
14. Vilanova del Camí	800	250	1300	220	643	7.83	7.82	7.76	7.14	7.64	21.4	23.5	11.0	9.2	16.3
15. Capellades	600	350	600	300	463	7.70	7.55	7.70	6.91	7.47	22.4	21.7	10.7	9.2	16.0
16. Sant Sadurní d'Anoia	520	250	650	280	425	8.47	8.14	7.88	7.57	8.02	23.5	27.9	11.5	12.2	18.8
17. Martorell-A	640	280	800	450	543	8.40	8.10	7.76	6.67	7.73	25.3	26.3	9.3	11.9	18.2

De los resultados obtenidos con el análisis de la varianza, se puede afirmar que el río Cardener tiene un pH significativamente superior al del Llobregat y éste al del Anoia ( $p < 0.05$ ). Esto podría ser debido a que la cuenca del río Cardener está menos industrializada. Mientras los valores de pH más ácidos presenta el río Anoia, los mismos podrían estar influenciados por el bajo caudal que se mide en este río.

### 3.2.5.3 Temperatura

La temperatura del agua en cuencas fluviales es en función de la época del año, el caudal, la situación de la zona de muestreo, la hora del día de su determinación y la profundidad del medio (Crisp, 1977; Mackie *et al.*, 1983; Cowx *et al.*, 1987; Webb y Walling, 1988a, 1988b; Metcalf y Eddy, 1998). El valor máximo permisible para este parámetro según la legislación es de 25°C.

Las temperaturas para los ríos Cardener, Llobregat y Anoia se representan en la **tabla 3.9**. En ella se observan variaciones importantes de una campaña a otra. Elevadas temperaturas se presentan en la segunda campaña (verano), estas son debidas a que la temperatura ambiente es mayor y los caudales son mínimos en el río en esta época del año. Sin embargo, en la tercera campaña (otoño) las temperaturas descienden ligeramente. En la última campaña (invierno) las temperaturas no varían mucho de las obtenidas en otoño. Las temperaturas oscilan entre 11.7-19.2°C, 12.2-17.2°C y 13.6–20.2°C para el río Cardener, río Llobregat y el río Anoia respectivamente, con un nivel de significación de  $p < 0.05$ .

Con el análisis de la varianza para las temperaturas medias, no se hallan diferencias significativas (**tabla 3.3**). Sin embargo, según los resultados obtenidos el río Anoia presenta temperaturas ligeramente superiores a los ríos Cardener y Llobregat, esto probablemente se debe al menor caudal que aparece en el primero de estos tres ríos.

### 3.2.5.4 Conductividad

La conductividad en un agua natural superficial depende principalmente del tipo de terreno que atraviesa. Así en terrenos fundamentalmente calizos suele ser superior a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mientras que en terrenos graníticos generalmente es menor a 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Strada, 1983; Marín, 1995; Tebbutt, 1999). No obstante, los efluentes procedentes de industrias y áreas urbanas incrementan notablemente este parámetro.

La cuenca del Llobregat es la única que recibe de forma directa aguas saturadas de sal procedentes de las minas potásicas de Súria, Cardona, Balsareny y Sallent, dando como resultado que la concentración de los cloruros, residuo seco y conductividad presentan valores muy elevados. A fin de solucionar en parte la elevada conductividad, se construyó un colector de salmueras a finales de los años ochenta, que tiene una longitud de 124 Km y un aporte de 150 l/s. Este colector, en el río Cardener, va de Cardona a Castellgalí, y en el Llobregat desde Balsareny hasta Castellgalí. En esta última zona los dos ramales se unen en uno solo hasta desembocar en el municipio de Sant Joan Despí, en el río Llobregat, próximo al mar Mediterráneo.

### Río Cardener

En la **figura 13** se recogen los valores de conductividad para el río Cardener. Se observa que en los dos primeros puntos de muestreo (Olius y Aigua d'Ora) la conductividad es baja, en torno a 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A partir de Súria la conductividad aumenta sensiblemente debido a la influencia de las minas potásicas de Cardona-Súria (Prat *et al.*, 1996). Los valores máximos aparecen en Castellgalí (1390  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) probablemente se deben al incremento de efluentes que el río recibe de las industrias de la ciudad de Manresa, Sant Joan de Vilatorrada y la riera de Rajadell que conduce aguas residuales sin saneamiento. En Súria y Castellgalí las conductividades superan ampliamente los valores de referencia (1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), en este estudio se han hallado valores de hasta 1750  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La conductividad media es de 871  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y oscila entre 586-1156  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , con un nivel de significación de  $p < 0.05$ .



