



Trabajo fin de master

ANÁLISIS DE BIODISPONIBILIDAD DE SUSTANCIAS PELIGROSAS EN SEDIMENTOS

Master Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Programa oficial de Posgrado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Curso académico 2009-2010
Septiembre 2010

Directora: Dr. Rosa Mosteo Abad
Autor: Oscar Veses Roda

ANÁLISIS DE BIODISPONIBILIDAD DE SUSTANCIAS PELIGROSAS EN SEDIMENTOS

RESUMEN

El objetivo del trabajo es realizar un análisis de biodisponibilidad de sustancias peligrosas en sedimentos. Para ello, se va a estudiar la contaminación presente en sedimentos reales de la Cuenca del Ebro. Se va a llevar a cabo la identificación de contaminantes en este sustrato, para lo que va ser necesario poner en marcha varios métodos analíticos aplicables a muestras sólidas, como son la determinación del carbono orgánico y la determinación de los sulfuros ácidos volátiles (AVS). En este estudio se han seleccionado sedimentos tomados de 19 puntos de muestreo de la Confederación Hidrográfica del Ebro.

Además, se ha investigado la relación que puede tener el contenido en materia orgánica y sulfurada en sedimentos reales con el contenido en metales. Para ello, se ha realizado un análisis de biodisponibilidad de sustancias peligrosas en dichos sedimentos.

Se han seleccionado dos métodos para la determinación de la materia sulfurada. La diferencia entre ambos métodos radica en el empleo o no de calor. Ambos métodos están basados en uno que se desarrolló en el instituto de Carboquímica de Zaragoza en el año 1987 para la determinación de sulfuros. Han sido necesarias algunas modificaciones debido a que el método fue originalmente desarrollado para la determinación de la materia sulfurada en productos de transformación del carbón tales como coques, semicoques, residuos de licuefacción, etc. Debido a las características de los sedimentos, se han modificado las condiciones de operación (utilización de muestra húmeda) como las cantidades de muestra (≥ 25 g) y reactivos (cantidad de HCl empleada) para la correcta adaptación del método.

Los resultados han mostrado diferencias estadísticas con un intervalo de confianza del 95% entre el método de extracción en frío y el método de extracción en caliente. Esta diferencia puede deberse a que el método de extracción en caliente puede extraer una parte de la materia sulfurada en forma de piritas. Las piritas no se consideran parte de los sulfuros ácidos volátiles (AVS), por lo que la extracción en caliente puede llevar a una sobreestimación de los mismos.

Para la determinación del carbono orgánico se han elegido tres métodos: El método 2540G (APHA-AWWA-WPCF, 1998), el método de oxidación húmeda (Walkley-Black titration) y el método 2540G corregido, recogido por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). Un análisis ANOVA utilizando el programa informático STATGRAPHICS ha demostrado que el método 2540G es estadísticamente diferente al método 2540G corregido y al método de oxidación húmeda con un 95% de probabilidad. Además, puede asegurarse que no hay diferencias estadísticas con un intervalo de confianza del 95% entre el método 2540G corregido y el método de oxidación húmeda. La elección de un método u otro dependerá de la disponibilidad de los reactivos (dicromato potásico en el caso del método de oxidación húmeda) o del aparato necesario para la medida (mufla en el caso del método de calcinación corregido).

El análisis de biodisponibilidad se ha llevado a cabo mediante dos métodos: método SEM-AVS (metales extraídos simultáneamente - sulfuros ácidos volátiles) y el método (SEM-AVS)/ f_{OC} (metales extraídos simultáneamente - sulfuros ácidos volátiles)/fracción de carbono orgánico. Los resultados obtenidos han mostrado que la biodisponibilidad de los metales es muy limitada en los sedimentos estudiados. Es decir, no se espera contaminación por parte de los metales en dichos sedimentos. Por tanto, no se espera bioacumulación de metales en los organismos bentónicos que vivan en las zonas estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a Ana Claver su ayuda inestimable en la elaboración de este trabajo así como las ayudas de las personas que trabajan en el Laboratorio de Calidad de Aguas de la Confederación Hidrográfica del Ebro.

Por otra parte también agradezco a Rosa Mosteo, Judith Sarasa, José Luis Ovelleiro y María Peña Ormad por las ayudas aportadas en la elaboración de este trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.-INTRODUCCIÓN. OBJETIVO Y ALCANCE.....	1
2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	1
3.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	7
3.1.-DETERMINACIÓN DE LOS AVS EN SEDIMENTOS	7
3.2.-DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO EN SEDIMENTOS.....	8
3.2.1.-Método 2540G (APHA-AWWA-WPCF, 1998)	8
3.2.2.-Método de calcinación + factor corrector.....	9
3.2.3.-Método de oxidación húmeda (Walkley-Black tritation).....	9
4.-RESULTADOS E INTERPRETACIÓN DE LOS MISMOS.....	10
4.1.-SULFUROS ÁCIDOS VOLÁTILES (AVS)	10
4.2.-CARBONO ORGÁNICO	11
4.3.-ANÁLISIS DE BIODISPONIBILIDAD DE METALES.....	14
4.3.1-Comparación entre AVS y SEM	14
4.3.2-Comparación entre AVS, SEM y materia orgánica	16
5.-CONCLUSIONES	17
6.-PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO	18
7.-BIBLIOGRAFÍA	19

1.-INTRODUCCIÓN. OBJETIVO Y ALCANCE

Una identificación adecuada de los contaminantes presentes en sedimentos es importante debido a que esta contaminación siempre va a estar disponible y, en función de las condiciones ambientales del medio acuático, puede producirse la transferencia de la contaminación desde el sedimento hacia la masa de agua que se encuentre en contacto directo. Este fenómeno es importante ya que tanto la flora como la fauna acuática pueden verse afectadas por una posible transferencia de contaminación, tanto por metales pesados como por compuestos orgánicos de carácter peligroso. Por lo tanto, se considera de elevado interés una caracterización adecuada de los sedimentos presentes en el medio acuático ya que pueden ser una fuente importante de contaminación en función de las condiciones ambientales en un momento dado.

Como consecuencia de ello, tener en cuenta la biodisponibilidad de sustancias peligrosas en el desarrollo de criterios de calidad del agua y de los sedimentos es sumamente importante. La directiva 2008/105/CE regula las sustancias bioacumulables y tóxicas en aguas superficiales, tales como los metales. Dicha directiva establece normas de calidad ambiental, es decir, concentraciones que no deben superarse en aguas superficiales. Sin embargo, no hay una directiva que regule específicamente concentraciones de estas sustancias bioacumulables en sedimentos.

Esta necesidad de considerar la biodisponibilidad de metales en sedimentos está motivada por la observación de que concentraciones similares de metales en peso seco (por ejemplo, mmol metal/g de sedimento seco) presentan una amplia serie de diferentes efectos en organismos cuando los sedimentos proceden de diferentes localizaciones (McGrath et al. 2002). Por tanto, es prioritario saber las causas de estas diferencias e idear un método que pueda explicar dichas diferencias.

El objetivo del trabajo es realizar un análisis de biodisponibilidad de sustancias peligrosas en sedimentos. Para ello, se va a estudiar la contaminación presente en sedimentos reales de la Cuenca del Ebro. Se va a llevar a cabo la identificación de contaminantes en este sustrato, para lo que va ser necesario poner en marcha varios métodos analíticos aplicables a muestras sólidas, como son la determinación del carbono orgánico y la determinación de sulfuros.

Además, se ha investigado la relación que puede tener el contenido en materia orgánica y sulfurada en sedimentos reales con el contenido en metales. Para ello, se ha realizado un análisis de biodisponibilidad de sustancias peligrosas en dichos sedimentos. Un análisis más detallado para realizar un análisis de biodisponibilidad de metales en sedimentos se expone en el anexo 1.

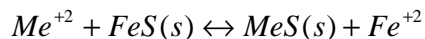
Finalmente decir que este trabajo se ha realizado dentro del grupo de “calidad y tratamiento del agua” en el “Laboratorio de Calidad de Aguas” de la Confederación Hidrográfica del Ebro.

2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este apartado se van a exponer los fundamentos teóricos relativos a los parámetros que se van a utilizar para determinar la biodisponibilidad de los metales en sedimentos.

