

3.2.5.10 Materia en suspensión en aguas

Para el caso de la materia en suspensión, se ha llevado a cabo un muestreo en los últimos puntos de cada río estudiado. En el río Cardener en Castellgalí (punto 4), en el Llobregat en Sant Joan Despí (punto 12) y en el Anoia en Martorell-A (punto 17). Se justifica esta elección para llevar a cabo posteriormente una evaluación de los aportes anuales de metales pesados de los ríos Cardener y Anoia a su receptor principal el río Llobregat y el aporte total de éste al mar Mediterráneo. El valor promedio de los resultados obtenidos se representan en la **tabla 3.10**, en los puntos antes indicados.

Asimismo en el capítulo 4 dedicado a los sedimentos se efectúa un estudio del contenido de metales pesados en la materia en suspensión. Como puede observarse (**tabla 3.10**) las concentraciones halladas de materia en suspensión en las aguas son elevadas, superando ampliamente los límites establecidos por la legislación (25 mg/l). En el río Cardener y Anoia los valores sobrepasan en un 100% a los valores de referencia, mientras en el Llobregat son superiores en un 400%.

Tabla 3.10: Materia en suspensión en aguas en los tres ríos (mg/l)

R í o	C o n c e n t r a c i ó n
Cardener (Castellgalí)	52.0
Llobregat (Sant Joan Despí)	100.0
Anoia (Martorell-A)	45.0

Estos valores elevados se justifican debido a que los últimos puntos de muestreo recogen toda la carga contaminante de su cuenca, en el caso del río Llobregat puede ser también debido al efecto colector (apartado 3.2.4). En el Anoia a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales sin saneamiento de las poblaciones de Capellades, Gélida, La Pobla de Claramunt, La torre de Claramunt, entre otras, y en el Cardener posiblemente debido a la riera de Rajadell que conduce aguas residuales urbanas sin depurar de los núcleos urbanos que se sitúan en su cuenca. A partir de estos valores, se han evaluado los aportes anuales de la materia en suspensión de los ríos Cardener y Anoia a su receptor principal el río Llobregat y de éste al mar Mediterráneo, teniendo en cuenta el caudal de cada uno de ellos, estos valores quedan reflejados en la **tabla 3.11**,

como puede observarse las contribuciones son importantes, especialmente la del río Llobregat.

Tabla 3.11: Aporte de MES del río Cardener y Anoia al Llobregat y éste al mar Mediterráneo

Aportación	Concentración (Ton/año)
Cardener/Llobregat	5042.0
Anoia/Llobregat	770.0
Llobregat/Mar Mediterráneo	17800.0

3.2.6 Metales pesados en aguas

Los metales pesados analizados en las aguas presentan unas características comunes. En general, aparecen en concentraciones bajas y éstas varían mucho a lo largo del río. Esta variabilidad también ha sido puesta de manifiesto en anteriores estudios realizados por Casas (1989). La concentración de los metales en las aguas viene dada por la distinta naturaleza de efluentes, y por movilizaciones de estos metales pesados desde los sedimentos que pueden tener lugar bajo ciertas condiciones como son variaciones del pH, del potencial redox y del contenido de la materia orgánica (Förstner y Salomons, 1980; Houba *et al.*, 1983; Salomons y Förstner, 1984; Wiener *et al.*, 1984; Carignan *et al.*, 1985; Calmano *et al.*, 1988b; Förstner, 1989; Modack *et al.*, 1992; Facetti *et al.*, 1998).

La gran mineralización de la cuenca del río Llobregat es consecuencia de las características geoquímicas de las formaciones geológicas del Prepirineo. Las aguas naturales disuelven parte de las rocas y minerales con los que entran en contacto. Por lo tanto, la composición química del agua en los ríos está directamente relacionada con la naturaleza de los terrenos que atraviesan (Stephen, 1982; Hughes y Omermik, 1983; Moore y Mamoorthy, 1984; Casas, 1989; Marín, 1995; Salomons y Förstner, 1995). Por otro lado, el agua recibe la influencia de las formaciones salinas de las áreas mineras de Cardona-Súria en el río Cardener y Balsareny-Sallent en el río Llobregat y de los núcleos urbanos sin depurar así como de las actividades industriales, especialmente en la parte final de la cuenca.

