

ANEXO 1

PROBLEMÁTICA DE LA PRESENCIA DE METALES EN SEDIMENTOS

ÍNDICE DE ANEXO 1

1.-INTRODUCCIÓN.....	1
2.-PUNTOS DE REFERENCIA DE TOXICIDAD (ESBs)	2
2.1.-ESBs para metales en sedimentos.....	2
3.-ANÁLISIS DE BIODISPONIBILIDAD DE METALES	7
3.1-Modelo ΣSEM -AVS	7
3.2.-Modelo (ΣSEM-AVS)/foc	8
3.3-Modelo ESBs del agua intersticial	10
4.-COMENTARIOS FINALES	12
5.-PROCEDIMIENTO PROPUESTO	13

1.-INTRODUCCIÓN

Los sedimentos se forman por la deposición de capas de partículas finas en los lechos de los ríos, lagos, estuarios y océanos. Funcionan como un compartimento importante del ecosistema acuático y sirven como hábitat de muchas especies de organismos. Comprenden fases minerales de diversos tamaños, incluyendo arcilla y arena, mezcladas con materia orgánica.

Una característica importante de los sedimentos es su capacidad de servir como reservorio de metales traza en el medio ambiente acuático debido a procesos geoquímicos naturales y actividades antropogénicas. 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 (McCauley et al. 2000).

La Directiva Marco del Agua (DMA) y las directivas contempladas en su anexo IX, así como la Directiva 2008/105/CE, obligan a los Estados Miembros a establecer estaciones de vigilancia para el control de la contaminación en el medio acuático causada por sustancias peligrosas, consideradas como tales las tóxicas, persistentes y bioacumulables, aguas abajo de sus puntos de emisión.

La directiva 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.

La Confederación Hidrográfica del Ebro diseñó en 1992 una red de control a lo largo de la cuenca, denominada Red de Control de Sustancias Peligrosas (RCSP) cuyo objetivo es controlar la concentración de las sustancias de la Lista I y Lista II, que están recogidas en las Directivas mencionadas y comprobar si sus concentraciones varían con el tiempo. En la Lista II se recogen los metales indicados en este trabajo.

El control exige la toma de muestras de agua, de sedimentos y de biota, habitualmente peces. En agua se han fijado normas de calidad ambiental, mientras que en sedimentos y biota el objetivo es que la concentración no aumente significativamente con el tiempo con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales.

2.-PUNTOS DE REFERENCIA DE TOXICIDAD (ESB_s)

Los contaminantes en el fondo de los sedimentos de lagos, ríos, humedales, estuarios, aguas costeras y marinas crean la degradación continua del medio ambiente, incluso cuando las concentraciones del agua cumplan las normas de calidad correspondientes.

La ausencia de puntos de referencia de toxicidad (ESBs, por sus siglas en inglés) hace difícil la evaluación con precisión del alcance de los riesgos ecológicos de los sedimentos contaminados y el hecho de identificar, priorizar y ejecutar las actividades adecuadas de limpieza y los controles de origen.

El modelo de partición puede ser usado para calcular ESBs para organismos bentónicos para los cuales sólo existen datos de toxicidad en agua, tanto de ríos como marina. Estos puntos de referencia se basan en la concentración biológicamente disponible de la sustancia en los sedimentos (Hansen et al. 2005).

2.1.-ESB_s para metales en sedimentos

La presencia de metales como el cadmio, cobre, plomo, níquel, zinc y mercurio es comúnmente elevada en sedimentos acuáticos. Estos metales son una preocupación potencial de los ambientes acuáticos debido a su toxicidad y a su naturaleza persistente en el medio. Por lo tanto, ha habido diversas propuestas para la derivación de ESBs en sedimentos para la protección de las comunidades bentónicas (Allen et al. 1999).

Por ejemplo, se ha propuesto como ESBs la medición total de metales en los sedimentos. Una limitación importante de este tipo de enfoque es que el vínculo causal entre la concentración medida de los metales y la toxicidad observada no se puede establecer porque los valores obtenidos se basan en concentraciones totales de metales y no en concentraciones biodisponibles. Es decir, para cualquier concentración de metales total dada, los efectos toxicológicos adversos pueden o no ocurrir, dependiendo de las características físico-químicas de los sedimentos (Di Toro et al. 1991).

El modelo de partición permite calcular ESBs para las mezclas de los metales considerados, es decir, cadmio, cobre, plomo, níquel, zinc y mercurio. El modelo tiene en cuenta tanto la fase sólida del sedimento como el agua intersticial del mismo, es decir, se basa en el cálculo de concentraciones biodisponibles, no en concentraciones totales.

EL MODELO DE PARTICIÓN

El modelo de partición ha sido uno de los enfoques más estudiados y utilizados para desarrollar directrices estándar de calidad de aguas en los Estados Unidos (Di Toro et al. 1991). Este modelo de partición y la metodología presentada en este anexo constituyen un medio para estimar la concentración de un metal que pueda estar presente en los sedimentos al tiempo que ofrece unos valores umbrales que permiten distinguir entre la posible o no toxicidad de dicho sedimento.

Este modelo se basa en el supuesto de que la distribución de los metales entre los distintos compartimentos de la matriz del sedimento (la fase sólida y el agua intersticial) se puede predecir en base a las propiedades físicas y químicas del mismo. Por tanto, se asume que existe un equilibrio dinámico entre las fases, siendo un paso adelante respecto otros modelos que consideran solamente la interacción de los metales con la masa de agua sin tener en cuenta el carbono orgánico. En la figura 1 puede verse un esquema de los dos modelos.