SULFUROS ÁCIDOS VOLÁTILES (AVS)

El contenido en sulfuros ácidos volátiles (AVS) de los sedimentos es un factor clave en la biodisponibilidad de diversos metales (Rickard et al. 2005; Filip et al. 2005). Se cree que los metales en los sedimentos reaccionan con el FeS (el componente mayoritario de los AVS) para formar sulfuros metálicos de acuerdo con la siguiente relación:



Los AVS se definen como la fracción de sulfuros extraída de los sedimentos mediante la adición de HCl 6N (Di Toro et al. 1991). Los sulfuros de hierro y manganeso constituyen la mayor parte de los sulfuros extraídos por dicho método. En la figura 1 se muestran las posibles fuentes de los AVS.

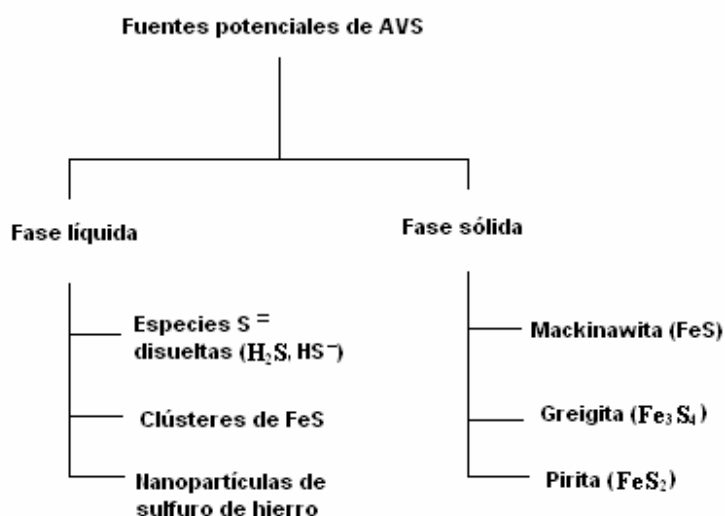


Figura 1.- Fuentes potenciales de AVS (D. Rickard et al. 2005).

En principio, el método de adición de HCl 6N cuantifica todas las especies menos la pirita, la cual no reacciona en dichas condiciones. Además, la pirita no se considera que forme parte de los AVS porque no se produce la reacción de los metales con este compuesto (Rickard et al. 2005).

Recientemente, se han propuesto otras variaciones del ataque ácido del sedimento para desprender los AVS en forma de H₂S (Rickard et al. 2005). En la tabla 1 se muestra un resumen de dichas variaciones.

Tabla 1.- Variaciones del ataque ácido.

Método	Inconvenientes
HCl 1N	No cuantitativo
HCl 6N + calor	Cuantitativo pero puede disolver parte de las piritas
HCl 6N + SnCl ₂	Cuantitativo para FeS pero no para Fe ₃ S ₄
H ₂ SO ₄ 1N + TiCl ₂	Cuantitativo pero puede disolver parte de las piritas

Para este trabajo de investigación se ha elegido el método estándar de ataque ácido HCl 6N en frío y la variación utilizando calor. En la sección 4.1 se muestran los resultados obtenidos y la interpretación de los mismos.

En cuanto a la cuantificación de los AVS, existen fundamentalmente 2 métodos: método del azul de metileno y método de la purga y captura del H₂S formado por el ataque con HCl y posterior valoración usando I₂ en exceso y valorando dicho exceso con tiosulfato (Lasorsa et al. 1996).

Debido a que el primer método conduce a errores de hasta el 20% en la determinación de los AVS y a la toxicidad del reactante utilizado (oxalato de N, N –dimetil-p-fenilendiamina), se ha optado por el método de la captura y posterior valoración del H₂S formado atacando al sedimento con HCl. El procedimiento y reactivos necesarios han sido adaptados de un método desarrollado en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza. Dicho procedimiento se explica en la sección 3.2 de este documento y en el anexo 2, sección 1.

INDICADOR DE BIODISPONIBILIDAD DE METALES

La determinación de las concentraciones de los AVS y su comparación con la suma de las concentraciones de los metales ácidos solubles (SEM) es un indicador de la biodisponibilidad de los metales en los sedimentos. Si los AVS son mayores que los SEM, los metales tienden a estar en forma de sulfuros metálicos con una limitada biodisponibilidad. Sin embargo, si los AVS son menores que los SEM, los metales pueden ser o no tóxicos dependiendo de otros factores (carbono orgánico, hidróxidos de hierro).

Los SEM se calculan como el sumatorio de las concentraciones de los siguientes metales: $\sum (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)$ (Hansen et al. 2005). Como se puede observar, no aparece el mercurio pero en este estudio también se ha decidido incluir dicho metal ya que forma un precipitado muy insoluble con la especie S²⁻. Por tanto, los SEM se van a calcular como $\sum (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg)$. El procedimiento consiste en filtrar la muestra resultante del ataque ácido y determinar la concentración dichos metales. El procedimiento llevado a cabo ha sido ligeramente diferente y se explica en la sección 4.3.1.

La diferencia SEM-AVS proporciona evidencia sobre la biodisponibilidad de los metales (Prica et al. 2008; De Lange et al. 2008; Patton et al. 2001). Si la diferencia SEM-AVS es menor de 0 mmol/Kg seco de sedimento, la biodisponibilidad de los metales es muy limitada. También se usa la relación SEM/AVS. Valores SEM/AVS menores que 1 indican una biodisponibilidad muy limitada de los metales (Di Toro et al. 1991).

El procedimiento a seguir para realizar un estudio de disponibilidad de metales en sedimentos se esquematiza en la tabla 2.

Tabla 2.- Procedimientos para analizar la biodisponibilidad de metales en sedimentos.

Método 1	<ul style="list-style-type: none"> • SEM/AVS > 1 → Peligro potencial (Mirar carbono orgánico) • SEM/AVS = 1 → Valor límite • SEM/ AVS < 1 → Biodisponibilidad muy limitada
Método 2	<ul style="list-style-type: none"> • SEM-AVS > 0 → Peligro potencial (Mirar carbono orgánico) • SEM-AVS = 0 → Valor límite • SEM-AVS < 0 → Biodisponibilidad muy limitada

Tal y como se indica en la tabla 2, en caso de que $SEM/AVS > 1$ o $SEM-AVS > 0$ hay que determinar el carbono orgánico. Esto se debe a que la materia orgánica natural, que suele tener carga negativa, puede reaccionar con los metales divalentes considerados anteriormente. Por tanto, existe una relación entre el contenido en carbono orgánico del sedimento y la biodisponibilidad de los metales. El procedimiento a seguir en este caso se explica más adelante en esta misma introducción.

CARBONO ORGÁNICO EN SEDIMENTOS

La determinación del carbono orgánico en sedimentos es importante ya que la materia carbonosa puede enlazarse con los metales presentes en los sedimentos y limitar su biodisponibilidad a los organismos bentónicos que habiten en dicho sedimento (McGrath et al. 2002; Hansen et al. 2005).

La determinación del carbono orgánico en sedimentos, requiere que los sedimentos se recojan y almacenen a 4°C para reducir la actividad biológica de los microorganismos presentes en el mismo. Las técnicas de cuantificación son técnicas destructivas en las que la destrucción de la materia orgánica se realiza de forma química o por calor a elevadas temperaturas. Todas las formas carbonosas son convertidas a CO₂, el cual es medido de forma directa o indirecta. Dichos métodos pueden ser tanto cuantitativos como semicuantitativos, dependiendo del proceso usado para destruir la materia orgánica y los medios usados para detectar/cuantificar el carbono presente. En la tabla 3 se recogen dichos métodos.

Tabla 3.- Métodos para la determinación del carbono orgánico en sedimentos (Schumacher, 2002)

Métodos para la determinación del carbono orgánico en sedimentos	<i>Semicuantitativos</i>
	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de peso por ignición • Digestión con peróxido de hidrógeno
	<i>Cuantitativos</i>
	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de peso por ignición + factor corrector • Oxidación húmeda seguida de una valoración con sulfato de amonio ferroso • Oxidación húmeda seguida de la captura y medida del CO₂ producido • Combustión seca a alta temperatura con captura y medida del CO₂ producido

Los métodos semicuantitativos son dos: pérdida de peso por ignición y digestión con peróxido de hidrógeno. El primer método consiste en calcinar la muestra a 550°C y, por diferencia de pesada, determinar el contenido en sustancias volátiles de los sedimentos, el cual se asemeja a la materia orgánica. Este método tiene como inconveniente que, parte de los carbonatos y del agua ocluida de algunos minerales que pueden estar presentes en los sedimentos, se elimina y se obtienen datos sobreestimados del contenido en materia orgánica. El método del peróxido de hidrógeno consiste en oxidar la materia orgánica y obtener su contenido de forma gravimétrica. El inconveniente radica en que la oxidación de la materia orgánica no es completa y la reacción es muy lenta. Por otra parte, ambos métodos requieren el secado previo de la muestra para eliminar el agua, por lo que se pueden perder sustancias volátiles en el secado y, por tanto, dar errores de sobreestimación de los resultados (Schumacher, 2002).