El ión metálico una vez incorporado en el sistema acuático se puede encontrar libre o formando complejos, ya sea con ligandos inorgánicos como Cl⁻, OH⁻, CN⁻, etc., como orgánicos EDTA, ácidos cítrico, oxálico, húmicos, fúlvicos, etc. Asimismo el ión metálico puede incorporarse en la fase sólida (sedimentos y materia en suspensión), bien sea por precipitación, fundamentalmente como hidróxido, óxido o carbonato, o bien a través de procesos de adsorción en la superficie de los minerales arcillosos (Buffle *et al.*, 1984; Buffle, 1988; Perdue, 1988; Förstner y Salomons, 1980; Salomons y Förstner 1984; Doménech, 1995; Navarro *et al.*, 1998; Ouboter *et al.*, 1998). Por tanto, las concentraciones de los metales pesados independientemente de la época del año y la zona de muestreo, también están afectadas por los mecanismos antes indicados. Las concentraciones medias de los nueve metales pesados en estudio de las cuatro campañas realizadas en aguas en los tres ríos se representan en la **tabla 3.12**.

Tabla 3.12: Concentraciones medias de las cuatro campañas de los metales pesados en aguas (? g/l)

Puntos de muestreo	Sb	As	Cd*	Cu	Cr	Hg*	Ni	Pb	Zn
Río Cardener									
1. Olius	0.2	0.7	16	0.9	0.5	21	1.1	0.6	9.4
2. Aigua d'Ora	0.3	1.5	28	0.9	2.2	34	0.8	0.7	9.4
3. Súria	0.5	3.4	47	1.8	4.3	38	1.3	0.9	11.4
4. Castellgalí	0.6	4.0	32	8.0	5.3	20	4.0	1.0	26.6
Río Llobregat									
5. Guardiola de Berguedà	0.2	0.4	20	0.8	0.7	19	0.5	0.7	6.6
6. Balsareny	0.3	1.4	21	1.1	2.3	13	1.9	0.9	11.3
7. Pont de Vilomara	0.8	3.1	19	1.9	4.5	19	2.0	0.5	14.1
8. Castellbell i el Vilar	0.9	3.6	30	3.6	4.7	26	2.8	6.2	65.5
9. Martorell-L	2.9	5.6	30	3.5	9.1	19	13.8	1.6	28.2
10. Sant Andreu de la Barca	2.6	6.3	31	3.5	6.8	19	14.7	1.8	24.4
11. Molins de Rei	2.3	6.8	29	2.7	6.8	21	11.6	0.7	20.4
12. Sant Joan Despí	6.9	63.7	659	72.2	31.3	292	55.9	16.9	176.1
Río Anoia									
13. Jorba	0.6	8.5	65	3.5	5.7	15	3.2	4.1	67.1
14. Vilanova del Camí	15.2	9.5	70	10.2	143.5	44	12.5	3.6	73.7
15. Capellades	5.7	6.7	27	6.5	61.3	77	13.9	1.6	50.5
16. Sant Sadurní d'Anoia	2.4	8.6	65	4.3	30.4	15	10.6	1.0	42.3
17. Martorell-A	2.2	9.4	34	8.6	21.4	15	16.8	1.0	36.9

*. Unidades en ng/l

3.2.6.1 Cadmio

Las concentraciones del cadmio en el río Cardener y Llobregat presentan variaciones sensibles de una campaña a otra (**tabla 3.13**). Los niveles más bajos de cadmio se dan en el segundo muestreo (verano), a pesar que en ésta campaña el caudal de los ríos

descendió aproximadamente un 45% respecto al anterior (primavera). Esta disminución del cadmio en las aguas de ambos ríos podría ser debida a la menor actividad industrial que se realiza en éste periodo del año.