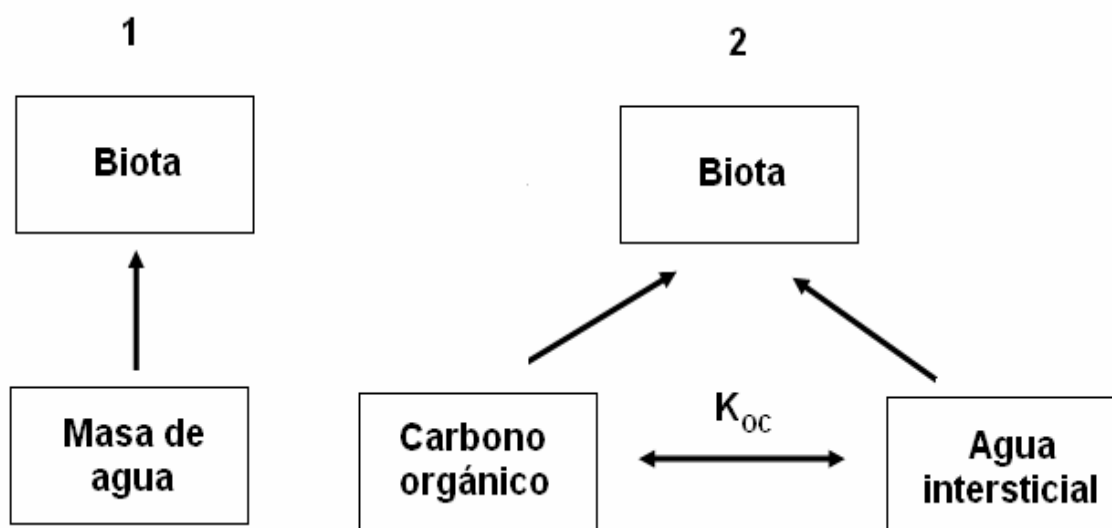


Figura 1.- 1: Modelo de interacción masa de agua-biota. 2: Modelo de interacción agua intersticial-carbono orgánico-biota. K_{oc} es el coeficiente de partición del carbono orgánico (Hansen et al. 2005).

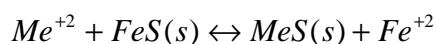
Este planteamiento ha sido apoyado por los resultados de diversas pruebas de toxicidad en sedimentos, que indican que existen correlaciones positivas entre los efectos biológicos observados y las concentraciones de los metales medidos en el agua intersticial (Hansen et al. 2005; Paquin et al. 2002).

En el caso de los metales, los ESBs están destinados a proporcionar valores de referencia que proporcionen protección a los organismos bentónicos de toxicidad directa debida a dichos metales. Sin embargo, los ESBs no consideran los efectos antagonísticos, aditivos o sinérgicos de otros contaminantes en combinación con mezclas de metales. Los ESBs tampoco consideran el potencial de bioacumulación y transferencia trófica de mezclas de metales para la vida acuática, la fauna o los seres humanos.

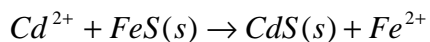
Este modelo se puede enfocar desde tres perspectivas. El primer enfoque considera que la biodisponibilidad de los metales considerados está relacionada con la cantidad de sulfuros ácidos volátiles (AVS, por sus siglas en inglés) del mismo.

La fase de particionamiento principal que controla la actividad del metal en el sedimento son los sulfuros ácidos volátiles (AVS) (Di Toro et al., 1991). Los AVS se unen, en base molar, a los metales catiónicos considerados, formando complejos insolubles con los sulfuros permitiendo una disponibilidad biológica mínima.

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:



Di Toro et al. (1990), realizaron experimentos con sedimentos que contenían FeS a los que les iban añadiendo una disolución que contenía Cd^{+2} para demostrar la relación anterior. Hallaron que conforme el cadmio se añade a los sedimentos, el sulfuro de hierro en fase sólida se disuelve y produce la liberación de sulfuro, el cual queda disponible para la formación de sulfuro de cadmio. La reacción propuesta es la siguiente:



En la figura 2 se muestran tanto las concentraciones de Cd^{+2} como de Fe^{+2} frente al ratio molar Cd^{+2}/FeS . La reacción propuesta explicaría los resultados obtenidos en los experimentos.

