
Estudio de la calidad de las aguas del río Aragón. Caracterización de aguas, sedimentos y peces

Study of the quality of the waters of the Aragon river. Characterisation of waters, sediments and fishes

A.M. Lasheras¹, J.L. Múzquiz², I. Ruiz², M.P. Ormad¹, C. Ortega¹

INTRODUCCIÓN

El agua es un bien ampliamente utilizado para sus distintos usos, así pues dependerá de su calidad el fin al que pueda ser destinada. La Unión Europea ha ido regulando a través de sus distintas directivas aquellos requisitos mínimos que se han de cumplir en las aguas, sedimentos y biota en función del uso que se les vaya a dar.

España, como estado miembro de la Comunidad Europea desde 1986, ha ido incorporando a su ordenamiento jurídico, la normativa europea en materia de medioambiente, y concretamente la relativa a aguas.

Dentro de este ámbito se hace necesaria una profunda caracterización de las aguas, sedimentos y biota, no sólo para pesticidas (mantenidos como centro del estudio), también para otra serie de parámetros, tanto físico-químicos, como microbiológicos y otros microcontaminantes orgánicos.

Los pesticidas han permitido el incremento en la producción de alimentos y mejoras en la salud humana¹. Los daños producidos por su uso y abuso se deben

fundamentalmente a la ignorancia de las propiedades que determinan su comportamiento ambiental (solubilidad en agua, coeficiente de partición líquido/sólido, presión de vapor e ionización, degradabilidad,...), así como a un uso inadecuado de los mismos².

Su peligrosidad viene determinada por su dispersión y distribución en los ecosistemas, dando lugar a la contaminación de distintos medios: agua, sedimentos, alimentos y como consecuencia al hombre.

Los riesgos toxicológicos y ecotoxicológicos de la contaminación por pesticidas del medio y de la bioconcentración a través de las cadenas tróficas van a depender de las propiedades físico-químicas, transformaciones, biotransformaciones, metabolización y persistencia de los diferentes pesticidas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Toma de muestras

Para el presente estudio ha sido seleccionado el Río Aragón a su paso por Sangüesa y Caparrosa.

ANALES Sis San Navarra 1999, 22 (Supl. 3): 245-251.

1. Facultad de Ciencias.
2. Facultad Veterinaria. Universidad de Zaragoza.

Correspondencia:

Dr. José Luiz Múzquiz
Laboratorio de Ictiopatología
Facultad de Veterinaria
Universidad de Zaragoza
C/ Miguel Servet, 177
50013 Zaragoza
E-mail: muzquiz@posta.unizar.es

Se han realizado dos muestreos: el primero en Marzo de 1997 y el segundo en Julio de 1997.

En cada uno de los puntos se tomaron muestras de aguas, sedimento y peces (distintas especies en función del punto).

Las muestras de agua fueron tomadas:

- En botes estériles de plástico para análisis microbiológico

- En botes de vidrio ámbar para análisis de microcontaminantes orgánicos

- En botes de plástico para análisis físico-químico

Para la toma de muestras de sedimentos finalmente se ha escogido la draga de arrastre o rascador y para la toma de peces se utilizó un equipo de pesca eléctrica.

Una vez tomadas las muestras fueron transportadas a 4 °C hasta su recepción en el laboratorio.

Análisis microbiológico

El análisis microbiológico de las muestras de agua se realizó mediante técnicas de microfiltración y cultivo en medios selectivos para aislamiento e identificación bacteriana: mENDO Agar Les; mFC Agar; Slanetz-Bartley; Plate Count Agar y SPS Agar respectivamente.

En el conjunto de estos medios de cultivo se determinaron: Aerobios Totales a 22 °C y 37 °C (Éfc/ml); Anaerobios Sulfito-reductores (Éfc/20ml); Coliformes Totales (Éfc/100ml); Coliformes Fecales (Éfc/100ml) y *Streptococos Fecales* (Éfc/100ml).

Análisis físico-químico

La caracterización físico-química se fundamentó en el estudio de los siguientes parámetros: Temperatura; PH; Oxígeno Disuelto; Sólidos Disueltos Totales; Conductividad; Potencial Redox; Demanda Química de Oxígeno; Amonio; Nitritos; Nitratos; Fosfatos; Sulfatos; Cloruros; Cobre; Dióxido de Carbono; Dureza y Alcalinidad.

Análisis de compuestos orgánicos

Realizado sobre muestras de agua, sedimento y peces.