Río Cardener

En el río Cardener los contenidos mínimos de cadmio se observan en Olius (16 ng/l) y los máximos en Súría (47 ng/l). Las relativamente elevadas concentraciones de este último punto podrían ser debidas a la influencia de las minas de Cardona-Súría y algunas industrias de textiles y mecánicas que vierten sus aguas residuales en una zona anterior a la que está localizado este punto de muestreo. Otra posible causa del aumento de la concentración de cadmio en ésta zona, podría ser los vertidos de las aguas residuales de un matadero situado en Súría y de la agricultura del uso de fertilizantes fosfatados. Según Klein *et al.*, (1974) los efluentes de los mataderos pueden presentar elevados contenidos de cadmio del orden de 11 µg/l. Cabe indicar que el cadmio tiene una fuerte correspondencia con el caudal ($r=0.702$, $p<0.01$). Las concentraciones de cadmio en ningún caso superan al valor máximo fijado por la normativa (5000 ng/l). El valor medio es de 30 ng/l y oscila entre 20-40 ng/l, con una significación de $p<0.05$.

Río Llobregat

En el río Llobregat son de destacar los elevados valores de cadmio en San Joan Despí (659 ng/l), debidos en gran parte a la influencia del efecto colector (apartado 3.2.4, tabla 3.8). Otra posible causa de las elevadas concentraciones de cadmio en ésta zona, sería el descenso del pH del agua en este punto que puede provocar la disolución de carbonatos e hidróxidos y un aumento en la liberación de cationes metálicos, por lo que se incrementa la movilidad de este metal (Frimmel *et al.*, 1989; Alder *et al.*, 1990; Förstner *et al.*, 1990; Gonsior *et al.*, 1997; Usero *et al.*, 1997). La elevada concentración de cadmio (2220.0 ng/l) en la segunda campaña (verano) se podría atribuir al vertido de lodos de la limpieza de los sedimentadores de la planta potabilizadora de aguas del río Llobregat. Los contenidos de cadmio están estadísticamente correlacionados con todos los metales que se estudian, obteniéndose coeficientes altamente significativos ($p<0.01$) (**tabla 3.6**). Los valores hallados de cadmio a lo largo de todo el río, son inferiores a los niveles máximos de referencia (5000 ng/l). La concentración media es de 100 ng/l y oscila entre 4–240 ng/l ($p<0.05$).

Río Anoia

Las concentraciones de cadmio para el río Anoia se recogen en la **tabla 3.13**. En este río los niveles más elevados de este metal se observan en la segunda y tercera campaña (verano y otoño). En verano posiblemente esta atribuido a un posible vertido incontrolado, ya que es época de menor actividad industrial, mientras que en otoño podría ser atribuible a la máxima pluviosidad del periodo de estudio (aumento de caudal) que puede favorecer la liberación del cadmio precipitado en los sedimentos anóxicos por el fenómeno de la oxidación (Holmes *et al.*, 1974; Stumm y Morgan, 1981; Salomons *et al.*, 1987; Salomons y Förstner, 1995). La concentración del cadmio en aguas superficiales también se hace importante después de una pluviometría por el fenómeno del arrastre, especialmente de las áreas industrializadas y urbanas (pastillas de freno) y por tanto, aumenta el contenido de éste metal (Wilson, 1976; Arambarri *et al.*, 1996). Los niveles de cadmio en ningún punto de muestreo superan a los valores máximos admisibles (5000 ng/l). El valor medio es de 50 ng/l y oscila entre 40–70 ng/l, con un nivel de significación de $p < 0.05$.

Tabla 3.13: Evolución espacial y temporal de cadmio y mercurio en aguas (ng/l)

Puntos de Muestreo	Cadmio					Mercurio				
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{x}	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{x}
Río Cardener										
1. Olius	29	12	11	10	16	33	20	ND	30	21
2. Aigua d'Ora	24	11	58	20	28	91	5	ND	40	34
3. Súria	51	39	57	42	47	129	3	ND	20	38
4. Castellgalí	31	31	36	30	32	63	5	ND	10	20
Río Llobregat										
5. Guardiola de Berguedà	14	17	17	30	20	42	2	22	10	19
6. Balsareny	20	13	11	40	21	37	3	ND	10	13
7. Pont de Vilomara	26	12	13	24	19	48	4	12	10	19
8. Castellbell i el Vilar	20	14	26	60	30	36	1	16	50	26
9. Martorell-L	24	18	46	30	30	35	2	22	15	19
10. Sant Andreu de la Barca	25	22	44	33	31	31	1	30	14	19
11. Molins de Rei	18	23	36	40	29	32	1	29	23	21
12. Sant Joan Despí	172	2220	70	174	659	37	1010	50	70	292
Río Anoia										
13. Jorba	60	75	66	60	65	13	12	24	10	15
14. Vilanova del Camí	61	99	88	30	70	99	1	14	60	44
15. Capellades	21	33	20	34	27	54	7	15	230	77
16. Sant Sadurní d'Anoia	27	92	119	20	65	40	1	10	10	15
17. Martorell-A	27	47	46	17	34	30	5	16	10	15