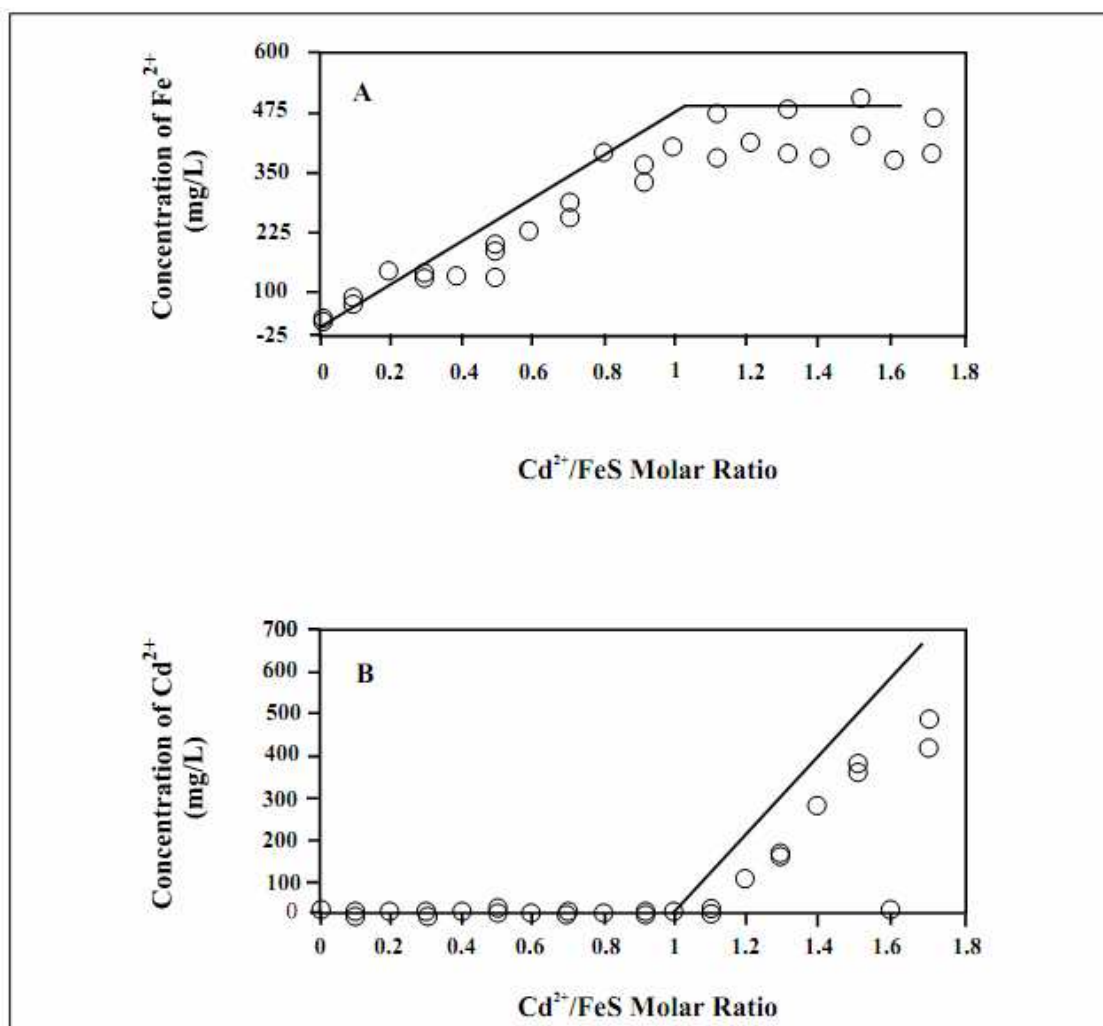


Figura 2.- Concentraciones de hierro (A) y cadmio (B) en el sobrenadante de la titulación de FeS con Cd^{2+} . La línea continua representa el resultado esperado de la teoría. (Di Toro et al. 1990)

La determinación de las concentraciones de los AVS y su comparación con la suma de los metales extraídos simultáneamente (SEM, por sus siglas en inglés) 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 (Prica et al. 2008). 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).

Existe un segundo indicador de biodisponibilidad que es una mejora del primero. En este caso, se tiene en cuenta que la materia orgánica natural, que suele tener carga negativa, puede reaccionar con los metales divalentes considerados. Por tanto, existe una relación entre el contenido en carbono orgánico del sedimento y la biodisponibilidad de los metales. El término empleado para predecir la toxicidad del sedimento es $(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/\text{foc}$. El valor límite encontrado para predecir la toxicidad se cifra en $150 \mu\text{mol/g}_{\text{OC}}$. Por tanto, no se espera toxicidad causada por metales cuando el término $(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/\text{foc}$ sea inferior a $150 \mu\text{mol/g}_{\text{OC}}$ (McGrath et al. 2002).

El uso del término (Σ SEM-AVS)/foc reduce la variabilidad asociada con la predicción de la toxicidad de los sedimentos, ya que tiene en cuenta la fracción de carbono orgánico presente en dicho sedimento, la cual posee la capacidad de asociarse con los metales y reducir su biodisponibilidad.

Existe otro enfoque para conocer la biodisponibilidad que se realiza desde la perspectiva de las concentraciones en el agua intersticial del sedimento. Se introduce un término, el valor crónico final (FCV, por sus siglas en inglés), el cual indica la concentración del metal en agua que produce efectos adversos. Se emplea el término $\Sigma M_{i,d}$ que indica el sumatorio de las concentraciones de cada uno de los metales disueltos y el término FCV. Por tanto, los sedimentos que contienen estos metales no deben causar toxicidad directa para los organismos bentónicos si la suma de las concentraciones en el agua intersticial para cada uno de los metales ($\Sigma M_{i,d}$) dividido por sus respectivos FCV es menor o igual que 1.

Se puede resumir que el modelo de partición empleado en los tres enfoques para conocer la biodisponibilidad considera:

1. La partición de los metales entre los AVS, el carbono orgánico y el agua intersticial se aproxima a un equilibrio dinámico.
2. La partición de los metales entre la fase sólida del sedimento y el agua intersticial se puede predecir sobre la base de las concentraciones relativas de los AVS y Σ SEM.
3. La toxicidad de los sedimentos puede calcularse en función de las concentraciones libres de cada metal en el agua intersticial y sus respectivos FCV.
4. El valor de los ESBs, cuando se superan, no significa que los sedimentos sean inaceptables para la protección de los organismos bentónicos.
5. La toxicidad de los metales en el agua intersticial no tiene en cuenta efectos sinérgicos.

El enfoque de los AVS evita las dificultades metodológicas de muestreo del enfoque del agua intersticial. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los ESBs de los métodos de los AVS no incluyen otras fases aglutinantes de metales de los sedimentos (con la excepción del carbono orgánico).

El uso, tanto de los ESBs de los métodos de los AVS como del método del agua intersticial, mejora las estimaciones de los riesgos de los metales asociados a los sedimentos. Por ejemplo, la ausencia de concentraciones significativas de metales en el agua intersticial en sedimentos potencialmente tóxicos tales que Σ SEM > AVS demuestra que los metales en estos sedimentos no están disponibles. Por tanto, el empleo de ambos enfoques es complementario. Un desarrollo más completo de estos tres enfoques se expone en la sección 3.