Basado en técnicas de extracción y concentración de microcontaminantes (extracción líquido-líquido, extracción sólido-líquido). Posteriormente los compuestos fueron detectados por métodos cromatográficos: Cromatografía gaseosa acoplada a detección por captura electrónica (GC/ECD) y Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS)³.

Los métodos de extracción utilizados fueron: Extracción Líquido-Líquido y Purificación⁴ para análisis cuantitativo en agua (6410.B del Standard Method 17th., equivalente al 625 de la EPA)^{5,6} y Extracción Sólido-Líquido Con Cartuchos C18: para análisis cualitativo en agua.

La extracción de los microcontaminantes del sedimento se realizó sin deshidratación previa, los disolventes utilizados para la extracción fueron hexano/acetona (1:1) y se llevó a cabo en un baño de ultrasonidos (sonicación).

Para la extracción de las sustancias de los peces se aisló la grasa así como el hígado. Sobre éstos se realizó el análisis para lo cual los disolventes utilizados fueron hexano/acetona (1:1) y se lleva a cabo en un baño de ultrasonidos (sonicación)^{9,10}.

Veamos los distintos tipos de cromatografía así como las condiciones de análisis para cada uno de los casos:

Análisis Cuantitativo

Con un cromatógrafo HP5890 equipado con un detector de captura electrónica (GC/ECD), columnas capilares e inyección en splitless. Se cuantificó por el método de patrón externo.

Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes:

- Cromatógrafo de gases HP5890.
- Columna cromatográfica HP-5:25 m de longitud.
- Volumen de inyección: 2 ml.
- Inyección en splitless: t = 0,8 seg
- Detector de captura electrónica ECD.
- Gas portador He (1 mL/min).
- Gas auxiliar N₂ (60 mL/min).
- Temperatura del inyector: 250 °C.
- Temperatura del detector: 350 °C.

- Programa de temperatura del horno: 60 °C (1 min) - 4 °C/min hasta 280 °C (0 min).

Análisis Cualitativo

Se realizó con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC/MS, columnas capilares e inyección en splitless.

Las condiciones cromatográficas (GC/MS) fueron las siguientes:

- Cromatógrafo de gases: Varian 3300
- Detector: Espectrómetro de masas ITD Finnigan MAT 800
- Columna: DB-5 (J&W Scientific, 30m x 0,32mm i.d., film 1,8 µm)
- Rampa de temperaturas: 60(1)-4-280(15)
- Volumen de inyección: 2 µL., splitless 0,80 minutos.
- Temperatura inyector: 250 °C

Para obtener los espectros de masas las muestras fueron analizadas por ionización electrónica E.I.^{11,12}.

RESULTADOS

Resultados físico-químicos y microbiológicos

En las tablas 1 y 2 se presentan los datos de calidad de aguas obtenidos tanto para parámetros físico-químicos como microbiológicos.

Pesticidas detectados en muestras de agua, sedimento y peces

Los pesticidas que fueron detectados en las distintas muestras se presentan en la tabla 3. Todos los análisis se realizaron por Cromatografía gaseosa acoplada a detección por captura electrónica¹³⁻¹⁵.

DISCUSIÓN

Como parámetros de calidad se entienden aquellos propios de la composición de los ríos: así quedan englobados dentro de éstos los parámetros físico-químicos, siempre que se encuentren dentro de unos rangos propios de aguas superficiales libres de la influencia antropogénica. Los

Tabla 1. Muestras de agua tomadas en Marzo de 1997.

PARÁMETRO	UNIDAD	CAPARROSO	SANGÜESA
T ^a	°C	12	13
pH	Unidades de pH	8,5	10,8
Oxígeno Disuelto	mg/l	12,2	10,6
Potencial REDOX	mg/l	96,2	86,6
Sólidos Disueltos Totales	mg/l	142,8	101,4
Conductividad	mS/cm	285,6	202,8
Demanda Química de Oxígeno	mg/l	2,5	4,6
Amonio	mg/l	0,02	0,24
Nitritos	mg/l	<0,015	0,02
Nitratos	mg/l	0,4	0,5
Fosfatos	mg/l	0,2	0,2
Sulfatos	mg/l	<40	<40
Cloruros	mg/l	30	<20
Cobre	mg/l	0,1	0,2
Dióxido de Carbono	mg/l	4,5	15,5
Dureza	mg/l	138	165
Alcalinidad	mg/l	162	156
Aerobios Totales a 37 °C	ufc/ml	650	610
Aerobios Totales a 20 °C	ufc/ml	700	2030
Anaerobios Sulfito-reductores	ufc/20ml	2	0
Coliformes Totales	ufc/100ml	10	250
Coliformes Fecales	ufc/100ml	490	180
Estreptococos Fecales	ufc/100ml	3	8

Tabla 2. Muestras de agua tomadas en Julio de 1997.

