

II. ANTECEDENTES

1. ERRORES EN ANÁLISIS QUÍMICOS

1.1 INTRODUCCIÓN

En el análisis químico, igual que en otros campos de la ciencia, los datos y resultados numéricos que se obtienen están sujetos a errores, y generalmente existen diferencias en medidas independientes de una misma magnitud, incluso cuando se realizan en condiciones aparentemente idénticas.

En este tema se estudiará la naturaleza de los errores experimentales y los métodos para poder determinar sus efectos en los resultados.

1.2 MEDIA Y MEDIANA

Los resultados individuales de una serie de medidas rara vez son idénticos, por lo que se toma el valor central o “mejor” valor como resultado de la serie. Se justifica el esfuerzo adicional requerido para analizar varias muestras por dos razones. La primera es que el valor central de un conjunto debe ser más fiable que cualquiera de los resultados individuales y la segunda es que la variación de los datos debe dar una medida de la incertidumbre que tiene el resultado central. Como valor central, puede tomarse o la media o la mediana de una serie de medidas repetidas.

Media, media aritmética y promedio (\bar{x}) son sinónimos de la cantidad obtenida dividiendo la suma de resultados de medidas repetidas por el número de medidas de la serie se obtiene mediante la expresión:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

donde x_i representa los valores individuales de x que constituyen la serie de n medidas repetidas.

La mediana de una serie de datos es el que queda en el centro, cuando los datos se ordenan por valores crecientes o decrecientes, de forma que haya igual número de datos mayores y menores que la mediana. En el caso de un número impar de resultados, la mediana puede obtenerse directamente. Si el número es par, se toma como mediana la media de los dos valores centrales.

1.3 PRECISIÓN Y EXACTITUD

La figura 1 muestra la diferencia básica entre exactitud y precisión. La exactitud indica la proximidad de una medida a su valor verdadero, es decir, mide la concordancia entre el resultado y su valor verdadero. La precisión indica la concordancia entre varios resultados medidos de la misma manera. La precisión se determina simplemente repitiendo una medida. En cambio, la exactitud nunca se puede determinar con rigor, porque el verdadero valor de una cantidad no se puede conocer rigurosamente nunca. En lugar de él, se usa un valor aceptado como verdadero.

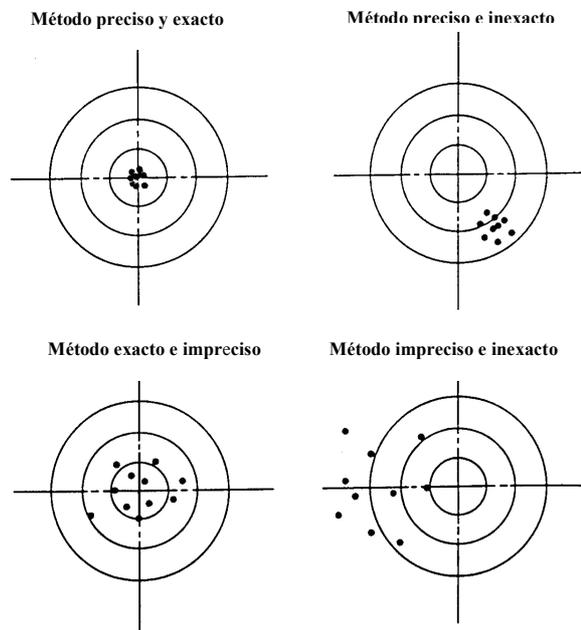


Figura 1. Visualización de precisión y exactitud.

1.3.1 Precisión

La precisión indica la concordancia entre dos o más medidas que han sido hechas de la misma manera. La forma más usual de expresar la precisión es mediante la desviación estándar que se obtiene mediante la ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Al cuadrado de la desviación estándar se le denomina varianza (s^2).

Cuando la desviación estándar (s) se expresa como un porcentaje respecto de la media (\bar{x}) se denomina coeficiente de variación (CV) y viene dado por la expresión:

$$CV = (s / \bar{x}) \cdot 100$$

En ocasiones se necesita calcular la desviación estándar de un resultado que se ha obtenido a partir de dos o más datos experimentales, de los cuales se conocen sus desviaciones estándar. La forma de hacerlo depende del tipo de operación aritmética que se trate, como se verá a continuación.

a) Desviación estándar de sumas y restas

La desviación estándar de sumas y restas se calcula como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar absolutas de cada valor. Así, para el cálculo:

$$y = a (\pm s_a) + b (\pm s_b) - c (\pm s_c)$$

donde los número entre paréntesis son desviaciones estándar de cada término.

La desviación estándar del resultado s_y viene dado por:

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$$

donde s_a , s_b y s_c son las desviaciones estándar de los tres términos.

b) Desviación estándar de productos y cocientes

La desviación estándar relativa de un producto o de un cociente se calcula a partir de las desviaciones estándar relativas de los números que intervienen en el cálculo del resultado. Así, en el cálculo:

$$y = \frac{a \cdot b}{c}$$

se obtiene la desviación estándar relativa (s_y/y) del resultado (y) a partir de la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar relativas de a , b , y c :

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$$

c) Desviación estándar de potencias y raíces

Considérese la relación:

$$y = a^k$$

donde se puede suponer que el exponente k está libre de incertidumbre, la desviación estándar relativa de y , como consecuencia de la incertidumbre de a , es:

$$\frac{s_y}{y} = k \left(\frac{s_a}{a}\right)$$

1.3.2 Exactitud

La exactitud mide el grado de concordancia entre el resultado y el valor verdadero (o que tomamos como verdadero).

La diferencia entre el valor verdadero y el valor medido se denomina error absoluto y viene dado por la ecuación:

$$E_a = x_i - x_v$$

donde x_v es el valor verdadero o el valor aceptado.

Cuando el error absoluto se expresa como un porcentaje respecto del valor verdadero, se denomina error relativo y viene dado por la expresión:

$$E_r = \frac{x_i - x_v}{x_v} \times 100$$

1.4 ERRORES EN LOS DATOS EXPERIMENTALES

Los análisis pueden estar afectados por tres tipos de errores: determinados (o sistemáticos), indeterminados (o al azar) y gruesos (o crasos), que pasamos a estudiar a continuación.