Finalmente decir que los ESBs pueden ser útiles como complemento a los actuales instrumentos de evaluación de los sedimentos, para ayudar a evaluar el grado de contaminación de los sedimentos, para ayudar a identificar las sustancias químicas que causan toxicidad, y para servir como valores de referencia que se puedan usar como medidas de control.

3.-ANÁLISIS DE BIODISPONIBILIDAD DE METALES

En esta sección se van a presentar tres modelos disponibles para realizar un análisis de biodisponibilidad de metales en sedimentos:

- Modelo $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$
- Modelo $(\Sigma\text{SEM} - \text{AVS})/f_{\text{OC}}$
- Modelo ESBs del agua intersticial

El modelo de partición predice que los metales se particionan en los sedimentos entre los sulfuros ácidos volátiles, el agua intersticial, los organismos bentónicos y el carbono orgánico presente. Las respuestas biológicas de los organismos bentónicos a estos metales en los sedimentos son diferentes cuando las concentraciones de los sedimentos se expresan en función del peso seco del sedimento, pero similares cuando se expresan como $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$ o $(\Sigma\text{SEM} - \text{AVS})/f_{\text{OC}}$ o $\Sigma M_{i,d}$ dividido por sus respectivos FCV.

3.1-Modelo $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$

La diferencia $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$ proporciona evidencia sobre la biodisponibilidad de los metales (Prica et al. 2008; De Lange et al. 2008; Patton et al. 2001). Si la diferencia $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$ es menor de 0 mmol/Kg seco de sedimento, la biodisponibilidad de los metales es muy limitada. También se usa la relación $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$. Valores $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ 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 1.

Tabla 1.- Procedimientos para analizar la biodisponibilidad de metales en sedimentos.

Método 1	<ul style="list-style-type: none"> • $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 1 \rightarrow$ Peligro potencial (Mirar carbono orgánico) • $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} = 1 \rightarrow$ Valor límite • $\Sigma\text{SEM} / \text{AVS} < 1 \rightarrow$ Biodisponibilidad muy limitada
Método 2	<ul style="list-style-type: none"> • $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} > 0 \rightarrow$ Peligro potencial (Mirar carbono orgánico) • $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} = 0 \rightarrow$ Valor límite • $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} < 0 \rightarrow$ Biodisponibilidad muy limitada

Tal y como se indica en la tabla 1, en caso de que $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 1$ o $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} > 0$ 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.

3.2.-Modelo (Σ SEM-AVS)/foc

Tal y como se ha indicado en el apartado 3.1, en caso de que Σ SEM/AVS > 1 o Σ 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 (μ g/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 $LC50$ (C_s , μ mol/kg sedimento seco) que corresponde a una $LC50$ (μ mol/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.

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

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 1).

$$\Sigma \text{SEM} = \text{AVS} \quad (\text{Ec.3})$$

La incapacidad de predecir la toxicidad mediante la simplificación $\Sigma \text{SEM} = \text{AVS}$ 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 en el apartado 4.1, 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.

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.

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

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). Este dato se ha obtenido de los experimentos realizados sobre especies bentónicas en los que se relaciona la mortalidad de las especies y el término $(\sum SEM - AVS)/f_{oc}$ (Di Toro et al. 2000). En la figura 3 puede verse el resultado de dichos experimentos. Pueden observarse tres zonas diferenciadas:

- La primera zona (No Effects) indica que no se observan efectos adversos si el término $(\sum SEM - AVS)/f_{oc} < 100 \mu\text{mol}/g_{oc}$.
- La segunda zona (Uncertain Effects) indica que los efectos adversos son inciertos si $100 \mu\text{mol}/g_{oc} < (\sum SEM - AVS)/f_{oc} < 150 \mu\text{mol}/g_{oc}$.
- La tercera zona (Effects) indica que se observan efectos adversos si el término $(\sum SEM - AVS)/f_{oc} > 150 \mu\text{mol}/g_{oc}$.

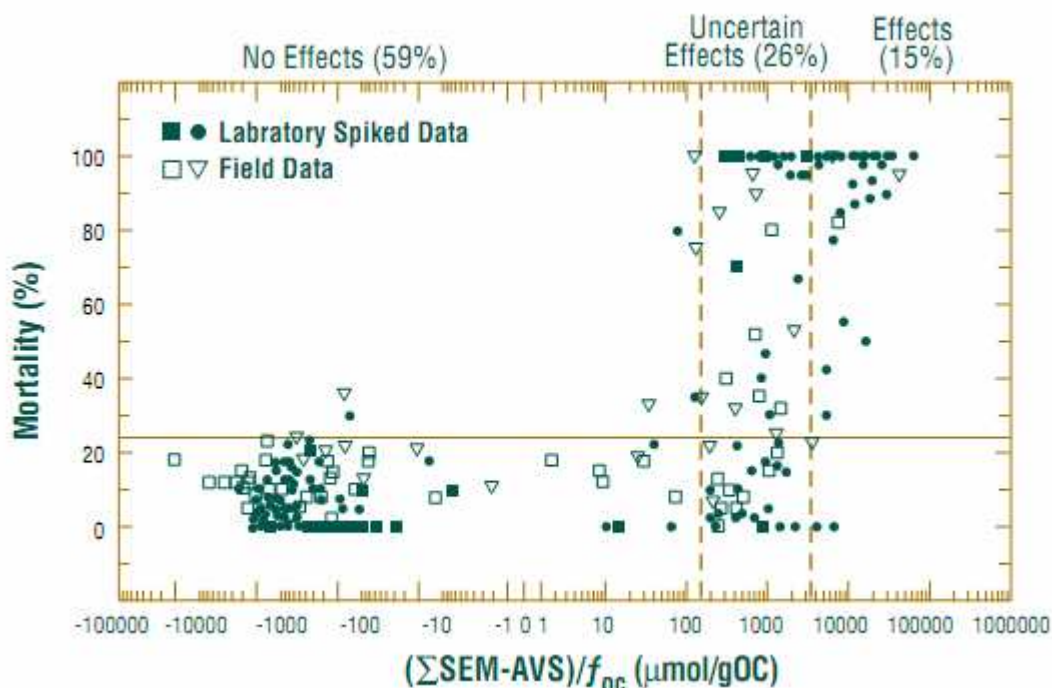


Figura 3.- Mortalidad frente a $(\sum SEM - AVS)/f_{oc}$ (Di Toro et al. 2000).