Los métodos cuantitativos son cuatro: pérdida de peso por ignición + factor corrector, oxidación húmeda seguida de una valoración con sulfato de amonio ferroso, oxidación húmeda seguida de la captura y medida del CO₂ producido y combustión seca a alta temperatura con captura y medida del CO₂ producido.

Los tres últimos métodos tienen el inconveniente de la oxidación de los carbonatos, por lo que hay que eliminarlos antes de la determinación del carbono orgánico. Se suele eliminar adicionando previamente a la muestra HCl o H₂SO₄ en concentraciones variables dependientes del método.

La diferencia entre los dos métodos de oxidación húmeda radica en la forma de cuantificar la materia orgánica. La valoración con sulfato de amonio ferroso supone material básico de laboratorio mientras que la captura y medida de CO₂ requiere de algún tipo de detector de gases.

El método de combustión seca consiste en la combustión seca del sedimento a más de 1350°C y cuantificar el CO₂ producido por un método de conductividad térmica. Éste método muestra los resultados más precisos (Leong et al. 1999; Jensen et al. 2003; Visco et al. 2005). Sin embargo, no se va a utilizar en este trabajo debido a que no se dispone del equipo necesario.

Por tanto, se ha decidido realizar la cuantificación del carbono orgánico mediante el método 2540G, el método de oxidación húmeda seguida de una valoración y el método de pérdida de peso por ignición + factor corrector. La descripción de los métodos, así como las posibles interferencias y sus soluciones, se realiza en la sección 3.2 de este documento y en el anexo 2, sección 2.

INDICADOR DE BIODISPONIBILIDAD MEJORADO

Tal y como se ha indicado anteriormente, en caso de que SEM/AVS > 1 o SEM-AVS > 0 hay que determinar el carbono orgánico. La manera de relacionar el carbono orgánico y la biodisponibilidad de metales se basa en una teoría de partición.

El enfoque general de esta teoría se desarrolló originalmente para productos químicos orgánicos (Di Toro et al. 1991). Se observó que la curva de concentración-respuesta para un efecto biológico se correlaciona con la concentración del agua intersticial (µg/L) del sedimento, en lugar de la concentración del producto químico total en dicho sedimento.

El modelo de partición proporciona la base para el desarrollo de las concentraciones en sedimentos que predicen la toxicidad o la falta de toxicidad en el mismo (Di Toro et al. 1991). La concentración en el sedimento LC50 (Cs, µmol/kg sedimento seco) que corresponde a una LC50 (µmol/L) medida en una exposición únicamente en agua viene dada por la ecuación 1.

$$C_s = K_p \times LC50 \quad (\text{Ec.1})$$

K_p es el coeficiente de partición entre el sedimento y el agua intersticial de dicho sedimento (L/kg). Para los metales divalentes que forman sulfuros insolubles, la relación entre los SEM y los AVS puede expresarse por la ecuación 2.

$$\sum \text{SEM} = \text{AVS} + K_p \times LC50 \quad (\text{Ec.2})$$

La base de este método es comprobar si el término $K_p \times LC50$ es despreciable o no. En caso de ser despreciable, la concentración crítica vendría dada por la ecuación 3, la cual se corresponde al método 2 explicado anteriormente (tabla 2).

$$\sum SEM = AVS \quad (Ec.3)$$

La incapacidad de predecir la toxicidad mediante la simplificación $\sum SEM = AVS$ se debe, a que se desprecia el término $K_p \times LC50$. La clave para mejorar la predicción de la toxicidad es aproximar el coeficiente de partición K_p . Tal y como se ha comentado anteriormente, el carbono orgánico es un factor importante en el análisis de biodisponibilidad de metales ya que, los iones metálicos con carga positiva pueden interactuar con los sitios de carga negativa que se asocian con la materia orgánica natural. Esta formación de complejos con la materia orgánica natural reduce la biodisponibilidad de los metales para los organismos bentónicos que habitan en los ríos.

Debido a ello, el coeficiente de partición K_p se puede expresar en función del coeficiente de partición de carbono orgánico (K_{oc}) y la fracción de carbono orgánico (f_{oc}) mediante la ecuación 4.

$$K_p = f_{oc} \times K_{oc} \quad (Ec.4)$$

La fracción de carbono orgánico (f_{oc}) se calcula como el %TOC (carbono orgánico total)/100. Esta fracción cuantifica la cantidad de la materia orgánica natural disponible para enlazarse con los metales, de manera que cuanto mayor sea el término f_{oc} , la cantidad de complejos formados será también mayor y, por tanto, la cantidad de metales libres, es decir biodisponibles, será menor. Introduciendo la ecuación 4 en la ecuación 2 y reordenando los términos se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\sum SEM - AVS}{f_{oc}} = K_{oc} \times LC50 \quad (Ec.5)$$

Si el término $(\sum SEM - AVS)/f_{oc}$ es mayor que el término $K_{oc} \times LC50$, la concentración crítica para el sedimento se rebasaría y se podría prever la toxicidad de dicho sedimento. El valor límite encontrado para predecir la toxicidad se cifra en $150 \mu\text{mol/g}_{OC}$. Por tanto, no se espera toxicidad causada por metales cuando el término $(\sum SEM - AVS)/f_{oc}$ sea inferior a $150 \mu\text{mol/g}_{OC}$ (McGrath et al. 2002).

El procedimiento mejorado a seguir para realizar un estudio de disponibilidad de metales en sedimentos se esquematiza en la tabla 4.

Tabla 4.- Procedimiento mejorado para analizar la biodisponibilidad de metales en sedimentos.

Método 3	• $(SEM-AVS)/f_{oc} > 150 \rightarrow$ Peligro potencial
	• $(SEM-AVS)/f_{oc} = 150 \rightarrow$ Valor límite
	• $(SEM-AVS)/f_{oc} < 150 \rightarrow$ Biodisponibilidad muy limitada

Un análisis más detallado de estos procedimientos para realizar un análisis de biodisponibilidad de metales en sedimentos se realiza en el anexo 1.

Estudios previos (Prica et al., 2008; De Lange et al., 2008) han demostrado una estrecha relación entre estas tres variables (AVS , SEM y f_{oc}), por lo que se va a profundizar su estudio aplicado a los sedimentos de la Cuenca del Ebro, objeto de este trabajo de investigación.

3.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se van a describir los procedimientos llevados a cabo tanto para la medición de los sulfuros ácidos volátiles como del carbono orgánico. Una descripción más detallada de los procedimientos se describe en el anexo 2, sección 1 y 2.

3.1.-DETERMINACIÓN DE LOS AVS EN SEDIMENTOS

El método empleado se desarrolló en el instituto de Carboquímica de Zaragoza en el año 1987. El método consiste en tratar la muestra del sedimento con ácido clorhídrico y fijar el sulfuro de hidrógeno liberado en forma gaseosa como sulfuro de cadmio. El precipitado se valora posteriormente por iodometría. Sin embargo, se han tenido que modificar algunos aspectos de dicho método. Los cambios se muestran en la tabla 5.

Tabla 5.- Diferencias entre el método utilizado para determinar AVS y el original.

	Método Carboquímica	Método empleado
<i>Cantidad de muestra</i>	2 g	≥ 25 g
<i>Condiciones de muestra</i>	Muestra seca	Muestra húmeda
<i>Cantidad HCl</i>	25 ml	150 ml

La cantidad de muestra empleada es mayor debido a que utilizando 2 gramos de muestra no se conseguía formar ningún precipitado y, por tanto, no se podía cuantificar los AVS. Además, se ha empleado la muestra húmeda ya que, como se ha explicado en la introducción, pueden encontrarse especies S^{2-} disueltas o nanopartículas de sulfuro de hierro en el agua intersticial del sedimento, las cuales son fuentes potenciales de AVS.

El procedimiento es el siguiente: se pesan en torno a 30 g de sedimento húmedo. Luego se adicionan 150 ml de HCl, se pasa una corriente de nitrógeno durante 30 minutos en frío manteniendo siempre una agitación vigorosa. A continuación, se quita la corriente del gas y se reúnen los líquidos con precipitado amarillo (CdS_2) de los tres borboteadores en un erlenmeyer procurando arrastrar completamente todos los precipitados, lavando repetidas veces con agua destilada para lograrlo.