1.4.1 Errores determinados

Son los responsables de que la media de una serie de datos difiera del valor verdadero.

a) Tipos de errores determinados

Se pueden distinguir los siguientes tipos de errores determinados:

Errores instrumentales: Causados por imperfecciones de los aparatos de medida e inestabilidades de sus fuentes de alimentación. Como ejemplo de este tipo de errores se puede citar que las pipetas, buretas y matraces volumétricos tienen volúmenes algo diferentes a lo que indican sus graduaciones. Estas diferencias pueden provenir de usar el material de vidrio a temperaturas significativamente diferentes de la temperatura de calibrado, de distorsiones de las paredes del recipiente debidas al calentamiento cuando se secan, de errores en el calibrado original, o de contaminantes sobre las superficies interiores de los recipientes. Un calibrado elimina la mayoría de los errores de este tipo. Los instrumentos electrónicos están sujetos a errores determinados que tienen múltiples orígenes. Por ejemplo, surgen errores a medida que disminuye con el uso, el voltaje de la batería empleada como fuente de alimentación.

Errores de método: El comportamiento químico o físico no ideal de los reactivos y de las reacciones en las que se basa un análisis pueden introducir errores determinados de método. Entre las causas de no idealidad está la lentitud de algunas reacciones, la no integridad de otras, la inestabilidad de algunas especies, la no especificidad de los reactivos, y la posible existencia de reacciones laterales que interfieren con el proceso de medida. Por ejemplo, un error común de método en los análisis volumétricos (o titulación) resulta del pequeño exceso de reactivo, necesario para hacer que el indicador cambie de color y señale el final de la titulación.

Errores personales: Muchas medidas exigen que el analista emita un juicio. Como ejemplos, se pueden citar la determinación de la posición de una aguja entre dos divisiones de una escala, el color de una disolución en el punto final de una titulación, o el nivel de un líquido con respecto a la graduación de una pipeta o una bureta. Juicios de este tipo, por lo general, están sujetos a errores sistemáticos y unidireccionales. Por ejemplo, una persona puede leer en la escala de un equipo siempre por exceso, otro puede ser muy lento en activar un cronómetro, y un tercero puede tener poca sensibilidad a los cambios de color. Un analista que es poco sensible a los cambios de color tiende a utilizar un exceso de reactivo en un análisis volumétrico.

b) Detección y corrección de errores determinados

Mediante el calibrado se detectan y, por lo general, se corrigen los errores instrumentales determinados. Es deseable hacer siempre un calibrado periódico del equipo, ya que la respuesta de la mayoría de los instrumentos cambia con el tiempo a consecuencia de su uso, de la corrosión, etc.

Los errores personales pueden minimizarse teniendo cuidado y autodisciplina.

Los errores determinados de método son particularmente difíciles de detectar. Se deben seguir uno o más de los pasos siguientes para poder reconocer y corregir los errores sistemáticos de este tipo:

- Análisis de muestras estándar. El mejor modo de estimar un error determinado en un método analítico es mediante el uso de muestras estándar de referencia, que son materiales que contienen uno o más analitos con niveles de concentración perfectamente conocidos.

- Análisis independientes. Si no se dispone de muestras estándar, se puede aplicar de forma paralela al método que se está evaluando, un segundo método de análisis, independiente y seguro. Este método independiente debe ser bien distinto del que está en estudio, a fin de minimizar la posibilidad de que algunos factores de la muestra causen el mismo efecto en ambos métodos.

- Determinaciones en blanco. Las determinaciones en blanco son útiles para detectar ciertos tipos de errores constantes. En una determinación del blanco, se repiten todos los pasos del análisis en ausencia de muestra. Por ejemplo, si previamente a su valoración es necesario disolver un mineral con 25 ml de ácido clorhídrico, un buen blanco serían los 25 ml de ácido clorhídrico.

- Cambio de tamaño de la muestra. A medida que aumenta la magnitud de una medida, suele disminuir el efecto de un error constante. Por ello, los errores constantes se pueden detectar variando el tamaño de la muestra.

1.4.2 Errores indeterminados

Los errores indeterminados dan lugar a que los datos se dispersen, más o menos simétricamente, alrededor del valor medio. Son más frecuentes cuando un sistema de medida se está utilizando al máximo de su sensibilidad. Los causa el gran número de variables incontroladas que intervienen inevitablemente en cualquier medida física o química.

Hay muchas fuentes de errores indeterminados, pero ninguna se puede identificar o medir, porque la mayoría son tan pequeñas que son indetectables. Sin embargo, el efecto acumulativo de los errores indeterminados individuales hace que los datos de una serie de medidas repetidas fluctúen al azar alrededor de la media de la serie.

1.4.3 Errores gruesos (o crasos)

La mayoría de los errores crasos son personales o atribuibles a descuidos, o ineptitud. Los errores crasos pueden ser aleatorios, pero ocurren tan pocas veces que, en general, no son considerados como errores indeterminados. Fuentes de errores crasos pueden ser: las equivocaciones al realizar operaciones aritméticas, transposición de números en listas de datos, invertir un signo, utilizar una escala equivocada, perder por salpicadura algo de disolución. Algunos errores crasos afectan a un único resultado. Otros, tales como la utilización de una escala equivocada de un instrumento, afectan a un conjunto de medidas repetidas. Errores crasos también se cometen cuando se producen interrupciones momentáneas de luz o de agua, o se presentan otros sucesos inesperados.

1.5 DISTRIBUCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

Experimentalmente se sabe que en la mayoría de los análisis cuantitativos, la distribución de datos repetidos se aproximan a la curva de Gauss.

Para ello, tales datos se agrupan, según sus valores, dentro de un grupo que corresponderá con un intervalo de valores dados, a continuación tras agruparlos vemos su frecuencia y al representar la frecuencia de aparición frente a los valores

(o intervalos de los mismos) se deben ajustar como hemos comentado antes a la curva de Gauss, que a continuación representamos, siendo mayor ésta cuanto menores sean dichos intervalos y mayor el número de medidas.