PARÁMETRO	UNIDAD	CAPARROSO	SANGÜESA
T ^a	°C	13,1	14,5
PH	Unidades de pH	8,20	7,89
Oxígeno Disuelto	mg/l	14,1	15,9
Potencial REDOX	mg/l	121,6	89
Sólidos Disueltos Totales	mg/l	289	294
Conductividad	mS/cm	578	588
Aerobios Totales a 37 °C	ufc/ml	220	690
Aerobios Totales a 20 °C	ufc/ml	570	1320
Anaerobios Sulfito-reductores	ufc/20ml	1	0
Coliformes Totales	ufc/100ml	20	480
Coliformes Fecales	ufc/100ml	0	20
Estreptococos Fecales	ufc/100ml	0	0
Demanda Química de Oxígeno	mg/l	3,9	2,2
Amonio	mg/l	0,04	0,21
Nitritos	mg/l	<0,015	<0,015
Nitratos	mg/l	0,6	1,9
Fosfatos	mg/l	<0,15	0,3
Sulfatos	mg/l	<40	<40
Cloruros	mg/l	<20	<20
Cobre	mg/l	<0,1	<0,1
Dióxido de Carbono	mg/l	5	5
Dureza	mg/l	165	183
Alcalinidad	mg/l	156	159

parámetros microbiológicos también son propios de las aguas, ya que las distintas especies animales, confieren una serie de microorganismos a las aguas, necesarios para los procesos de autodepuración de los ríos.

La influencia del hombre hace que estos parámetros se encuentren en unos niveles de concentración superiores a los esperados, bien a través de actividades industriales y/o domésticas y/o agrarias (agrícolas y ganaderas).

Parámetros de contaminación son aquellos que no estarían de forma natural en las aguas y además resultan tóxicos para aquellas especies que en una forma u otra tienen contacto con las aguas de los ríos.

Los contaminantes orgánicos también tienen dos orígenes: de forma natural encontramos en las aguas compuestos como ácidos carboxílicos, terpenos naturales, aldehidos, alcoholes, etc..., pero existen otros compuestos, como hidrocar-

buros poliinsaturados, disolventes halogenados y pesticidas entre otros, que han sido incorporados a los cauces por el hombre a través de sus distintas actividades.

Dentro de los microcontaminantes orgánicos de origen antropogénico existen aquéllos que están legislados a través de las distintas Directivas Comunitarias y otros que todavía no están regulados.

Los valores adoptados como límites permitidos en las aguas son los contenidos en la Directiva 75/440/CEE relativa a la calidad requerida a las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable.

Para la interpretación de los resultados microbiológicos, los valores de referencia son los descritos por De Kinkelin y col.¹⁶, además de los contenidos en la Directiva de prepotables.

Los resultados microbiológicos encontrados cumplen con los valores establecidos en la legislación correspondiente. La relación entre estos valores da una indica-

Tabla 3. Pesticidas detectados en las muestras analizadas.

PARÁMETRO (µg/L)	CAPARROSO	SANGÜESA
• <i>Pesticidas detectados en muestras de agua tomadas en Marzo de 1998.</i>		
1,3,5 Triclorobenceno	1	n.d.
Hexaclorobutadieno	3	n.d.
Hexaclorobenceno	2	6
g-Hexaclorociclohexano	n.d.	3
Aldrin	n.d.	1
Paration	46	1
Isodrin	6	
pp'-DDD	n.d.	2
pp'-DDE	4	
pp'-DDT	n.d.	2
op'-DDT (ng/g)	n.d.	5
Endrin (ng/g)	8	15
• <i>Pesticidas detectados en muestras de agua tomadas en Julio de 1998.</i>		
1,3,5 Triclorobenceno	4	1
Hexaclorobutadieno	3	n.d.
Hexaclorobenceno	2	6
g-Hexaclorociclohexano	1	3
Aldrin	n.d.	2
Paration	30	6
Isodrin	6	
pp'-DDD	n.d.	2
pp'-DDE	4	
pp'-DDT	n.d.	2
op'-DDT	n.d.	5
Endrin	8	15
• <i>Pesticidas detectados en muestras de sedimento tomadas en Marzo de 1998.</i>		
Paration	15	no detectado
• <i>Pesticidas detectados en muestras de sedimento tomadas en Julio de 1998.</i>		
Paration	15	no detectado
• <i>Pesticidas detectados en muestras de peces tomadas en Marzo de 1998.</i>		
Hexaclorobenceno	5	no detectado
• <i>Pesticidas detectados en muestras de agua tomadas en Julio de 1998.</i>		
Hexaclorobenceno	9	no detectado

ción de contaminación fecal debida a actividades humanas¹⁷.