Posteriormente se añaden con una pipeta una determinada cantidad de disolución de I_2 0,2N (entre 10 y 25 ml, según las muestras), de tal manera que esté en exceso (color marrón de la disolución) y se disuelva el precipitado amarillo. Se agita y se acidula con 3 ml de HCl hasta completar la disolución. El exceso de iodo se valora con tiosulfato 0,2N adicionado desde una bureta, lo que produce una desaparición del color rojizo del exceso de iodo.

El contenido en azufre en forma de sulfuros se calcula según la ecuación:

(Ec.6)

$$azufre_sulfuros\left(\frac{g}{g_sedimento}\right) = \frac{0,016 * (N_{I_2} * V_{I_2} - N_{Na_2S_2O_3} * V_{Na_2S_2O_3})}{peso_muestra_seca(g)}$$

Un esquema de la instalación empleada se muestra en la figura 2.

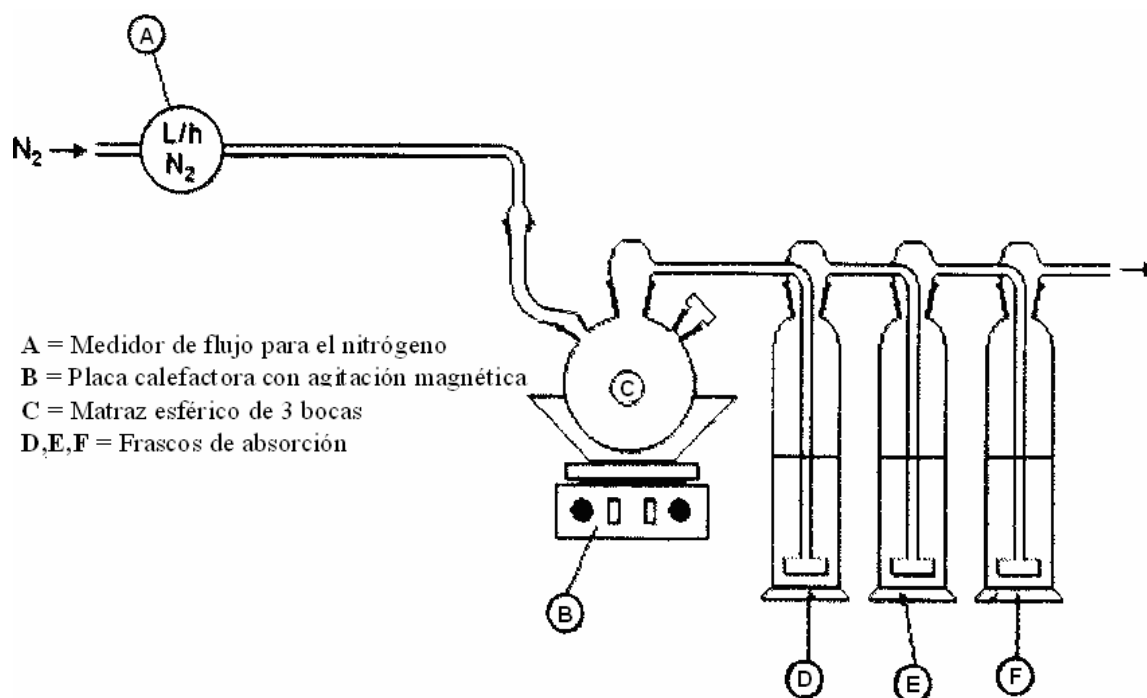


Figura 2- Esquema de la instalación para la medición de los sulfuros.

El procedimiento de extracción con calor es similar pero se emplea calor (100°C) durante el proceso.

3.2.-DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO EN SEDIMENTOS

En este apartado se van a explicar los tres métodos empleados a la hora de determinar el carbono orgánico en los sedimentos.

3.2.1.-Método 2540G (APHA-AWWA-WPCF, 1998)

Se toma una muestra de sedimento, se pesa y se seca a 105 °C hasta pesada constante. Se ha tomado un tiempo de referencia de 3 horas para realizar la medida. Una vez el sedimento está seco, se vuelve a pesar y se introduce en un horno mufla a 550 °C calcinándose hasta pesada constante. Se ha tomado un tiempo de referencia de 40 minutos para realizar la medida. Finalmente se vuelve a pesar el sedimento.

Por diferencia de pesadas se puede determinar tanto la humedad como el contenido en sustancias volátiles de los sedimentos. Como se ha comentado en la introducción, la materia orgánica del sedimento se ha asemejado al contenido en volátiles de dicho sedimento y el contenido en carbono de dicho sedimento se calcula según la ecuación 7.

$$\% \text{ _ Carbono _ orgánico} = \frac{\% \text{ _ materia _ orgánica}}{1,724} \quad (\text{Ec.7})$$

Siendo 1,724 = factor de Van Bemmelen, el cual considera que la materia orgánica contiene en promedio un 58 % de carbono (Hernández et al. 2008).

3.2.2.-Método de calcinación + factor corrector

Este método es una variación del método 2540G en el que el porcentaje en carbono orgánico se calcula como el porcentaje en sólidos volátiles (materia orgánica) multiplicado por un factor corrector empírico. Por tanto, el carbono orgánico se calcula mediante la ecuación 8.

$$\% \text{ _ Carbono _ orgánico} = 0,35 \times (\% \text{ _ materia _ orgánica}) \quad (\text{Ec.8})$$

Siendo 0,35 un factor empírico (Casado-Martínez et al. 2006).

3.2.3.-Método de oxidación húmeda (Walkley-Black tritation)

El método de oxidación húmeda aparece como una norma británica estandarizada, BS1377: Part3 (BSI, 1990). El análisis del carbono orgánico se realiza por un método volumétrico, oxidando el carbono del sedimento con un volumen conocido de dicromato de potasio de concentración estándar en ácido sulfúrico concentrado y en presencia de sulfato de plata.

Las muestras de los sedimentos se analizan utilizándose una masa, por muestra, de 1 g de sedimento seco. El procedimiento de secado se realiza como en el método 2540G. El sedimento seco se trata con 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 N en 20 mL de H_2SO_4 al 98% y 10 mL de Ag_2SO_4 al 0,25 %. Nada más añadir los agentes oxidantes, se agita la muestra durante 30 segundos y se deja reposar 30 minutos para que se lleve a cabo la oxidación del carbono en el sedimento.

Transcurridos los 30 minutos, se agregan 100 mL de agua destilada y 10 mL de H_3PO_4 al 85%. Posteriormente se añaden unas gotas de un indicador (ferroina) y el exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se valora con una disolución de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,5 N hasta cambio de color verde-azul a rojo-gris. También se lleva a cabo en paralelo la valoración por triplicado de los blancos, usando las mismas cantidades de disoluciones y reactivos.

El contenido en carbono orgánico se calcula según la ecuación 9.

(Ec.9)

$$\% \text{ Carbono Orgánico} = [10 \times (1 - (T / S)) \times (1 \text{ N} \times 0,003) \times (100 / W)] \times 1,33$$

- 10 mL = volumen de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ agregados a la muestra de sedimento
- 1N = Normalidad del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- T = volumen (mL) gastado de la disolución de Sulfato hierro II y amonio para el exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- S = volumen (mL) gastado en el blanco de la disolución de Sulfato hierro II y amonio
- 0,003 = 12 / 4000 peso miliequivalente del carbono
- W= masa (g) de la muestra de sedimento
- 1,33 = factor de corrección para el método que recupera el 75 %

4.-RESULTADOS E INTERPRETACIÓN DE LOS MISMOS

En esta sección se van a exponer los resultados y el análisis de los datos obtenidos tanto en la determinación de los sulfuros como del carbono orgánico. Los códigos Sp que aparecen en los sedimentos corresponden a diferentes localizaciones. Los nombres de las localizaciones, así como un mapa en donde se indica la localización de los puntos de muestreo, se pueden ver en el anexo 3.