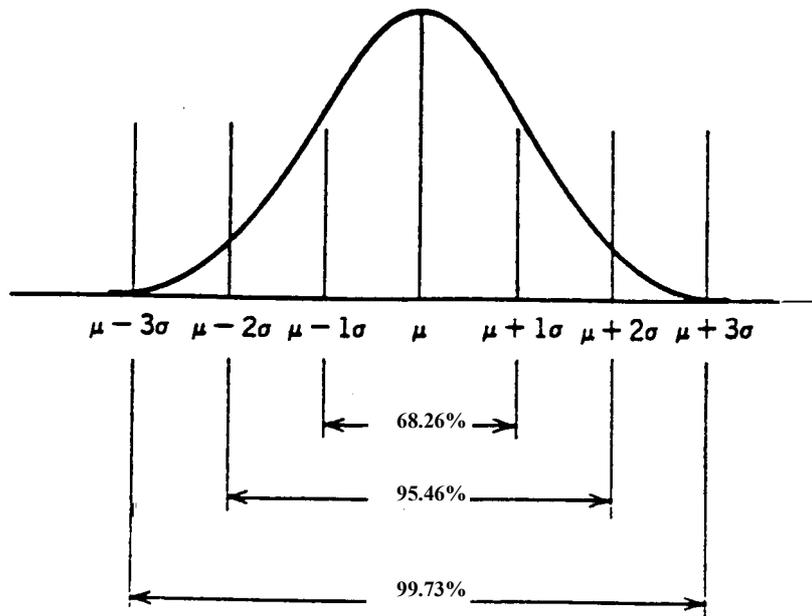


Figura 2. Curva de Gauss

1.6 LÍMITES DE CONFIANZA

Al realizar varias medidas de una misma magnitud se obtienen resultados que generalmente no coinciden, debido a errores indeterminados. Para conocer el valor exacto de esta magnitud, habría que realizar un número infinito de determinaciones y calcular la media. Como esto no es posible se recurre a fijar unos límites, en torno a la media, de modo que el valor exacto se encuentre entre estos límites con un determinado nivel de probabilidad. Estos límites se llaman de confianza, y el intervalo que ellos definen se conoce como intervalo de confianza.

Los límites de confianza (LC) de la media \bar{x} de n medidas repetidas, se pueden calcular mediante:

$$LC = \bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

Donde t se obtiene a partir de la tabla de Student (Anexo de Tablas), en función del número de grados de libertad (n-1) y α se calcula a partir del nivel de confianza en % como:

$$\% = (1 - 2\alpha) 100$$

1.7 CALCULO DE INCERTIDUMBRES EN ANÁLISIS QUÍMICO

1.7.1 Objeto y alcance

El objeto del procedimiento que vamos a describir, es establecer una sistemática general para calcular la incertidumbre asociada a la media de una serie de determinaciones individuales para un nivel de confianza elegido.

Este procedimiento debe considerarse una guía, pudiendo emplearse otras técnicas para el cálculo de incertidumbres que se consideren más apropiadas, o que se ajusten mejor a la naturaleza del método.

1.7.3 Procedimiento

Generalidades

La expresión del resultado de una medición está completa sólo cuando contiene tanto el valor atribuido al mensurando como la incertidumbre de medida asociada a dicho valor. La incertidumbre de medida es un parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pueden atribuirse razonablemente al mensurando. En el presente documento, se utilizará el término abreviado incertidumbre en lugar de incertidumbre de medida siempre que no exista el riesgo de equívocos.

Los mensurandos son las magnitudes particulares objeto de una medición. Es frecuente que sólo se disponga de un mensurando o magnitud de salida Y, que

depende de una serie de magnitudes de entrada X_i ($i = 1, 2, \dots, N$), de acuerdo con la relación funcional.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

La función modelo f representa el procedimiento de medición y el método de evaluación. Describe cómo se obtienen los valores de la magnitud de salida Y a partir de los valores de las magnitudes de entrada.

En la mayoría de los casos, la función modelo corresponde a una sola expresión analítica, pero en otros casos se necesitan varias expresiones de este tipo que incluyan correcciones y factores de corrección de los efectos sistemáticos, en cuyo caso existe una relación más complicada que no se expresa explícitamente como una función. Es más, f puede determinarse experimentalmente, existir sólo como un algoritmo de cálculo que deba ser numéricamente evaluado, o ser una combinación de todo ello.

El conjunto de magnitudes de entrada X_i puede agruparse en dos categorías, según la forma en que se haya calculado el valor de la magnitud y la incertidumbre asociada al mismo:

- Magnitudes cuyo valor estimado y cuya incertidumbre asociada se determina directamente en la medición. Estos valores pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de una única observación, observaciones reiteradas o juicios basados en la experiencia. Pueden exigir la determinación de correcciones de las lecturas del instrumento y de las magnitudes de influencia, como la temperatura ambiental, la presión barométrica o la humedad relativa;

- Magnitudes cuyo valor estimado e incertidumbre asociada se incorporan a la medición desde fuentes externas, tales como magnitudes asociadas a los patrones de medida calibrados, materiales de referencia certificados o datos de referencia obtenido de manuales.

Una estimación del mensurando Y , la estimación de salida expresada por y , se obtiene de la ecuación anterior utilizando las estimaciones de entrada x_i como valores de las magnitudes de entrada X_i .

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Se supone que los valores de entrada son estimaciones óptimas en las que se han corregido todos los efectos significativos para el modelo. De lo contrario, se habrán introducido las correcciones necesarias como magnitudes de entrada diferentes.

En el caso de las variables aleatorias, la varianza de su distribución o la raíz cuadrada positiva de la varianza, llamada desviación típica, se utiliza como medida de la dispersión de los valores. La incertidumbre típica de medida asociada a la estimación de salida o al resultado de la medición y , expresada por $u(y)$, es la desviación típica del mensurando Y . Se determina a partir de los valores estimados x_i de las magnitudes de entrada X_i y sus incertidumbres típicas asociadas $u(x_i)$. La incertidumbre típica asociada a un estimado tiene la misma dimensión que éste. En algunos casos, puede utilizarse la incertidumbre típica relativa de medida, que es la incertidumbre típica de medida asociada a un estimado dividida por el módulo de dicho estimado y , por consiguiente, es adimensional. Este concepto no es aplicable cuando el estimado es igual a cero.