ND = No se detecta

De los resultados obtenidos con el análisis de la varianza de cadmio se deduce, que no existen diferencias significativas entre los tres ríos, esto se explica por las bajas concentraciones que se hallan de este metal, a lo largo de los ríos en estudio.

3.2.6.2 Mercurio

Los resultados obtenidos de mercurio en los ríos Cardener, Llobregat y Anoia quedan reflejados en la **tabla 3.13**, donde se puede observar que en estos tres ríos, en general, aparecen concentraciones bajas en todos los puntos de muestreo. Los niveles mínimos de mercurio se hallan en la segunda campaña (verano), éstos se atribuyen a la menor actividad industrial, puesto que este metal, generalmente, es de origen antropogénico. Los máximos valores de mercurio se dan en la primera campaña (primavera), ello podría ser atribuido al uso de pesticidas mercuriales por la intensa actividad agrícola que se realiza en ésta estación del año. Sin embargo, las concentraciones de mercurio no superan los valores máximos de referencia (1000 ng/l) en ninguno de los tres ríos.

Río Cardener

En el río Cardener, en la tercera campaña (otoño) no se ha detectado mercurio en ninguno de los puntos de muestreo, esto podría ser atribuible a la fuerte crecida del caudal debido a las abundantes lluvias registradas en los meses de Septiembre y Octubre de 1999, que repercute marcadamente en la dilución de los contaminantes, especialmente en aquellos elementos que se presentan en concentraciones muy bajas. Asimismo, cabe indicar que el mercurio guarda correlación con el antimonio ($r=0.551$, $p<0.05$). La concentración media es de 30 ng/l y oscila entre 10–50 ng/l, con un nivel de significación de $p<0.05$.

Río Llobregat

En el río Llobregat la concentración máxima de mercurio se da en la segunda campaña (verano) en Sant Joan Despí (1010 ng/l), esto sin duda se puede atribuir al efecto colector (apartado 3.2.4, tabla 3.8) el hecho que este correlacionado el mercurio con la conductividad y los cloruros ($r=0.788$ y $r=0.774$, $p<0.01$ respectivamente) apoya aún más esta suposición. El valor medio es de 50 ng/l que oscila entre 10–120 ng/l ($p<0.05$).

Río Anoia

En el río Anoia la concentración más elevada de mercurio se ha hallado en Capellades (230 ng/l) en la cuarta campaña (invierno), lo que sugiere pensar que podría ser debido a un vertido incontrolado de alguna industria de ésta población, puesto que se trata de un fenómeno muy puntual. Sin embargo, aguas abajo de Capellades el río presenta una ligera recuperación hasta desembocar en el río Llobregat, posiblemente gracias al fenómeno de la autodepuración. Esta disminución en el contenido de mercurio también podría ser atribuible a los procesos de adsorción en la materia particulada y fenómenos de precipitación por el aumento del pH a lo largo del río y posterior paso a los sedimentos, ya que el mercurio es un metal que se asocia principalmente a la materia orgánica (Langston, 1985; Salomons y Förstner, 1995). El valor de mercurio está positivamente correlacionado con los nitratos ($r=0.571$, $p<0.01$) lo que nos obliga a pensar que este metal podría tener su origen en la actividad agrícola del uso de pesticidas mercuriales. Como ya ha sido comentado repetidas veces a lo largo de la presente memoria, toda la cuenca del río Anoia presenta una importante actividad agrícola. La concentración media es de 30 ng/l y oscila entre 10–60 ng/l ($p<0.05$).

Del análisis de la varianza se establece, que para los tres ríos en estudio, no se han hallado diferencias estadísticamente significativas. Esto probablemente se debe a las elevadas desviaciones estándar (acumulaciones metálicas en ciertos puntos de muestreo), puesto que éstos valores son superiores a la media absoluta (**tabla 3.2**).