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

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

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

3.3-Modelo ESBs del agua intersticial

Este modelo se basa en las concentraciones de metal libre en el agua intersticial. La aplicación de ESBs de metales para agua intersticial es complicado debido a las posibles interacciones tóxicas entre los propios metales y otras especies químicas que puedan causar toxicidad. Incluso si las concentraciones individuales de cada metal no superan los valores finales crónicos (FCV) de cada metal, se podrían producir efectos tóxicos.

Para tener en cuenta este efecto, se toma como referencia la concentración libre de cada metal en el agua intersticial dividida por su correspondiente valor FCV, según la ecuación 6:

$$\sum_i \frac{[M_{i,d}]}{FCV_{i,d}} \quad (\text{Ec.6})$$

El término $M_{i,d}$ que indica el sumatorio de las concentraciones de cada uno de los metales disueltos y el término FCV es el valor crónico final (FCV), el cual indica la concentración del metal en agua que produce efectos adversos. La expresión dada por la ecuación 6 es una concentración de efecto útil para los metales disueltos en el agua intersticial. Por tanto, si el valor obtenido es menor o igual a 1, no se esperan efectos tóxicos para los organismos bentónicos (David J. Hansen et al. 2005).

Un desarrollo individual de la ecuación 6 viene dado por la ecuación 7:

$$(\text{Ec.7})$$

$$\sum_i \frac{[M_{i,d}]}{FCV_{i,d}} = \sum_i \frac{[M_{Cd,d}]}{FCV_{Cd,d}} + \sum_i \frac{[M_{Cu,d}]}{FCV_{Cu,d}} + \sum_i \frac{[M_{Ni,d}]}{FCV_{Ni,d}} + \sum_i \frac{[M_{Pb,d}]}{FCV_{Pb,d}} + \sum_i \frac{[M_{Zn,d}]}{FCV_{Zn,d}} + \sum_i \frac{[M_{Hg,d}]}{FCV_{Hg,d}}$$

Por tanto, los sedimentos que contienen estos metales no deben causar toxicidad directa para los organismos bentónicos si la suma de las concentraciones en el agua intersticial para cada uno de los metales ($\sum M_{i,d}$) dividido por sus respectivos FCV es menor o igual que 1.

En la tabla 3 se muestran los valores FCV para cada uno de los metales considerados tanto para aguas fluviales como marinas. Puede observarse una dependencia de la dureza del agua respecto del valor de los FCV en aguas fluviales.

Tabla 3.- Valor crónico final (FCV), basado en la concentración de metal disuelto. (David J. Hansen et al. 2005).

Metal	FCV aguas marinas(µg/L)	FCV aguas fluviales(µg/L)
Cadmio	9,3	$CF^c[e^{(0,7852[\ln(\text{dureza})]-3,490)}]$
Cobre	3,1	$0,960[e^{(0,8545[\ln(\text{dureza})]-1,465)}]$
Plomo	8,1	$0,791[e^{(1,273[\ln(\text{dureza})]-4,705)}]$
Níquel	8,2	$0,997[e^{(0,8460[\ln(\text{dureza})]+1,1645)}]$
Zinc	81	$0,986[e^{(0,8473[\ln(\text{dureza})]+0,7614)}]$

$$CF^c = 1.101672 - [(\ln(\text{dureza}) \times 0,041838)]$$

La forma de extraer el agua intersticial de los sedimentos es por centrifugación del mismo. De esta manera se consigue separar la fase sólida del sedimento del agua intersticial. Una vez realizada la separación de las dos fases se procede a la determinación de la concentración de los metales en dicha agua intersticial ya separada (Bufflap et al. 1994).

Por tanto, los sedimentos que contienen estos metales no deben causar toxicidad directa para los organismos bentónicos si la suma de las concentraciones en el agua intersticial para cada uno de los metales ($\Sigma M_{i,d}$) dividido por sus respectivos FCV es menor o igual que 1, según la ecuación 8:

$$\sum_i \frac{[M_{i,d}]}{FCV_{i,d}} \leq 1 \quad (\text{Ec.8})$$

4.-COMENTARIOS FINALES

El modelo de partición tiene en cuenta la variación de la biodisponibilidad de metales en sedimentos y permite la incorporación de la concentración que puede causar un efecto adverso en organismos bentónicos.

El modelo de partición puede ser usado para calcular puntos de referencia de toxicidad para los cuales sólo existen datos de toxicidad en agua. Los puntos de referencia de toxicidad para mezclas de los metales considerados (cadmio, cobre, plomo, níquel, zinc y mercurio) se obtienen a partir de tres enfoques complementarios.

En el primer enfoque, los sedimentos que contienen estos metales no deben causar toxicidad directa para los organismos bentónicos si $\sum SEM-AVS < 0$.

En el segundo enfoque, que es una mejora del primer enfoque ya que considera que la materia orgánica se puede combinar con los metales considerados, los sedimentos que contienen estos metales no deben causar toxicidad directa para los organismos bentónicos si $(\sum SEM-AVS)/foc < 150$.