Método general de cálculo

1) Evaluación de la incertidumbre de medida de las estimaciones de entrada

La incertidumbre de medida asociada a las estimaciones de entrada se evalúa utilizando uno de los siguientes métodos: “Tipo A” o “Tipo B”. La evaluación Tipo A de la incertidumbre típica es el método de evaluar la incertidumbre mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones. En este caso, la incertidumbre típica es la desviación típica experimental de la medida que se deriva de un procedimiento promediado o de un análisis de regresión. La evaluación Tipo B de la incertidumbre típica es el método de evaluar la incertidumbre mediante un procedimiento distinto al análisis estadístico de una serie de observaciones. En este

caso, la estimación de la incertidumbre típica se basa en otros conocimientos científicos.

La evaluación Tipo A de la incertidumbre típica se utiliza cuando se han realizado n observaciones independientes de una de las magnitudes de entrada X_i bajo las mismas condiciones de medida. Si este proceso de medida tiene suficiente resolución, se podrá observar una dispersión o fluctuación de los valores obtenidos.

Supóngase que la magnitud de entrada X_i , medida repetidas veces, es la magnitud Q . Con n ($n > 1$) observaciones estadísticamente independientes, el valor estimado de la magnitud Q es q , la media aritmética o el promedio de todos los valores observados q_j ($j = 1, 2, \dots, n$).

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j$$

La incertidumbre de medida asociada al estimado q , se evalúa de acuerdo con uno de los métodos siguientes:

a) El valor estimado de la varianza de la distribución de probabilidad es la varianza experimental $s^2(q)$ de los valores q_j , que viene dada por:

$$s^2(q) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2$$

Su raíz cuadrada (positiva) se denomina desviación típica experimental. La mejor estimación de la varianza de la media aritmética q es la varianza experimental de la media aritmética, que viene dada por:

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q)}{n}$$

Su raíz cuadrada positiva se denomina desviación típica experimental de la media aritmética. La incertidumbre típica $u(q)$ asociada a la estimación de entrada q es la desviación típica experimental de la media.

$$u(\bar{q}) = s(\bar{q}) = \frac{s(q)}{\sqrt{n}}$$

Advertencia: Generalmente, cuando el número n de mediciones repetidas es pequeño ($n < 10$), la evaluación Tipo A de la incertidumbre típica, expresada por la última ecuación puede no ser fiable. Si resulta imposible aumentar el número de observaciones, tendrán que considerarse otros métodos descritos en el texto para evaluar la incertidumbre típica.

b) Una medición está correctamente caracterizada y bajo control estadístico, es posible que se disponga de una estimación combinada de la varianza s_p^2 que caracterice mejor la dispersión que la desviación típica estimada a partir de un número limitado de observaciones. Si, en ese caso, el valor de la magnitud de entrada Q se calcula como la media aritmética \bar{q} de un pequeño número n de observaciones independientes, la varianza de la media aritmética podrá estimarse como:

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s_p^2}{n}$$

La incertidumbre típica se deduce de este valor:

$$u(\bar{q}) = \frac{s_p}{\sqrt{n}}$$

La evaluación Tipo B de la incertidumbre típica es la evaluación de la incertidumbre asociada a un estimado x_i de una magnitud de entrada X_i por otros medios distintos al análisis estadístico de una serie de observaciones. La incertidumbre típica $u(x_i)$ se evalúa aplicando un juicio científico basado en toda la información disponible sobre la posible variabilidad de X_i . Los valores que caigan dentro de esta categoría pueden derivarse de:

- datos obtenidos de mediciones anteriores;
- experiencia o conocimientos generales sobre el comportamiento y las propiedades de los materiales e instrumentos relevantes;
- especificaciones de los fabricantes;
- datos obtenidos de calibraciones y de otros certificados;
- incertidumbres asignadas a los datos de referencia obtenidos de manuales.

El uso apropiado de la información disponible para una evaluación Tipo B de la incertidumbre típica de medición exige un juicio basado en la experiencia y en conocimientos generales. Es una destreza que puede adquirirse con la práctica. Una evaluación Tipo B de la incertidumbre típica que tenga una base sólida puede ser tan fiable como una evaluación Tipo A, especialmente cuando ésta se basa sólo en un número comparativamente pequeño de observaciones estadísticamente independientes.

Deben distinguirse los siguientes casos:

a. Cuando sólo se conoce un valor único de la magnitud X_i , por ejemplo, el valor de una única medición, el valor resultante de una medición previa, un valor de referencia obtenido de la literatura o el valor de una corrección, este valor debe utilizarse como x_i . La incertidumbre típica $u(x_i)$ asociada a x_i debe adoptarse siempre que se conozca. En caso contrario, debe calcularse a partir de datos inequívocos sobre la incertidumbre. Si no se dispone de este tipo de datos, la incertidumbre tendrá que estimarse sobre la base de la experiencia.

b. Cuando se pueda suponer una distribución de probabilidad para la magnitud X_i , ya sea basándose en la teoría o en la experiencia, la expectativa o valor esperado y la raíz cuadrada de la varianza de su distribución deben tomarse como el estimado x_i y la incertidumbre típica asociada $u(x_i)$, respectivamente.

c. Si sólo pueden estimarse unos límites superior e inferior a_+ y a_- para el valor de la magnitud X_i (por ejemplo, especificaciones del fabricante de un instrumento de medición, intervalo de temperaturas, error de redondeo o de truncamiento resultante de la reducción automatizada de los datos), puede suponerse una distribución de probabilidad con una densidad de probabilidad constante entre dichos límites (distribución de probabilidad rectangular) para la variabilidad de la magnitud de entrada X_i . Según el anterior caso (b), se obtiene:

$$x_i = \frac{1}{2}(a_+ + a_-)$$

para el valor estimado y:

$$u^2(x_i) = \frac{1}{12}(a_+ - a_-)^2$$

para el cuadrado de la incertidumbre típica. Si la diferencia entre los valores límites se expresa como $2a$, la ecuación se convierte en:

$$u^2(x_i) = \frac{1}{3}a^2$$

La distribución rectangular es una descripción razonable en términos de probabilidad del conocimiento que se tenga sobre la magnitud de entrada X_i cuando no existe ninguna otra información más que sus límites de variabilidad. Pero si se sabe que los valores de la magnitud en cuestión próximos al centro del intervalo de variabilidad son más probables que los valores próximos a los extremos, un modelo más adecuado sería una distribución triangular o normal. Por otro lado, cuando los valores cercanos a los extremos son más probables que los valores cercanos al centro, es más apropiada una distribución con forma de U.