## Río Llobregat

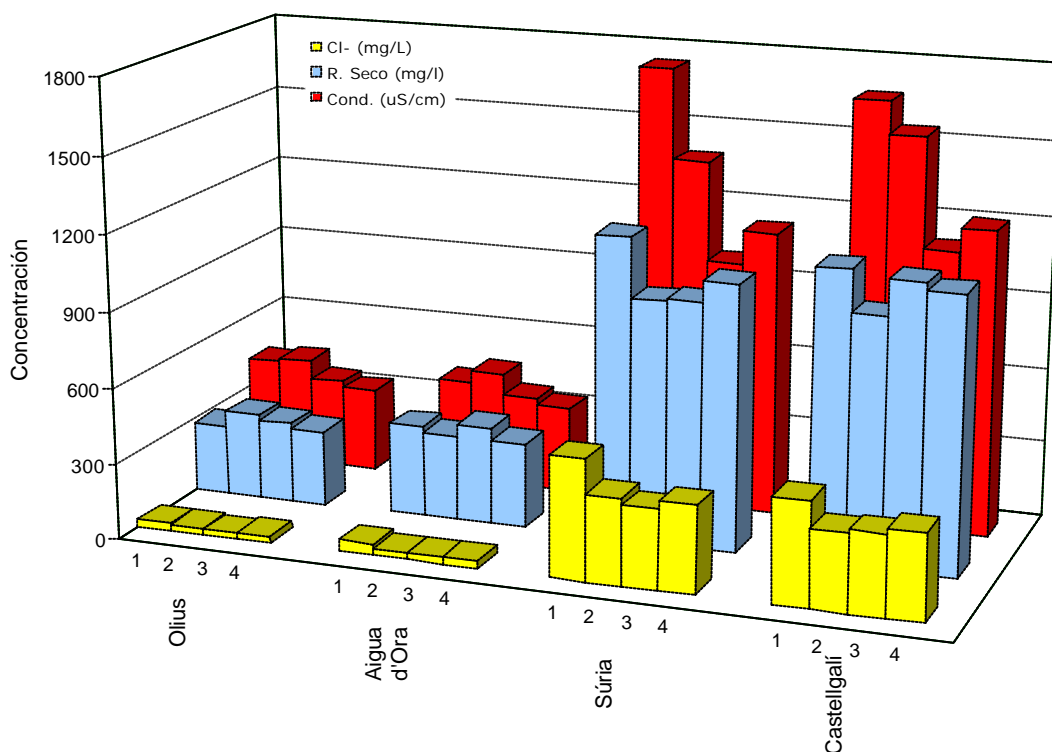
La conductividad en el río Llobregat se muestra en la **figura 14**, en ella puede observarse que en los puntos situados en la cabecera del río (Guardiola de Berguedà y Balsareny) se hallan valores de 330 y 520  $\mu\text{S/cm}$  respectivamente, inferiores a los límites de referencia (1000  $\mu\text{S/cm}$ ). Sin embargo, la conductividad en Pont de Vilomara experimenta un aumento importante duplicando el valor hallado en Balsareny, motivado sin duda por los vertidos parciales de las explotaciones mineras de Sallent-Balsareny. Asimismo en este tramo, por su margen izquierdo, recibe la riera Gabarresa que conduce aguas residuales sin saneamiento de Prats de Lluçanés y Avinyó de 2790 y 2003 habitantes, respectivamente. Después de la confluencia del río Anoia se vuelve a presentar un ligero incremento de la conductividad que se va produciendo constantemente hasta su desembocadura (**figura 14**), probablemente debido a la variada naturaleza de efluentes que el río recibe. En general, la calidad de los vertidos procedentes de áreas urbanas e industrias dependen del tipo de sistema de depuración empleado, ya sea el de fangos activados o de lagunaje (Arambarri *et al.*, 1996; Loeches *et al.*, 1997). Cabe destacar que en Sant Joan Despí (punto 12) en la primera y segunda campaña (primavera y verano) los valores de la conductividad son muy elevados (31000 y 39500  $\mu\text{S/cm}$ ). Cabe recordar que este punto está situado a unos 200 m aguas abajo de la desembocadura del colector de Salmueras y la riera de Rubí. Asimismo cabe destacar que los valores de la conductividad desde Pont de Vilomara, superan ampliamente los valores de referencia (1000  $\mu\text{S/cm}$ ). La conductividad media en el río Llobregat es de 3420  $\mu\text{S/cm}$  y oscila entre 369-6472  $\mu\text{S/cm}$ , con un nivel de significación de  $p < 0.05$ .

## Río Anoia

En la **figura 15** se representan las conductividades en el río Anoia, en ella se observa ya desde el primer punto de muestreo, (Jorba) que presentan valores altos. El río Anoia en su cabecera, atraviesa una zona de rocas calcáreas y yesos (apartado 2.2.3). Los yesos se han formado por la precipitación y sedimentación de sales marinas en el oligoceno al evaporarse las lagunas de aguas de mar que cubrían esta zona (Gallart, 1991; Munné y Prat, 1999). Como resultado la conductividad es elevada debido a la disolución de sales

minerales del terreno lavado por la corriente del agua superficial que comporta un alto grado de mineralización (Gallart, 1991; Bencini *et al.*, 1993; Agueda, 1997; Garrido *et al.*, 2000). A partir de Vilanova del Camí (punto 14) los valores de conductividad disminuyen ligeramente posiblemente debido al efecto de dilución que producen las rieras que van desembocando en su curso. Es de destacar que en todo el río las conductividades superan ampliamente a los valores máximos admisibles (1000  $\mu$ S/cm) y que como consecuencia, no se cumplen los criterios de calidad para este parámetro. La conductividad media en el río Anoia es de 2753  $\mu$ S/cm que oscila entre 2488-3017  $\mu$ S/cm ( $p < 0.05$ ).

De los valores obtenidos con el análisis de la varianza, no se han hallado diferencias significativas entre los tres ríos que aquí se estudian. No obstante, el río que refleja mayor conductividad media es el Llobregat de 3420  $\mu$ S/cm.



**Figura 13:** Evolución espacial y temporal de cloruros, residuo seco y conductividad en el río Cardener