Los resultados fisico-químicos presentan las siguientes desviaciones:

- pH: ligeramente por encima, debido a la baja desviación no presenta problema. En Sangüesa en la muestra tomada en Marzo de 1997 el pH si está por encima del valor recomendado significativamente, debido a que en el muestreo correspondiente a Julio en el mismo punto el pH desciende hasta 7,89 este dato puede ser debido a una alteración puntual.

- El nivel de cobre detectado cumple con los requisitos establecidos para aguas prepotables de calidad A3, pero resulta digno de mención el nivel al que aparecen por ser potencialmente perjudicial para los peces.

- La dureza pese a no estar legislada para aguas prepotables, presenta unos índices correspondientes a aguas semiduras.

- El nivel de nitritos, está por encima de 0,015. Esto puede ser debido a un principio de contaminación fecal, aunque no llega a ser tal por el nivel medio de con-

centración de los distintos parámetros microbiológicos.

Los microcontaminantes orgánicos legislados encontrados son debidos a actividades industriales (diclorobencenos, triclorobencenos, etc...) y agrícolas (carbamatos, triazinas, isodrin, etc...). Se presentan en unas concentraciones medias a excepción de los carbamatos que se presentan como los compuestos mayoritarios dentro de los orgánicos analizados. Estos son aplicados en la agricultura y si bien no están legislados directamente si indirectamente por estar contenidos como lista 2 de la Directiva 76/464/CEE, su toxicidad no está perfectamente definida, pero debido a los enlaces carbono-nitrógeno que presenta puede ser potencialmente tóxico para las distintas especies¹⁸.

En cuanto a su presencia en sedimentos y peces, por cumplimiento de Directiva se hace necesario un estudio más amplio en el tiempo para poder asegurar que su concentración no aumenta¹⁹.

De forma global podemos decir en cuanto a calidad de aguas que el Río Aragón cumple los requisitos establecidos en la Directiva del Consejo 75/440/CEE, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros, de 16 de junio de 1975, comúnmente conocida como la "Directiva de prepotables". Por los valores encontrados estaría dentro de la Clase A2.

Existen microcontaminantes orgánicos en un rango superior al inicialmente esperado. Se han detectado compuestos organoclorados, de elevada toxicidad, así como otros pesticidas, carbamatos y triazinas, y toda una serie de compuestos derivados de actividades industriales, como ftalatos consecuencia de la industria del plástico e hidrocarburos polinsaturados consecuencia de la industria del petróleo²⁰.

Los sedimentos de los ríos han resultado un fiel reflejo de la contaminación presente en las aguas, siendo detectados compuestos similares en un rango de concentración equivalente. Este hecho implica que los tóxicos detectados no están presentes de forma accidental en los distintos puntos de muestreo, sino que for-

man parte de la composición de los cauces objeto de estudio.

Los peces presentan menores niveles de contaminación que el resto de las matrices estudiadas. Este hecho podría significar la reciente contaminación de las aguas, por lo que las especies que en los cauces habitan empiezan ahora a sentir los efectos de esta contaminación²¹.

Los resultados analíticos caracterizan al río Aragón como un cauce cuyos vertidos son agrícolas principalmente. Destacar la elevada presencia de carbamatos.

Agradecimientos

Al Dr. D. Manuel Lamuela Aguado y al Servicio de Guarderío del Gobierno de Navarra.

BIBLIOGRAFÍA

1. MANDL V. Pesticides-the EC viewpoint. *Water Supply* 1992; 10, 7-11.
2. NEWMAN A. Ranking pesticides by Environmental impact. *Environ Sci Technol* 1995; 29: 324A-326A.
3. Métodos oficiales de análisis microbiológico de aguas potables de consumo público. BOE 13 agosto 1983. Ministerio de sanidad y consumo. Orden 27 julio de 1983.
4. Método 3640A de la EPA. Cleanup (purificación) por GPC (para muestras de suelos, sedimentos, vegetales, organismos, residuos, etc..)
5. Método 505 de la EPA. Análisis de pesticidas organohalogenados y PCB's en agua por microextracción y cromatografía gaseosa.
6. Método 507 de la EPA. Determinación de pesticidas organofosforados y organonitrogenados con detección NPD.
7. Método 508 de la EPA. Determinación de pesticidas clorados en agua por cromatografía gaseosa y detección por captura electrónica.
8. Método 8141A de la EPA. Compuestos organofosforados por cromatografía gaseosa.
9. Método del Plan Nacional de Residuos. Método IA-Multiresiduos (acetato de etilo)
10. Método 210 y 211 del Pesticide Analytical Manual. Extracción y cleanup de residuos de contaminantes orgánicos para alimentos grasos (pescado).