2) Cálculo de la incertidumbre típica de la estimación de salida

Cuando las magnitudes de entrada no están correlacionadas, el cuadrado de la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida y , viene dado por:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y)$$

La magnitud $u_i(y)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) es la contribución a la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida y , resultante de la incertidumbre típica asociada a la estimación de entrada x_i .

$$u_i(y) = c_i u(x_i)$$

En dónde c_i es el coeficiente de sensibilidad asociado a la estimación de entrada x_i , es decir, la derivada parcial de la función modelo f con respecto a X_i evaluada para las estimaciones de entrada x_i .

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \left. \frac{\partial f}{\partial X_i} \right|_{X_1=x_1 \dots X_N=x_N}$$

El coeficiente de sensibilidad c_i describe el grado en que la estimación de salida y se ve afectada por variaciones en la estimación de entrada x_i . Puede evaluarse a partir de la función modelo f según la ecuación anterior o utilizando métodos numéricos; por ejemplo, calculando la variación en la estimación de salida y como consecuencia de una variación en la estimación de entrada x_i de $+u(x_i)$ y $-u(x_i)$ y tomando como valor de c_i la diferencia resultante en y dividida por $2u(x_i)$. En algunas ocasiones, es preferible determinar con un experimento la variación en la estimación de salida y , repitiendo la medición en, por ejemplo, $x_i \pm u(x_i)$.

3) Incertidumbre expandida de la medida

La incertidumbre expandida de medida U , que se calcula multiplicando la incertidumbre típica $u(y)$ de la estimación de salida y por un factor de cobertura k .

$$U = k \cdot u(y)$$

Cuando se puede atribuir una distribución normal (gausiana) al mensurando y la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida tiene la suficiente fiabilidad, debe utilizarse el factor de cobertura usual $k = 2$. La incertidumbre expandida asociada corresponde a una probabilidad de cobertura de, aproximadamente, un 95%. Estas condiciones se cumplen en la mayoría de los casos encontrados en los trabajos de calibración.

La hipótesis de una distribución normal no siempre puede confirmarse experimentalmente con facilidad. Sin embargo, cuando varios componentes de la incertidumbre (por ejemplo, $N \geq 3$), derivados de distribuciones de probabilidad bien definidas de magnitudes independientes (por ejemplo, distribuciones normales o rectangulares), realizan contribuciones comparables a la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida, se cumplen las condiciones del Teorema Central del Límite y puede suponerse, con un elevado grado de aproximación, que la distribución de la estimación de salida es normal.

La fiabilidad de la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida se determina por sus grados efectivos de libertad. Sin embargo, el criterio de fiabilidad se cumple siempre que ninguna de las contribuciones a la incertidumbre se obtenga de una evaluación Tipo A basada en menos de diez observaciones repetidas.

Si no se cumple alguna de estas condiciones (normalidad o fiabilidad suficiente), el factor de cobertura usual $k = 2$ puede producir una incertidumbre expandida correspondiente a una probabilidad de cobertura inferior al 95%. En estos casos, para garantizar que el valor de la incertidumbre expandida se corresponde con la misma probabilidad de cobertura que en el caso normal, tienen que utilizarse otros

procedimientos. La utilización de aproximadamente la misma probabilidad de cobertura es esencial para comparar los resultados de dos mediciones de la misma magnitud; por ejemplo, cuando se evalúan los resultados de intercomparaciones o se verifica el cumplimiento de una especificación.

Incluso aunque pueda suponerse una distribución normal, puede ocurrir que la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida no tenga la suficiente fiabilidad.

Si, en ese caso, no se puede aumentar el número n de mediciones repetidas ni utilizar una evaluación de Tipo B en lugar de una evaluación de Tipo A poco fiable, debe utilizarse el método que se describe a continuación para el cálculo del factor de cobertura.

4) Factores de cobertura derivados de los grados efectivos de libertad

Para estimar el valor de un factor de cobertura k correspondiente a una determinada probabilidad de cobertura, es necesario tener en cuenta la fiabilidad de la incertidumbre típica $u(y)$ de la estimación de salida y . Esto significa que hay que tener en cuenta la fiabilidad con que $u(y)$ estima la desviación típica asociada al resultado de la medición. En el caso de un estimado de la desviación típica de una distribución normal, los grados de libertad de dicho estimado, que dependen del tamaño de la muestra en la que se basa, es una medida de su fiabilidad. Igualmente, una medida satisfactoria de la fiabilidad de la incertidumbre típica asociada a una estimación de salida son sus grados efectivos de libertad v_{ef} , que se estiman mediante una combinación adecuada de los grados efectivos de libertad de las diferentes contribuciones a la incertidumbre $u_{i(y)}$.

El procedimiento para calcular un factor de cobertura k adecuado cuando se cumplen las condiciones del Teorema Central del Límite, incluye las siguientes tres etapas:

(a) Obtención de la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida.

(b) Estimación de los grados efectivos de libertad v_{ef} de la incertidumbre típica $u(y)$ asociada a la estimación de salida y , utilizando la fórmula de Welch-Satterthwaite:

$$v_{ef} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

donde $u_i(y)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) son las contribuciones a la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida y y resultante de la incertidumbre típica asociada a la estimación de entrada x_i que se supone que son mutua y estadísticamente independientes, y v_i corresponde a los grados efectivos de libertad de la contribución a la incertidumbre típica $u_i(y)$.