En el tercer enfoque, los sedimentos que contienen estos metales no deben causar toxicidad directa para los organismos bentónicos si la suma de las concentraciones en el agua intersticial para cada uno de los metales ($\sum M_{i,d}$) dividido por sus respectivos FCV es menor o igual que 1.

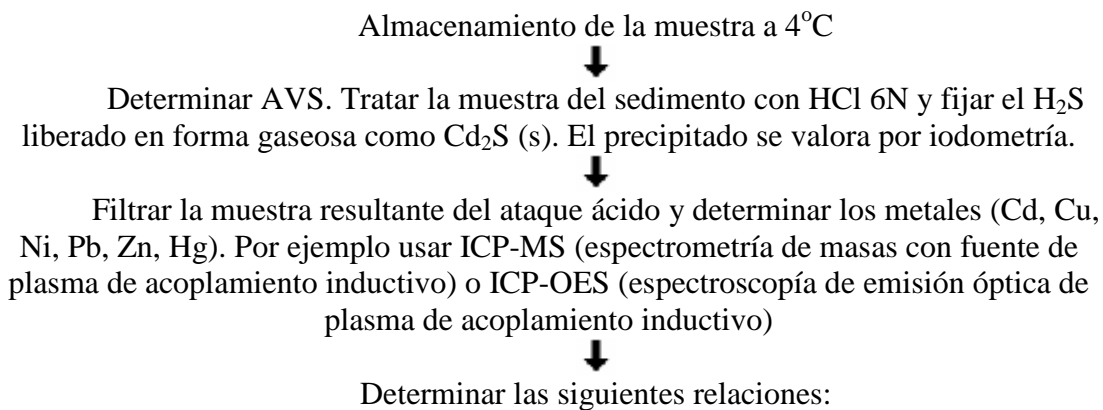
Los límites de los valores $\sum SEM-AVS$ y $(\sum SEM-AVS)/foc$ expuestos en los apartados 4.1 y 4.2 pueden utilizarse para identificar la toxicidad debida a los metales en los sedimentos como poco probable, incierta, o probable.

Si $\sum SEM-AVS > 0$, $(\sum SEM-AVS)/foc > 150$ o $\sum M_{i,d}$ dividido por los respectivos FCV es > 1 , los efectos adversos pueden ocurrir con mayor intensidad a medida que aumenta el valor numérico de estos tres términos.

El modelo de partición no considera los efectos antagónicos, aditivos o sinérgicos de otros contaminantes en los sedimentos en combinación con mezclas de metales o el potencial de bioacumulación y transferencia trófica de las mezclas de metal a la vida acuática, la fauna o los seres humanos.

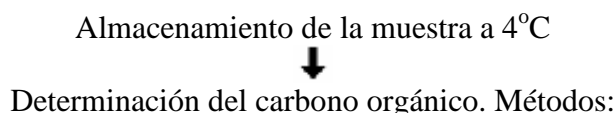
5.-PROCEDIMIENTO PROPUESTO

Para determinar la biodisponibilidad de metales se han de calcular tanto los AVS (Sulfuros Ácidos Volátiles) como la suma de los SEM (Metales Extraídos Simultáneamente). El diagrama de proceso sería el siguiente:



Método 1	<ul style="list-style-type: none"> • $\sum \text{SEM}/\text{AVS} > 1 \rightarrow$ Peligro potencial (Mirar carbono orgánico) • $\sum \text{SEM}/\text{AVS} = 1 \rightarrow$ Valor límite • $\sum \text{SEM}/\text{AVS} < 1 \rightarrow$ Biodisponibilidad muy limitada
Método 2	<ul style="list-style-type: none"> • $\sum \text{SEM}-\text{AVS} > 0 \rightarrow$ Peligro potencial (Mirar carbono orgánico) • $\sum \text{SEM}-\text{AVS} = 0 \rightarrow$ Valor límite • $\sum \text{SEM}-\text{AVS} < 0 \rightarrow$ Biodisponibilidad muy limitada

En caso de que $\sum \text{SEM}/\text{AVS} > 1$ o $\sum \text{SEM}-\text{AVS} > 0$ hay que determinar el carbono orgánico. El diagrama de proceso sería el siguiente:



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

↓

Determinar las siguientes relaciones:

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

$f_{\text{OC}} = \% \text{TOC (carbono orgánico total)}/100$

ANEXO 2

METODOLOGÍA ANALÍTICA

ÍNDICE DE ANEXO 2

1.- DETERMINACIÓN DE LOS AVS EN SEDIMENTOS.....	1
2.- DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO EN SEDIMENTOS	3
2.1.- Método 2540G (APHA-AWWA-WPCF, 1998)	3
2.2.- Método de calcinación + factor corrector	4
2.3.- Método de oxidación húmeda (Walkley-Black titration)	4

1.- DETERMINACIÓN DE LOS AVS EN SEDIMENTOS

a) Muestra y acondicionamiento de la misma

Las muestras fueron recogidas de diferentes ríos pertenecientes a la Confederación Hidrográfica del Ebro, protegidas de la luz y almacenadas a 4°C.

b) Metodología

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.

b) Disoluciones y reactivos

- Disolución 0,2N de iodo (I_2)
- Disolución 0,2N de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$)
- Ácido clorhídrico concentrado
- Acetato de cadmio al 5% en ácido acético al 2%
- 50 g de acetato de cadmio y 20 ml de ácido acético disueltos a 1 litro con agua destilada

c) Materiales

- 1 matraz esférico de 3 bocas de 250 ml
- 1 embudo de adición
- 3 borboteadores
- 1 erlenmeyer de 1 L
- Botella de N_2
- Equipo de valoración

d) Procedimiento experimental

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:

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

Un esquema de la instalación empleada se muestra en la figura 1.