11. BAO ML, PANTANI F, BARBIERI K, BURRINI D, GRIFFINI O. Multi-residue pesticide analysis in soil by solid-phase disk extraction and gas chromatography/ion-trap mass spectrometry. *Int J Environ Anal Chem* 1996; 64: 233-245.
 12. BARCELÓ D. Application of thermospray liquid chromatography/mass spectrometry for determination of organophosphorus pesticides and trialkyl and triaryl phosphates. *Biomed Environ Mass Spectrometry* 1998; 17: 363-369.
 13. BARCELÓ D. Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. *Chromatography* 1993; 643: 117-143.
 14. BARCELÓ D, ALBAIGÉS J. Characterization of organophosphorus compounds and phenylurea herbicides by positive and negative ion thermospray liquid chromatography-mass spectrometry. *Chromatography* 1989; 474: 163-173.
 15. CAIRNS T, CHIU K.S, NAVARRO D, SIEGMUND E. Multiresidue pesticide analysis by ion-trap mass spectrometry. *Rapid Communications Mass Spectrometry* 1993; 7: 971-988.
 16. DE KINKELIN P, MICHEL C, GHITTINO P. Tratado de las Enfermedades de los Peces. Acribia ed. Zaragoza. 1991.
 17. MORIÑIGO MA, WHEELER D, BERRY C, MUÑOZ MA, CORNAX R, BORREGO. Evaluation of different bacteriophage groups as faecal indicators in contaminated natural waters in southern England. *War Res* 1992; 26: 267-271.
 18. FORD WM, HILL EP. Organochlorine pesticides in soil sediments and aquatic animals in the upper steele bayou watershed of Mississippi. *Arch Environ Contam Toxicol* 1991; 20: 161-167.
 19. RAMADE F. Proposal of ecological criteria for the assesment of impact of pollution on environmental quality. *Toxicol Environ Chemistry* 1987; 13: 189-203.
 20. IWATA H, TANABE S, UEDA K, TATSUKAWA R. Persistent Organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the lake Baikal region, Russia. *Environ Sci Technol* 1995; 29: 792-801.
 21. GALCERAN MT, SANTOS FJ, CAIXACH J, RIVERA J. PCBs and chlorinated pesticides in shellfish of a deltaic environment. *Chemosphere* 1993; 27: 1183-1200.
- Directiva Marco del Consejo 76/464/CEE de 4 de Mayo de 1976 , relativa a la "contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad". *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, nºL 129, 18 de Mayo de 1976.
- Directiva del Consejo 80/68/CEE de 17 de Diciembre de 1979 , relativa a la "protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas". *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, nºL 20, 26 de Enero de 1980.
- Directiva del Consejo 84/491/CEE de 9 de Octubre de 1984, relativa a los "valores límite y objetivos de calidad para los vertidos de hexaclorociclohexano" *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, nºL 274, 17 de Octubre de 1984.
- Directiva del Consejo 86/280/CEE de 12 de Junio de 1986 , relativa a los "valores límite y objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del Anexo de la Directiva 76/464/CEE". *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, nºL 181, 4 de Julio de 1986. Corrección de errores en el *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* nºL 191, 15 de Julio de 1986.
- Directiva del Consejo 88/347/CEE de 16 de Junio de 1988 , por la que se modifica el Anexo II de la Directiva 86/280/CEE relativa a los valores límite y objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del Anexo de la Directiva 76/464/CEE". *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, nºL 158, 25 de Julio de 1988.
- Directiva del Consejo 90/415/CEE de 27 de Julio de 1990 , por la que se modifica el Anexo II de la Directiva 86/280/CEE relativa a los valores límite y objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del Anexo de la Directiva 76/464/CEE". *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, nºL 219, 14 de Agosto de 1990.
- Directiva del Consejo 75/440/CEE de 16 de Junio de 1975 relativa a la calidad requerida a las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable (aguas prepotables). *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, nºL 194/33, 25 de Julio de 1975.
- Directiva del Consejo 80/778/CEE de 15 de Julio de 1980 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (aguas potables). *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*.