Para una incertidumbre típica $u(q)$ obtenida mediante una evaluación Tipo A tal como se ha descrito anteriormente, los grados de libertad vienen dados por $v_i = n - 1$. Es más problemático determinar los grados de libertad de una incertidumbre típica $u(x_i)$ obtenida de una evaluación de Tipo B. Sin embargo, una práctica común consiste en realizar estas evaluaciones de manera que se evite toda subestimación. Si por ejemplo, se establecen unos límites superior e inferior a_- y a_+ , éstos suelen escogerse de manera que la probabilidad de que la magnitud en cuestión quede fuera de dichos límites sea, de hecho, extremadamente pequeña. Siempre que se siga esta práctica, los grados de libertad de la incertidumbre típica $u(x_i)$ obtenida de una evaluación Tipo B pueden considerarse como $v_i \rightarrow \infty$.

El factor de cobertura se considera $K = 2$; suponiendo que el mensurando sigue una distribución normal (gausiana) y la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida tiene la suficiente fiabilidad, como se comentó en el apartado anterior. Si v_{ef} no es un número entero, como ocurre a menudo, deberá truncarse al siguiente número entero más pequeño. El factor de cobertura puede también obtenerse directamente como $t_{0.0455, v_{ef}}$.

1.8 CIFRAS SIGNIFICATIVAS

En general, al expresar un resultado analítico solo se deben dar sus cifras significativas. Por definición, cifras significativas de un número son todos los dígitos seguros y el primer dígito no seguro. Por ejemplo, cuando se lee el volumen en una bureta, que está graduada en divisiones de 0.1 ml, se puede decir con facilidad que el nivel del líquido es mayor que 42.3 y menor que 42.4, así pues, de acuerdo con lo anteriormente comentado acerca de las cifras significativas, se podría dar como volumen de vertido, por ejemplo, 42.38 ml, que tiene 4 cifras significativas. Los tres primeros dígitos son seguros, y el último es estimado.

Un cero puede ser significativo o no, dependiendo de su posición en un número. Un cero rodeado de otros números siempre es significativo. Por otro lado, ceros que solo sitúan la cifra decimal no son significativos. Si se escribe 20.32 ml como 0.02032 l el número de cifras significativas sigue siendo el mismo, la única función del cero antes del 2 es situar la cifra decimal, así que este cero no es significativo. Los ceros finales pueden ser, o no, significativos. Por ejemplo, si se dice que la masa de un objeto es de 3.0 kg, y el cero indica que se conoce hasta unas pocas décimas de kg, entonces, el 3 y el 0 son cifras significativas. Si este mismo peso se da como 3000 g, la expresión se hace confusa. Los dos últimos ceros no son significativos si la incertidumbre sigue siendo unas pocas décimas de kg. Para mantener el criterio de cifras significativas en este caso, es conveniente utilizar la notación científica y dar el peso como $3.0 \cdot 10^3$ g.

1.8.1 Reglas de redondeo

Las reglas generales para redondear son:

- No se ha de escribir ningún número después de la primera cifra incierta.
- Si el número posterior a la última cifra significativa es menor de 5, dejar la última cifra significativa como está.
- Si el número posterior a la última cifra significativa es 6 o mayor, sumar 1 al último dígito significativo.

- En el caso de que sea 5, redondear al número par más cercano. De esta forma se elimina la tendencia a redondear en un sentido determinado.

Ejemplo. Considérese los siguientes resultados repetidos de un análisis químico: 31.76, 31.66, 31.80 y 31.84. la media de estos datos es 31.765, y al redondearlo obtendríamos como resultado 31.76 (se ha redondeado al número par más cercano).

1.9 RECHAZO DE RESULTADOS DISCORDANTES

Cuando en un conjunto de datos aparece un valor que aparentemente difiere en exceso del valor promedio, se presenta el problema de decidir si se rechaza o se conserva ese valor. El valor puede ser rechazado inmediatamente si se descubre que ha habido un error grueso. Sin embargo, no es válido descartar datos simplemente porque "no parecen correctos". Se han propuesto varias reglas para determinar si se justifica o no tal rechazo desde el punto de vista de la probabilidad matemática, siendo el test Q y el test Tn los más ampliamente utilizados.

1.9.1 Test Q

El test Q es un test sencillo y de uso generalizado. En este test se obtiene Q_{exp} como el cociente entre el valor absoluto de la diferencia entre el valor cuestionable (x_q) y su vecino más próximo (x_n) y la dispersión (w) ésta última se calcula como la diferencia entre el valor más elevado y el más pequeño:

$$Q_{exp} = |x_q - x_n| / w$$

Este valor de Q_{exp} se compara con los valores de rechazo (Q_{crit}) de la tabla 1. Si el valor calculado de Q_{exp} es mayor que el Q_{crit} , el resultado dudoso puede descartarse con el correspondiente nivel de confianza.

Tabla 1. Valores críticos de rechazo (Q_{crit}).

Número de observaciones	90% de confianza	95% de confianza	99% de confianza
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

1.9.2 Test T_n

En el test T_n de la American Society for Testing Material (ASTM), la cantidad T_n sirve como criterio de rechazo, siendo:

$$T_n = \frac{|x_q - \bar{X}|}{s}$$

En este caso, x_q es el resultado cuestionable, y \bar{x} y s son la media y la desviación estándar de toda la serie incluyendo el resultado cuestionable. El rechazo está indicado si la T_n calculada es mayor que los valores críticos que se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores críticos de rechazo del cociente T_n .

Número de observaciones	T_n		
	95% confianza	97.5% confianza	99% confianza
3	1.15	1.15	1.15
4	1.46	1.48	1.49
5	1.67	1.71	1.75
6	1.82	1.89	1.94
7	1.94	2.02	2.10
8	2.03	2.13	2.22
9	2.11	2.21	2.52
10	2.18	2.29	2.41

1.9.3 Recomendaciones para el tratamiento de resultados discordantes

En general se debe ser precavido al rechazar datos discordantes, en especial cuando el número de medidas ha sido pequeño.