4.1.-SULFUROS ÁCIDOS VOLÁTILES (AVS)

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de los sulfuros ácidos volátiles en los sedimentos mediante la extracción en frío y en caliente. Se ha realizado un análisis estadístico para saber si hay diferencias en la cuantificación de los AVS por los dos métodos. El ensayo estadístico consiste en calcular las diferencias $d_i = x_i - y_i$ para cada pareja de valores de concentración de carbono y calcular la media aritmética de las diferencias \bar{x}_d y su desviación estándar s_d . Las hipótesis son (ensayo de 2 lados):

$$H_0: \bar{x}_d = 0$$

$$H_1: \bar{x}_d \neq 0$$

Se calcula el estadístico $t_0 = \frac{\bar{x}_d \sqrt{n}}{s_d}$ siendo n el número de parejas de valores. Si $t_0 < t_c$ para $\tau = n - 1$ grados de libertad y un nivel de significación $\alpha = 0,05$ entonces se acepta H_0 . En caso contrario, se rechaza H_0 . Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6.- Resultados obtenidos en la determinación de los AVS.

Sedimento	AVS: Caliente (mmol/Kg seco) caliente	AVS: Frío (mmol/Kg seco) Frío	d_i
Sp-1	3,34	2,06	1,28
Sp-2	4,79	3,62	1,17
Sp-3	5,84	5,76	0,08
Sp-4	69,66	68,95	0,71
Sp-5.1	24,33	21,82	2,52
Sp-5.2	17,03	14,05	2,98
Sp-6	36,53	31,28	5,25
Sp-7.1	33,80	32,40	1,40
Sp-7.2	103,93	98,80	5,13
Sp-8	72,80	71,01	1,79
Sp-9	48,01	47,98	0,03
Sp-10	15,45	14,80	0,64
Sp-11	8,93	10,25	-1,33
Sp-12	24,75	27,47	-2,72
Sp-13	14,48	13,63	0,84
Sp-14	12,51	10,26	2,25
Sp-15	177,80	168,87	8,93
Sp-16	43,26	39,57	3,69
Sp-17	26,67	29,91	-3,25

$$\bar{x}_d = 1,65$$

$$s_d = 2,84$$

$$t_0 = \frac{\bar{x}_d \sqrt{n}}{s_d} = 2,54$$

$$t_c = 2,10$$

Como $t_0 > t_c$ para $\tau = n - 1$ y un nivel de significación $\alpha = 0,05$ entonces se rechaza H_0 . Es decir, puede asegurarse al 95% que los resultados obtenidos por ambos métodos difieren entre sí.

Esta diferencia se puede deber a que el método de extracción en caliente puede extraer una parte de la materia sulfurada en forma de piritas. Por tanto, la cantidad de H_2S formado es mayor y la cantidad de AVS determinada es también mayor. Tal y como se ha explicado en el apartado 2.1, las piritas no se consideran parte de los AVS, por lo que la extracción en caliente puede llevar a una sobreestimación de los AVS.

4.2.-CARBONO ORGÁNICO

En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos en la determinación del carbono orgánico por los 3 métodos considerados.

Tabla 7.- Resultados obtenidos en la determinación del carbono orgánico por los 3 métodos considerados, incluyendo la humedad.

Sedimento	% Humedad	% C (calcinación)	% C (0.35 x materia orgánica)	% C (Walkley-Black)
Sp-1	34,21	1,51	0,91	1,00
Sp-2	33,13	1,52	0,92	0,93
Sp-3	41,84	2,50	1,51	1,04
Sp-4	62,16	4,87	2,94	3,28
Sp-5.1	45,10	2,96	1,79	1,54
Sp-5.2	41,28	2,49	1,50	1,54
Sp-6	66,23	6,03	3,64	2,89
Sp-7.1	47,46	2,29	1,38	1,75
Sp-7.2	69,11	3,93	2,37	2,48
Sp-8	86,06	11,60	7,00	7,33
Sp-9	48,36	3,07	1,85	1,29
Sp-10	49,90	4,08	2,46	2,03
Sp-11	31,36	0,90	0,54	0,81
Sp-12	56,23	3,89	2,35	1,79
Sp-13	46,95	3,11	1,88	1,75
Sp-14	30,53	1,31	0,79	1,01
Sp-15	72,67	7,91	4,77	4,99
Sp-16	39,50	1,92	1,16	1,25
Sp-17	56,75	3,73	2,25	2,81

Se puede observar que todos los datos obtenidos mediante el método de calcinación son más altos que los obtenidos por el método de oxidación húmeda y por el método corregido de calcinación. Esto puede deberse a que parte de los carbonatos se pueden eliminar a las temperaturas de 550°C usadas. Por tanto, la pérdida de masa es mayor y conduce a una sobreestimación de la medida, es decir, del carbono orgánico. Otra causa puede ser que algunos minerales arcillosos que pueden estar presentes en los sedimentos, pierdan agua de constitución, cristalización u ocluida, por lo tanto, los resultados obtenidos llevarían también a una sobreestimación de la medida (Hernández et al. 2008). Los resultados más altos obtenidos con el método de calcinación también están en concordancia con los datos obtenidos por Leong et al. (1999).

La sobreestimación de los carbonatos se podría minimizar añadiendo, previamente, HCl al sedimento para eliminarlos. Sin embargo, el HCl podría oxidar parte de materia orgánica, con lo cual tendríamos una subestimación de la materia orgánica.

Por otra parte, se ha realizado un análisis estadístico para saber cuál de los 3 métodos es mejor para cuantificar el carbono. Se ha utilizado el programa STATGRAPHICS para llevar a cabo dicho análisis. Dicho análisis consiste en un análisis múltiple de varianza (ANOVA). Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8.- Análisis ANOVA.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-value
Between groups	27,241	2	13,6205	3,50	0,0373
Within groups	210,28	54	3,89408		
Total (Corr.)	237,521	56			

La tabla ANOVA descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro del grupo. El F-Ratio, que en este caso es igual a 3,50 es un cociente de la estimación entre grupos a la estimación intra-grupo. Dado que el p-value de la prueba F es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 3 variables con un nivel de confianza del 95,0%. Para determinar qué medias son significativamente diferentes se realiza un test LSD (Fisher's least significant difference). Primero se realiza la comprobación de que las desviaciones estándar de los 3 métodos son iguales mediante un análisis de la varianza. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9.- comprobación de la varianza.

	Test	P-Value
Levene's	1,15961	0,321295

El estadístico de Levene pone a prueba la hipótesis nula de que las desviaciones estándar en cada una de las 3 muestras son las mismas. Dado que el p-value es mayor o igual a 0,05, no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar con un nivel de confianza del 95,0%. Ahora se procede al análisis LSD. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10.- Análisis LDS al 95% de confianza.

	Count	Mean	Homogeneous Groups
Walkley Black	19	2,18474	X
Calcinación corregido	19	2,21105	X
Calcinación	19	3,66421	

Tabla 10 (continuación).- Análisis LDS al 95% de confianza.

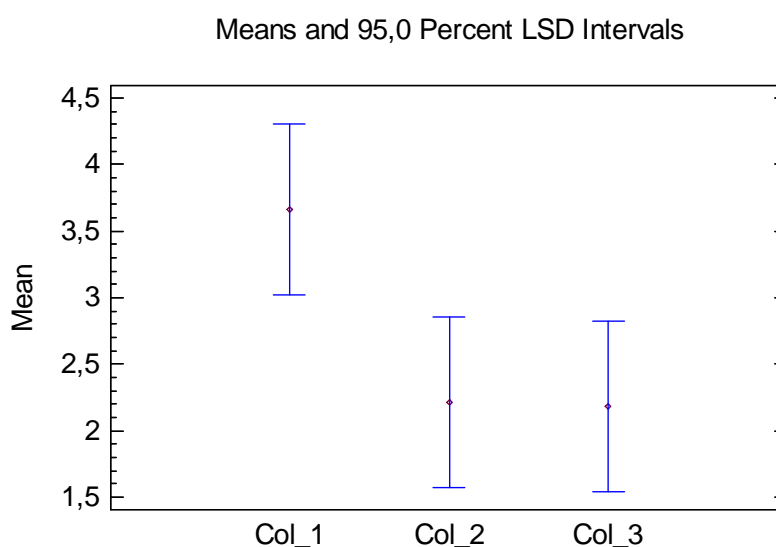
Contrast	Sig.	Difference	+/- Limits
Calcinación - Calcinación corregido	*	1,45316	1,2836
Calcinación - Walkley Black	*	1,47947	1,2836
Calcinación corregido - Walkley Black		0,0263158	1,2836

* Indica diferencia estadística.

La tabla 10 muestra un procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí. En la columna `Difference` se muestra la diferencia estimada entre cada par de medias. El asterisco indica que estos pares de medias muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95,0%. Además, existen 2 grupos homogéneos que se identifican utilizando el símbolo X. Es decir, los niveles que contienen el símbolo X son grupos de medias en los que no existen diferencias estadísticamente significativas.