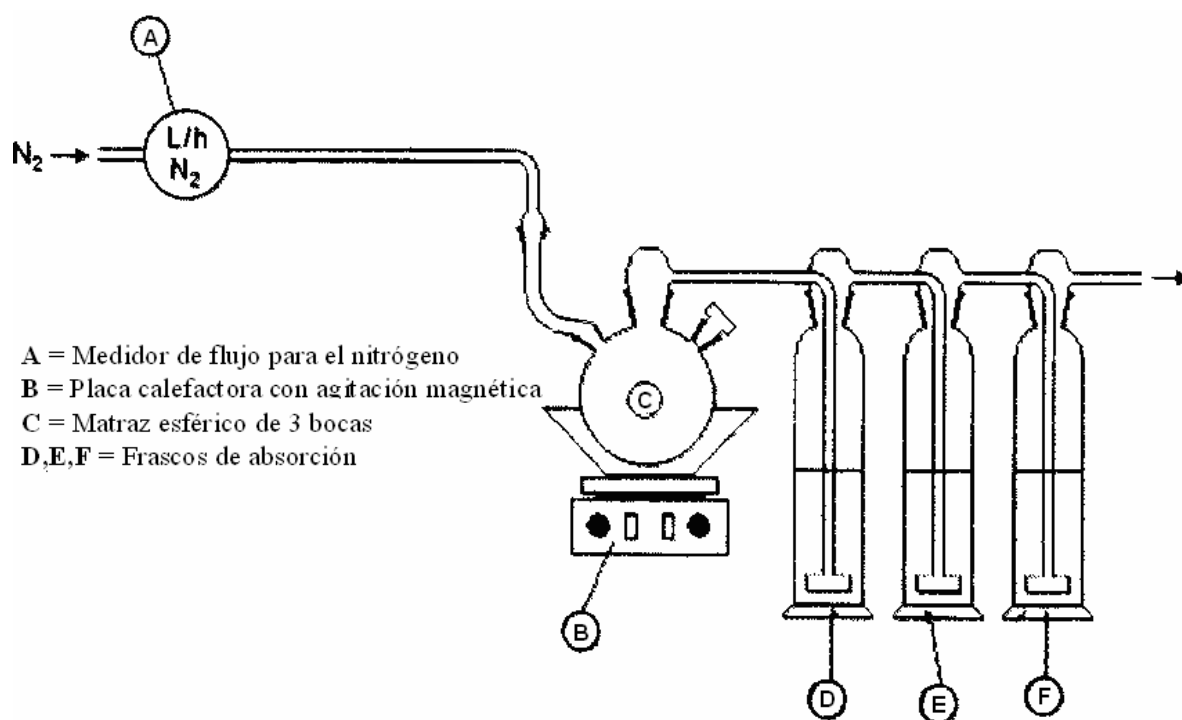


Figura 1- Esquema de la instalación para la medición de los sulfuros.

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

2.- DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO EN SEDIMENTOS

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

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

a) Muestra y acondicionamiento de la misma

Las muestras fueron recogidas de diferentes ríos pertenecientes a la Confederación Hidrográfica del Ebro, protegidas de la luz y almacenadas a 4°C.

b) Metodología

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 asegurarse. 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 asegurarse. 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.

$$\% \text{ _ sólidos _ volátiles } = \frac{(A - D) * 100}{A - B}$$

A = Peso del residuo seco + recipiente, mg

B = Peso del recipiente, mg

C = Peso del sedimento húmedo + recipiente, mg

D = Peso del residuo + recipiente después de la calcinación, mg

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:

$$\% \text{ _ Carbono _ orgánico } = \frac{\% \text{ _ materia _ orgánica }}{1,724}$$

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

2.2.- Método de calcinación + factor corrector

Este método es una variación del método 2540G realizado por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). 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:

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

Siendo 0,35 un factor empírico.

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

a) Muestra y acondicionamiento de la misma

Las muestras fueron recogidas de diferentes ríos pertenecientes a la Confederación Hidrográfica del Ebro, protegidas de la luz y almacenadas a 4°C.

b) Metodología

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.

b) Disoluciones y reactivos

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N: Se disuelven en agua 49,04 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y se diluye la disolución hasta 1 litro
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,5 N: Se disuelven 195,93 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, en 800 mL de agua que contiene 20 mL de H_2SO_4 concentrado y se diluye hasta 1 litro
- Ag_2SO_4 0,25 %: Se disuelven 0,5 g de Ag_2SO_4 en agua y se diluye hasta 200 mL
- H_3PO_4 concentrado al 85 %
- Indicador ferroina
- H_2SO_4 concentrado al 98%

c) Materiales

- Buretas de 25 mL, soporte universal, matraces erlenmeyer de 250 mL, pipetas de 5ml, probeta de 100 mL, matraces aforados de 1000 mL y 200 mL, balanza analítica, estufa de secado.

d) Procedimiento experimental

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 apartado b del apartado 5.1.1. El sedimento seco se trata con 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1 N en 20 mL de H_2SO_4 al 98% y 10 mL de Ag_2SO_4 al 0,25 %. El sulfato de plata se añade para eliminar, por precipitación, iones cloruro que puedan estar presentes en el sedimento.

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%. El agua se añade para detener la reacción y el ácido ortofosfórico para eliminar posibles interferencias de iones hierro (Fe^{+3}) que pueda tener la muestra.