Se deben seguir las siguientes recomendaciones para el tratamiento de una serie pequeña de resultados que contenga un valor dudoso:

1.- Volver a examinar cuidadosamente todos los datos relacionados con el valor dudoso para ver si un error grueso pudo haber afectado su valor. Esta recomendación requiere utilizar correctamente el cuaderno de notas de laboratorio que contenga todas las observaciones.

2.- Tratar de estimar la precisión que razonablemente puede esperarse de un procedimiento, para asegurarse que el resultado discordante es realmente dudoso.

3.- Si se dispone de muestra y tiempo suficientes, repetir el análisis. La concordancia entre el nuevo dato obtenido y los que en la serie original se consideran como válidos apoyará la decisión de rechazar el dato discordante. Además aún cuando no se rechace, éste tendrá un efecto menor sobre la media si la serie de datos es mayor.

4.- Si no pueden obtenerse más datos, aplíquese el test Q o el test T_n para establecer sobre bases estadísticas si el resultado dudoso debe rechazarse o retenerse.

2. TESTS DE SIGNIFICACIÓN

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudian una serie de test estadísticos que son ampliamente utilizados en la evaluación de datos experimentales obtenidos en los análisis químicos.

En la mayoría de los casos, para aplicar estos tests hay que seguir los pasos que se citan a continuación:

1. Adoptar una hipótesis de partida, es decir, realizar una suposición sobre un determinado suceso. Generalmente se elige lo que en términos estadísticos se denomina hipótesis nula (H_0), que establece que no hay diferencias entre los valores que se están comparando, o lo que es lo mismo, que las diferencias observadas sólo se deben a errores aleatorios.

2. Se elige un nivel de significación (α), el cual define la probabilidad o el nivel de confianza, con la que se va a estimar si podemos o no, rechazar la hipótesis nula.

3. Se aplica el test estadístico, para ello se calcula, mediante una ecuación matemática, un valor que se compara con un valor crítico. Este valor crítico se obtiene en tablas, en función del nivel de significación elegido y del número de grados de libertad.

4. Por último, si el parámetro calculado es mayor que el tabulado, la hipótesis nula se rechaza; en el caso contrario se acepta y, por lo tanto, se concluye que no existen diferencias significativas entre los valores que se estén comparando.

2.2 TEST F-FISHER

El test F de Fisher se utiliza para comparar las varianzas (o también las desviaciones estándar). La principal aplicación de este test, en análisis químico, es la de comparar la precisión de dos conjuntos de datos obtenidos al medir una misma muestra pero mediante métodos analíticos diferentes, o mediante distintos analistas, o en días diferentes, etc. Así por ejemplo, si quisiéramos probar si un método analítico nuevo es más preciso que uno estándar, analizaríamos una muestra repetidas veces por ambos métodos y compararíamos las desviaciones estándar de los dos conjuntos de resultados.

En este caso la hipótesis nula es que se contrasta o que no existen diferencias significativas entre las varianzas de dos conjuntos de resultados.

El estadístico que se emplea es F, que se obtiene aplicando la siguiente ecuación:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

donde s_1^2 y s_2^2 son las varianzas de los dos conjuntos de datos (siempre se sitúa en el numerador la mayor de las dos varianzas). El valor calculado por la ecuación se compara con el valor tabulado (Anexo Tablas) para un α elegido y con los grados de libertad $\gamma_1 = n_1 - 1$ y $\gamma_2 = n_2 - 1$ correspondientes al numerador y al denominador, respectivamente. Siendo n_1 y n_2 el número de veces que se han medido el conjunto de datos 1 y 2, respectivamente.

Si el F calculado es menor que el F tabulado aceptamos la hipótesis nula, es decir, que no existen diferencias entre las varianzas de los dos conjuntos de datos.

Por el contrario, si el F calculado es mayor que el F tabulado se concluye que sí existe una diferencia estadísticamente significativa. El nivel de confianza es de $100(1-2\alpha)$ % si lo que intentamos comprobar es si un método es más preciso que otro.

2.3 TEST T-STUDENT

En este apartado se analizan las tres aplicaciones más importantes de este test: comparación de un valor medio con un valor de referencia, comparación de dos conjuntos de resultados y comparación de datos apareados.

2.3.1 Comparación del valor medio de un conjunto de resultados con un valor de referencia. Aplicación al uso de materiales de referencia

Sin duda una de las principales preocupaciones del analista consiste en saber si sus resultados están libres de errores sistemáticos y, por tanto, si pueden considerarse exactos. A tal fin, se emplean materiales de referencia certificados; el procedimiento consiste en comparar el valor asignado al material de referencia, con los resultados analíticos obtenidos en el laboratorio al analizar dicho material.

Cuando se determina un analito de un material de referencia dado, siguiendo la metodología que se desea aplicar con posterioridad en el laboratorio, se obtiene un conjunto de n medidas repetidas. La media aritmética \bar{x} de estos resultados, en ausencia de errores sistemáticos, debería coincidir con el valor verdadero μ asignado por la organización que proporciona el material de referencia.

Para comprobar si las diferencias que se observan entre \bar{x} y μ se deben a errores aleatorios y no a errores sistemáticos se aplica el test t-Student. La hipótesis nula es que no existe diferencia significativa entre el valor medio determinado \bar{x} y el valor de referencia μ .

El estadístico que se emplea, t , se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s / \sqrt{n}};$$

El valor calculado por esta expresión con un valor crítico de t tabulado (Anexo Tablas, tabla t-Student de dos colas) con un nivel de significación (α) y con n-1 grados de libertad. Si el t calculado es menor que el t crítico se acepta la hipótesis nula (H_0), lo que indica que no hay evidencias de errores sistemáticos. Si el t calculado es mayor que el t crítico se rechaza la hipótesis nula y, por tanto, se puede afirmar que existe una probabilidad de $100(1-2\alpha)$ % de que la media \bar{x} , no coincida con el valor verdadero, μ . Esto indica que se han debido producir errores sistemáticos al analizar el material de referencia.