Las diferencias entre la medias y los intervalos LSD al 95% de confianza y, por tanto, las diferencias entre los métodos empleados, pueden verse en la gráfica mostrada en la figura 3.

Figura 3.- Medias e intervalos LSD al 95% de confianza.



Puede concluirse diciendo que el método 2540G es diferente a los métodos 2540G corregido y de oxidación húmeda con un 95% de probabilidad y que no hay diferencias estadísticas significativas con un intervalo de confianza del 95% entre los métodos 2540G corregido y el método de oxidación húmeda.

La opción de un método u otro dependerá de la disponibilidad de los reactivos (dicromato potásico en el caso del método de oxidación húmeda) o del aparato necesario para la medida (horno mufla en el caso del método de calcinación corregido).

4.3.-ANÁLISIS DE BIODISPONIBILIDAD DE METALES

En esta sección se va a analizar la biodisponibilidad de los metales en los sedimentos estudiados.

4.3.1-Comparación entre AVS y SEM

Para analizar la biodisponibilidad de los metales se va a comparar de la suma de los metales ácidos (SEM) y de los sulfuros ácidos volátiles (AVS) obtenidos. Los metales en los sedimentos han sido analizados en el laboratorio de la Confederación Hidrográfica del Ebro mediante ICP-OES (espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo) para Cu, Ni, Pb y Zn, ICP-MS (espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo) para el Cd y absorción atómica para el Hg.

Hay que destacar que el procedimiento llevado a cabo no ha sido exactamente el comentado en la sección 2, en el cual se filtra la muestra resultante del ataque ácido y se determinan los metales que han sido liberados mediante dicho ataque ácido. En su lugar, se ha optado por determinar la concentración de metales total. La razón es que la concentración de metales total es el peor escenario posible y, si se cumplen los criterios de biodisponibilidad para este caso, dichos criterios se van a cumplir seguro para el caso del procedimiento estándar.

Los SEM se han calculado según la expresión mostrada en la sección 2:

$$SEM = \sum (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg)$$

Los valores de los AVS se han tomado de la extracción en frío comentada anteriormente. La razón es la, ya comentada, posible sobreestimación de los AVS mediante este procedimiento, comentada en la sección 4.1. Además, como los valores de los AVS en la extracción en frío son, en su mayoría, menores que en la extracción en caliente, si se cumplen los criterios de biodisponibilidad para este caso, dichos criterios se van a cumplir seguro para el caso de la extracción en caliente. Es decir, estaríamos otra vez en el peor escenario posible.

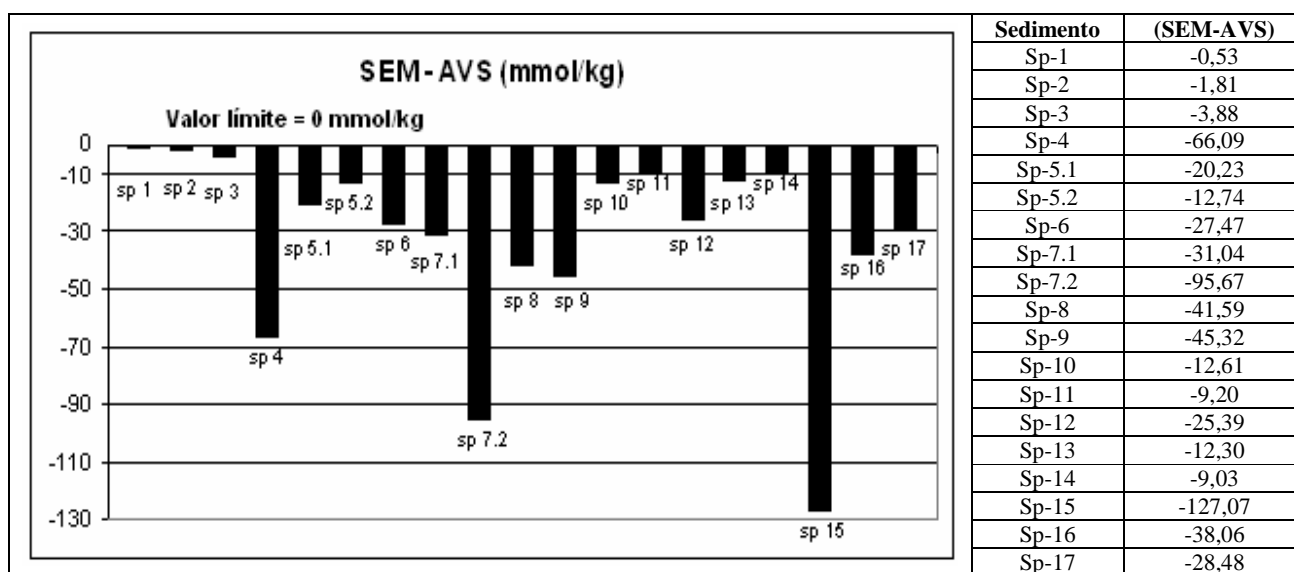
En la tabla 11 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 11.- Concentraciones de metales (mg/kg seco) y AVS.

Sedimento	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Σ SEM (mmol/kg seco)	AVS (mmol/kg seco)
Sp-1	0,14	8,0	20,1	12,4	69	0,36	1,53	3,34
Sp-2	0,19	15,7	24,4	15,5	74	0,04	1,80	4,79
Sp-3	0,24	14,9	24,8	19,2	79	0,11	1,88	5,84
Sp-4	0,31	35,3	18,4	17,2	129	0,07	2,85	69,66
Sp-5.1	0,26	13,1	18,5	15	69	0,24	1,59	24,33
Sp-5.2	0,20	8,9	14,9	11	60	0,19	1,32	17,03
Sp-6	0,39	31,1	26,2	28,8	187	0,13	3,81	36,53
Sp-7.1	4,32	12,6	11,7	14,2	60	0,08	1,36	33,80
Sp-7.2	10,9	107,0	15,7	21,7	70	0,15	3,13	103,93
Sp-8	1,89	144,0	40,6	59,7	1.728	1,00	29,43	72,80
Sp-9	0,40	19,5	11,9	18,1	140	0,37	2,66	48,01
Sp-10	--	12,9	15,5	18,8	112	--	2,19	15,45
Sp-11	--	4,4	4	5,4	60	--	1,06	8,93
Sp-12	--	21,1	12,4	33	99	--	2,07	24,75
Sp-13	--	14,5	10,5	15,1	60	--	1,33	14,48
Sp-14	--	6,7	12,2	9,6	60	--	1,24	12,51
Sp-15	--	96,1	47,7	47,4	2.580	--	41,80	177,80
Sp-16	--	13,4	14,9	12,6	68	--	1,51	43,26
Sp-17	--	20,2	11,5	13,6	60	--	1,44	26,67

Como puede observarse en la tabla 11, el valor de los AVS es superior al de los SEM en todos los sedimentos. Tal y como se ha comentado en la introducción, se establece un valor de SEM-AVS de 0 mmol/kg como valor límite para determinar la biodisponibilidad de metales en sedimentos. Como puede verse en la figura 4, todos los sedimentos presentan valores negativos por lo que la biodisponibilidad de los metales es muy limitada.