Posteriormente se añaden unas gotas de un indicador (ferroina) y el exceso de $K_2Cr_2O_7$ se valora con una disolución de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ 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:

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

- 10 mL = volumen de $K_2Cr_2O_7$ agregados a la muestra de sedimento
- 1N = Normalidad del $K_2Cr_2O_7$
- T = volumen (mL) gastado de la disolución de Sulfato hierro II y amonio para el exceso de $K_2Cr_2O_7$
- 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 %

Las ecuaciones involucradas tanto para la oxidación del carbono de los sedimentos como para el exceso de $K_2Cr_2O_7$, respectivamente son:



ANEXO 3

RELACIÓN DE LOS CÓDIGOS SP

ÍNDICE DE ANEXO 3

1.-RELACIÓN DE LOS CÓDIGOS SP	1
--	----------

1.-RELACIÓN DE LOS CÓDIGOS SP

Los códigos Sp que aparecen en los sedimentos corresponden a diferentes localizaciones de la Cuenca Del Ebro que pertenecen a la Red de Control de Sustancias Peligrosas (RCSP). Dichas localizaciones se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.- Relación de los códigos Sp y las localizaciones.

Sedimento	Localización
Sp-1	Gállego en Jabarrella
Sp-2	Ebro en presa de Pina
Sp-3	Ebro en Ascó
Sp-4	Segre en Torres de Segre
Sp-5.1 y Sp-5.2	Cinca en Monzón
Sp-6	Arga en Puente la Reina
Sp-7.1 y Sp-7.2	Ebro en Miranda
Sp-8	Zadorra en Vitoria Trespuentes
Sp-9	Ebro en Tortosa
Sp-10	Araquil en Alsasua
Sp-11	Ebro en Conchas de Haro
Sp-12	Ebro en Logroño-Barea
Sp-13	Ega en Arinzano
Sp-14	Gállego en Villuanueva
Sp-15	Huerva en Zaragoza
Sp-16	Jalón en Grisén
Sp-17	Najerilla en Nájera

En la figura 2 se muestra un mapa indicando la localización de los puntos de muestreo.

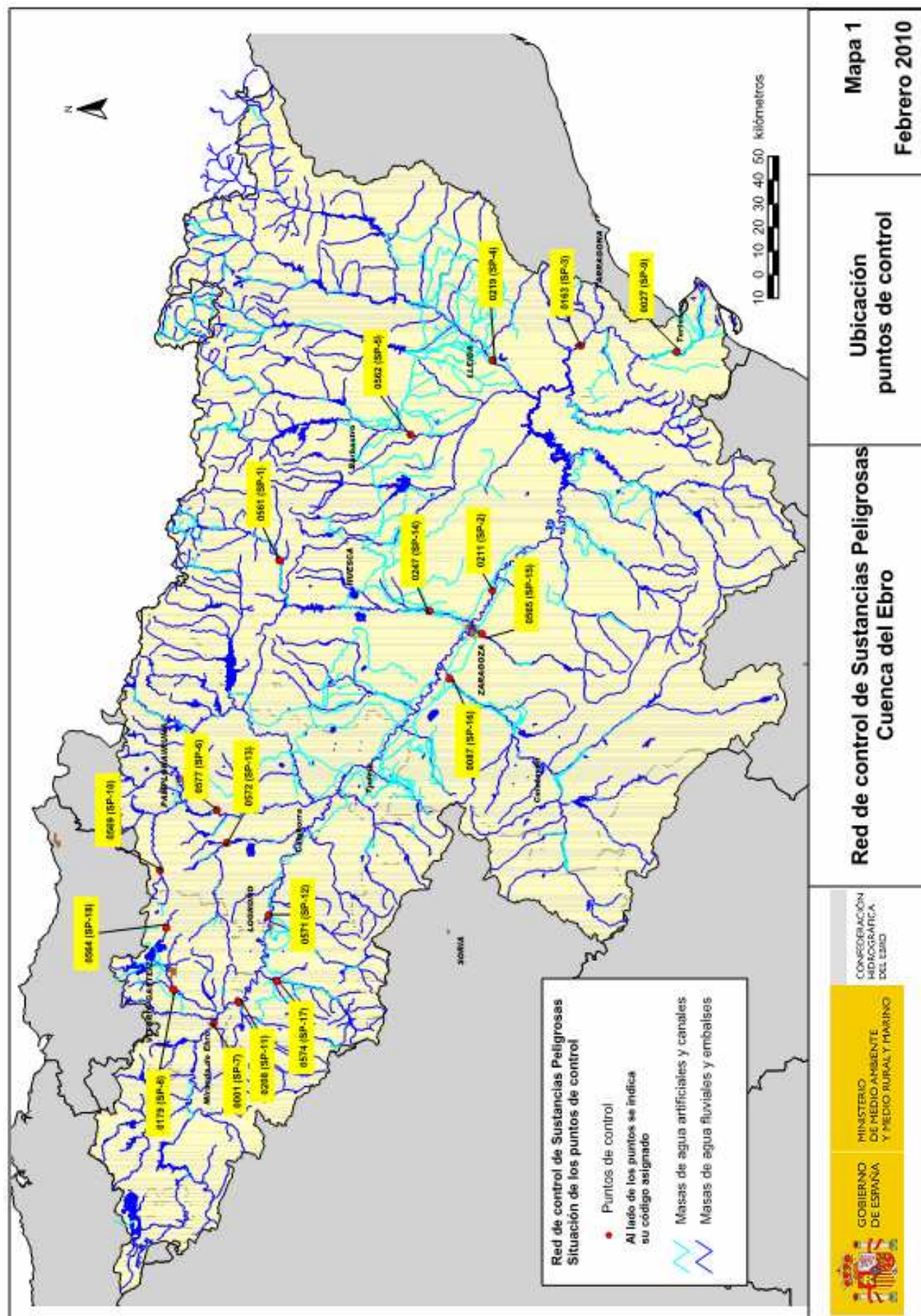


Figura 2- Mapa de la red de control de sustancias peligrosas de la Cuenca del Ebro.