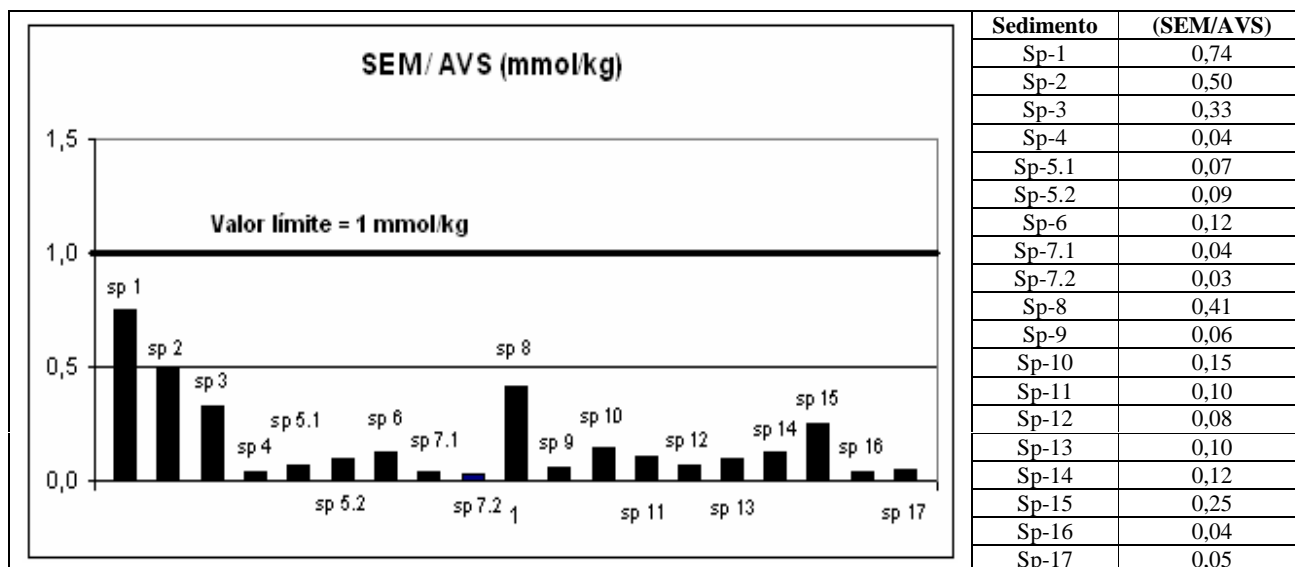
Figura 4.- Comparativa SEM-AVS.



Otro procedimiento para comparar los AVS y los SEM se muestra a continuación. Se establece un valor de SEM/AVS de 1 mmol/kg como valor límite para determinar la biodisponibilidad de metales en sedimentos. Como puede verse en la figura 5, todos los

sedimentos presentan valores menores que 1 por lo que la biodisponibilidad de los metales es muy limitada.

Figura 5.- Comparativa SEM/AVS.



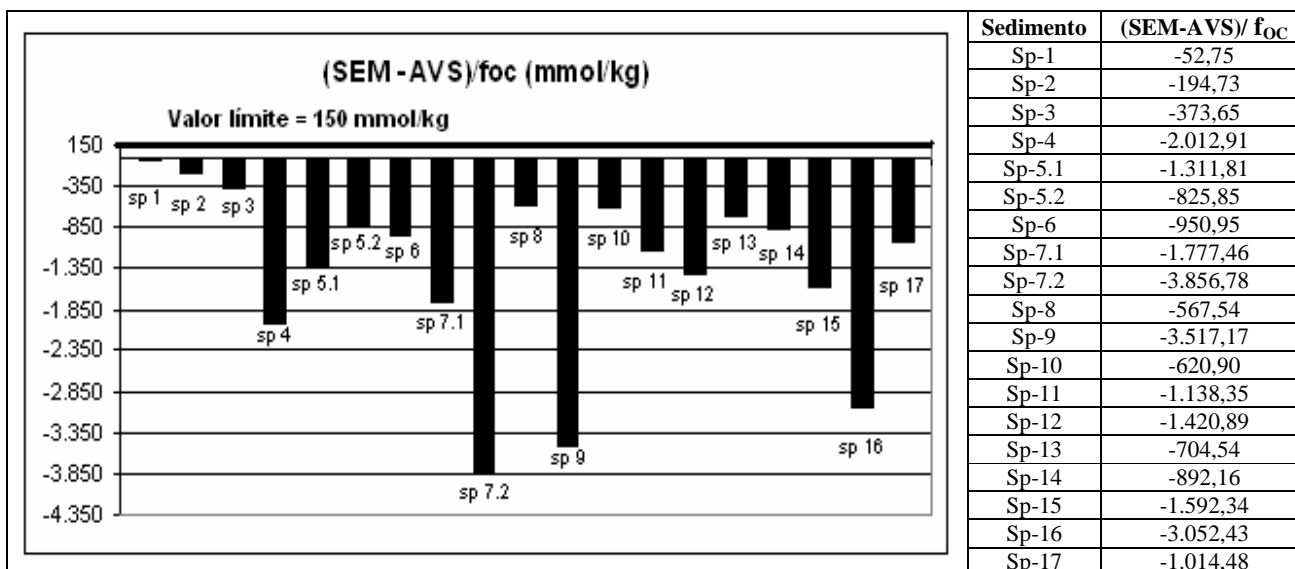
Los valores obtenidos en los sedimentos sp1 y sp2 presentan los valores más cercanos respecto a los valores límites considerados. Debido a ello, habría que prestar atención a la evolución de los valores de los SEM y AVS en futuras determinaciones de los mismos.

4.3.2-Comparación entre AVS, SEM y materia orgánica

En principio, tal y como se ha explicado en la introducción, como la diferencia SEM-AVS es menor que 0, la biodisponibilidad de los metales es muy limitada y no se espera que haya contaminación por parte de ellos. Sin embargo, se va a tener en cuenta el contenido en materia orgánica de los sedimentos para ver su influencia en la biodisponibilidad de los metales. Se han tomado como valores de materia orgánica los obtenidos mediante el método de oxidación húmeda.

En la sección 2, se ha comentado que se establece un valor de $(SEM-AVS)/f_{OC}$ de 150 mmol/kg como valor límite para determinar la biodisponibilidad de metales en sedimentos. Como puede verse en la figura 6, todos los sedimentos presentan valores negativos por lo que la biodisponibilidad de los metales calculada por este método es también muy limitada.

Figura 6.- Comparativa SEM-AVS/ f_{OC} .



Por tanto, puede concluirse que no se espera contaminación por parte de metales en los sedimentos estudiados.

Sin embargo, los metales presentes en forma de MeS se pueden oxidar y pasar a la matriz acuosa y aumentar su biodisponibilidad. Esta oxidación puede verse favorecida por las variaciones de caudal del río y la posible agitación de los sedimentos, así como cambios en regímenes lluviosos o estacionales.

5.-CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la determinación de los sulfuros ácidos volátiles (AVS) en sedimentos, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Ha sido necesario modificar el método del Instituto de Carboquímica para poder emplearlo en muestras de sedimentos.
- Se han modificado condiciones de operación (utilización de muestra húmeda) como cantidades de muestra (≥ 25 g) y reactivos (cantidad de HCl empleada) para la correcta adaptación del método.
- Hay diferencias estadísticas con un intervalo de confianza del 95% entre el método de extracción en frío y el método de extracción en caliente.
- Esta diferencia se puede deber a que el método de extracción en caliente puede extraer una parte de la materia sulfurada en forma de piritas. Las piritas no se consideran parte de los AVS, por lo que la extracción en caliente puede llevar a una sobreestimación de los AVS.
- El contenido de los AVS está asociado con el tipo de sedimento.

Por otra parte, de los resultados obtenidos en la determinación del carbono orgánico en sedimentos, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- El Método 2540G es diferente al método 2540G corregido y el método de oxidación húmeda con un 95% de probabilidad.
- No hay diferencias estadísticas con un intervalo de confianza del 95% entre el método 2540G corregido y el método de oxidación húmeda.
- La elección de un método u otro dependerá de la disponibilidad de los reactivos (dicromato potásico en el caso del método de oxidación húmeda) o del aparato necesario para la medida (mufla en el caso del método de calcinación corregido).
- El contenido de carbono orgánico está asociado con el tipo de sedimento.

Además, el análisis de biodisponibilidad llevado a cabo muestra que, tanto por el método SEM-AVS o el método SEM-AVS/ f_{OC} , la biodisponibilidad de los metales es muy limitada en los sedimentos estudiados. Es decir, no se espera contaminación por parte de los metales. Por tanto, no se espera bioacumulación de metales en los organismos bentónicos que vivan en las zonas estudiadas.

6.-PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO

1. Debido a que los metales presentes en forma de MeS se pueden oxidar, tal y como se ha explicado en la sección 4.3.2, los resultados obtenidos puntualmente en un periodo determinado (verano), pueden ser diferentes en otro periodo (invierno). Es decir, la biodisponibilidad puede ser diferente en función de la época del año debido a variaciones del régimen de caudal o a las precipitaciones a lo largo del año. Por tanto, se podría crear una red de control anual y hacer un seguimiento de las variaciones mensuales tanto de los AVS como de los SEM. De esta manera, se podría comprender mejor las evoluciones, las variaciones y las causas de una posible diferencia de biodisponibilidad de los metales a lo largo de un año.
2. La distribución de los AVS en los sedimentos no es homogénea. Es decir, la cantidad de AVS en la superficie no tiene porqué ser la misma que a una determinada profundidad. Esta circunstancia es importante porque los organismos bentónicos suelen vivir en la superficie de los sedimentos, por lo que la biodisponibilidad puede ser menor en la superficie y, por tanto, existir un peligro de bioacumulación. Por tanto, se podría estudiar la variación de los AVS en los sedimentos en función de la profundidad del mismo. De este modo, se podría realizar un estudio de biodisponibilidad de los metales en función de la profundidad del sedimento.
3. Los AVS también se podrían cuantificar por cromatografía de gases. El H_2S formado en el ataque ácido se podría cuantificar en una columna cromatográfica acoplada a un detector conductimétrico. De esta manera, la precisión de los resultados obtenidos sería mayor y se evitarían posibles errores debidos al empleo de una valoración.
4. Debido a que la materia sulfurada está principalmente presente en forma de mackinawita (FeS) y piritas (FeS_2), se podría utilizar alguna técnica que permita conocer la proporción de ambas sustancias en los sedimentos. Esta distinción es importante porque, como ya se ha comentado, las piritas no se consideran parte de los AVS. De esta manera se podría cuantificar exactamente las cantidades de ambas sustancias y minimizar los posibles errores cometidos en la cuantificación llevada a cabo por los métodos empleados en este trabajo. Se podría utilizar alguna técnica de difracción.
5. Finalmente proponer la realización de un modelo matemático que relacione la variación de las concentraciones de los metales en función de la profundidad, la transferencia de materia tanto por difusión como por convección a través del sedimento y las posibles reacciones con diferentes especies presentes (hidróxidos de hierro, oxidación de MeS con el oxígeno disuelto del río.....etc). Realizando diferentes experimentos se podrían calcular coeficientes difusionales, convectivos, porosidad del sedimento...etc y proponer un mecanismo que explique las relaciones de las concentraciones de los metales en el propio sedimento, en el agua intersticial del mismo y en la matriz acuosa del río a lo a lo largo del tiempo.

7.-BIBLIOGRAFÍA

Método Instituto de Carboquímica (1987) "AZUFRE DE SULFUROS" Zaragoza, España

J.A. McGrath, P.R. Paquin, D.M. Di Toro (2002) "USE OF THE SEM AND AVS APPROACH IN PREDICTING METAL TOXICITY IN SEDIMENTS" ICMM Fact Sheet on Environmental Risk Assessment, Number 10

D.J. Hansen, D.M. DiToro, W.J. Berry, W.S. Boothman, R.M. Burgess, G.T. Ankley, D.R. Mount, J.A. McGrath, H.E. Bell, M.C. Reiley, C.S. Zarba (2005) "PROCEDURES FOR THE DERIVATION OF EQUILIBRIUM PARTITIONING SEDIMENT BENCHMARKS (ESBS) FOR THE PROTECTION OF BENTHIC ORGANISMS: METAL MIXTURES (CADMIUM, COPPER, LEAD, NICKEL, SILVER, AND ZINC)" U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Mid-Continent Ecology Division, Duluth, MN

J.R. Filip, J.J. Middelburg (2005) "ACID-VOLATILE SULFIDE (AVS), A COMMENT", Marine Chemistry, Volume 97, Issues 3-4, 20, Pages 206-212

D. Rickard, J.W. Morse (2005) "ACID VOLATILE SULFIDE (AVS)", Marine Chemistry, Volume 97, Issues 3-4, Pages 141-197

M.Prica, B.Dalmacija, S. Rončević, D. Krčmar, M. Bečelić (2008) "A COMPARISON OF SEDIMENT QUALITY RESULTS WITH ACID VOLATILE SULFIDE (AVS) AND SIMULTANEOUSLY EXTRACTED METALS (SEM) RATIO IN VOJVODINA (SERBIA) SEDIMENTS", Science of The Total Environment, Volume 389, Issues 2-3, Pages 235-244

H.J. De Lange, C. Van Griethuysen, A.A. Koelmans (2008) "SAMPLING METHOD, STORAGE AND PRETREATMENT OF SEDIMENT AFFECT AVS CONCENTRATIONS WITH CONSEQUENCES FOR BIOASSAY RESPONSES", Environmental Pollution, Volume 151, Issue 1, Pages 243-251

B. Lasorsa, A. Casas (1996) "A COMPARISON OF SAMPLE HANDLING AND ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF ACID VOLATILE SULFIDES IN SEDIMENT", Marine Chemistry, Volume 52, Issues 3-4, Pages 211-220

D. Di Toro, C.S. Zarba, D.J. Hansen, W.J. Berry, R.C. C.E. Swartz, Cowan, S.P. Pavlou, H.E. Allen, N.A. Thomas, P.R. Paquin (1991) "TECHNICAL BASIS FOR ESTABLISHING SEDIMENT QUALITY CRITERIA FOR NONIONIC ORGANIC CHEMICALS USING EQUILIBRIUM PARTITIONING", Environmental Toxicology and Chemistry. Volume 10, Pages 1541-1583.

S.E. Bufflap, H.E. Allen (1994) "SEDIMENT PORE WATER COLLECTION METHODS FOR TRACE METAL ANALYSIS: A REVIEW", Water Research, Volume 29, Issue 1, Pages 165-177

M.C. Casado-Martínez, J.L. Buceta, M.J. Belzunce, T.A. DelValls (2006) "USING SEDIMENT QUALITY GUIDELINES FOR DREDGED MATERIAL MANAGEMENT IN COMMERCIAL PORTS FROM SPAIN", Environment International, Volume 32, Issue 3, Pages 388-39

D.J. McCauley, G. M. DeGraeve, T. K. Linton (2000) "SEDIMENT QUALITY GUIDELINES AND ASSESSMENT: OVERVIEW AND RESEARCH NEEDS", Environmental Science & Policy, Volume 3, Supplement 1, Pages 133-144

P.R. Paquin, J.W. Gorsuch, S. Apte, G.E. Batley, K.C. Bowles, P.G. C. Campbell, C.G. Delos, D.M. Di Toro, R.L. Dwyer, F. Galvez, R.W. Gensemer, G.G. Goss, C. Hogstrand, C.R. Janssen, J.C. McGeer, R.B. Naddy, R.C. Playle, R.C. Santore, U. Schneider, W.A. Stubblefield (2002) "THE BIOTIC LIGAND MODEL: A HISTORICAL OVERVIEW", Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, Volume 133, Issues 1-2, Pages 3-35

H.E. Bell, W.J. Berry, D.M. Di Toro, D.J. Jasen, J.S. Meyer, J.L. Mitchell, P.R. Paquin, M.C. Reiley, R.C. Santore (1999) "INTEGRATED APROACH TO ASSESSING THE BIOAVAILABILITY AND TOXICITY OF METALS IN SURFACE WATERS AND SEDIMENTS", U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Washington D.C.

G.W. Patton, E.A. Crecelius (2001) "SIMULTANEOUSLY EXTRACTED METALS/ACID-VOLATILE SULFIDE AND TOTAL METALS IN SURFACE SEDIMENT FROM THE HANFORD REACH OF THE COLUMBIA RIVER AND THE LOWER SNAKE RIVER", Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RL01830, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352

B.A. Schumacher, (2002) "METHODS FOR THE DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) IN SOILS AND SEDIMENTS" EPA, Environmental Sciences Division National Exposure Research Laboratory, Las Vegas, E.E.U.U.

S. Hernández, C. Franco, C. Herrera (2008) "CARBONO ORGÁNICO Y MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHÍA CONCEPCIÓN" Ciencia...Ahora, N° 21, año 11

L.S. Leong, P.A. Tanner (1999) "COMPARISON OF METHODS FOR DETERMINATION OF ORGANIC CARBON IN MARINE SEDIMENT", Marine Pollution Bulletin, Volume 38, Issue 10, Pages 875-879

A.E. Greenberg, L.S. Clescerl, A.D. Eaton (1998) "STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER" American Public Health Association

V. Jensen (2003) "DESK STUDY ON TOTAL ORGANIC CARBON (TOC)" Eurofins A/S, Horizontal

BS 1377:1990 "METHODS OF TEST FOR SOILS FOR CIVIL ENGINEERING PURPOSES. GENERAL REQUIREMENTS AND SAMPLE PREPARATION", British Standards Institution, 28-Feb-1990

G. Visco, L. Campanella, V. Nobili (2005) "ORGANIC CARBONS AND TOC IN WATERS: AN OVERVIEW OF THE INTERNATIONAL NORM FOR ITS MEASUREMENTS", Microchemical Journal, Volume 79, Issues 1-2, XI Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Pages 185-191