2.3.2 Comparación de dos conjuntos de resultados. Aplicación al uso de métodos de referencia

En muchas ocasiones es necesario comparar las medias aritméticas \bar{x}_1 y \bar{x}_2 de dos conjuntos de datos. Este sería el caso cuando no existen materiales de referencia para la evaluación de un determinado método y se ha de validar por comparación con los resultados obtenidos mediante un método estándar, o cuando se quieren comparar los resultados proporcionados por dos laboratorios distintos.

En este caso la hipótesis nula es que no hay diferencia significativa entre las medias obtenidas, o lo que es lo mismo, que $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ no difiere significativamente de cero. Se tienen dos posibles casos en función de las varianzas de los dos grupos de datos.

a) Conjuntos de resultados con $s_1^2 \neq s_2^2$.

Se calcula el valor t-Student según la ecuación:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}};$$

y los grados de libertad se calculan como:

$$\text{grados de libertad} = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 + 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 + 1}} - 2$$

el valor obtenido se redondea al número entero más próximo.

b) Conjuntos de resultados con $s_1^2 = s_2^2$

Se calcula el valor de t según la ecuación:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s^2}{n_1} + \frac{s^2}{n_2}}}$$

donde s^2 es la varianza conjunta, que se calcula por la expresión:

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

2.3.3 Muestras apareadas

En el caso que interese comparar, por ejemplo, los resultados obtenidos por dos laboratorios o por dos métodos diferentes, incorporando la influencia que la concentración pueda tener en la detección de errores sistemáticos, se analizan, por cada método, el mismo conjunto de muestras que contienen distintas concentraciones del analito. Los conjuntos de datos reciben el nombre de relacionados o pareados, dado que existe un valor hallado con cada método para cada una de las concentraciones de analito. En estos casos el procedimiento consiste en trabajar con las diferencias de las observaciones apareadas y usar el test t para determinar si la media de las diferencias, \bar{x}_d , difiere significativamente de cero.

El valor de t se calcula mediante la expresión:

$$t = \frac{|\bar{X}_d|}{S_d / \sqrt{n}}$$

siendo n el número de parejas de datos y (n-1) los grados de libertad.

3. ORIGEN, FORMAS Y CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

3.1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos de mercurio están generalmente presentes en las aguas naturales en concentraciones inferiores a 0.1 µg/l, aunque también pueden encontrarse en concentraciones más elevadas, por ejemplo, en aguas residuales industriales, así como en lodos y sedimentos, siendo las formas más usuales tanto orgánicas como inorgánicas en formas de sulfuros, metiladas y metálicas.

3.2 GENERALIDADES DEL MERCURIO

El mercurio se ha visto siempre con fascinación y asombro porque es el único metal líquido en condiciones ambientales. El mercurio líquido no es venenoso pero sus vapores y sus compuestos son muy tóxicos. Como el mercurio y sus compuestos son casi insolubles en agua no fueron considerados, durante mucho tiempo, como contaminantes y mucho menos como contaminantes potenciales.

La contaminación por mercurio es importante por sus efectos sobre la salud humana y por su repercusión sobre el medio ambiente.

Es súmamente volátil, en su forma elemental, el mercurio es líquido a temperatura ambiente, y su elevada tensión de vapor, 0.0012 mm Hg, hace que esté presente en todas partes. Una atmósfera saturada de mercurio a 20°C contiene 15 mg/m³ de mercurio. También algunas formas de mercurio tales como los derivados de metil y etilmercurio tienen una elevada presión de vapor a temperatura ambiente, así, la del cloruro de metilmercurio es 0.0085 mmHg y la del dimetilmercurio varias veces mayor. Por otra parte, tiene una alta capacidad

para formar compuestos orgánicos e inorgánicos. Al ponerse en contacto con un ambiente acuático, el mercurio se transforma en metilmercurio, un potente neurotóxico que se acumula por medio de la cadena trófica, en los peces y en los humanos y fauna silvestre que de ellos se alimenta.

En la actualidad, el metilmercurio es uno de los contaminantes más peligrosos del planeta. El mercurio en su forma inorgánica existe en la naturaleza en tres estados de oxidación Hg_0 (metálico), Hg_2^{++} (mercurioso) y Hg^{2+} (mercúrico), los estados mercurioso y mercúrico pueden formar compuestos químicos tanto orgánicos como inorgánicos. Las formas orgánicas son aquellas en las que el mercurio está unido covalentemente al menos a un átomo de carbono.

La solubilidad en agua difiere mucho de unos compuestos a otros y aumenta en el siguiente orden: cloruro mercurioso, mercurio elemental, cloruro de metilmercurio y cloruro mercúrico. Las constantes de distribución entre aire y agua de los distintos compuestos de mercurio son muy diferentes, siendo las mayores las correspondientes a Hg_0 y $(CH_3)_2 Hg$, 0.29 y 0.31 respectivamente, unos cuatro órdenes de magnitud superiores a las del resto de los compuestos, por lo que es mucho más probable encontrarlos en la atmósfera.

El mercurio nunca desaparece del ambiente, asegurando que la contaminación de hoy será un problema en el futuro. Las principales fuentes de emisión o vertidos del mercurio son las naturales debida a los desprendimientos o el desgaste de la corteza terrestre y la causada por el hombre en los procesos industriales, que es la más importante y la que causa el 75% de las totales. El mercurio se utiliza en la industria para la manufactura de equipos eléctricos y científicos como baterías, lámparas, termómetros, barómetros, etc. Su uso en pesticidas, conservadores de semillas, pinturas y cosméticos se han restringido en algunos países, pero todavía existen muchas compañías que lo utilizan.

Otro uso muy controvertido son las amalgamas dentales, ya que desprenden vapores tóxicos que afectan a los dentistas y a los técnicos dentales. La mayor parte de estudios que han analizado este efecto aseguran que la gente que tiene

amalgamas en los dientes o muelas no está expuesta a ningún riesgo de intoxicación ya que las cantidades de mercurio a las que se expone son mínimas.

3.3 MERCURIO COMO CONTAMINANTE Y FORMAS

Como ya hemos comentado el mercurio no era considerado como un contaminante hasta que en 1967 se conoció el envenenamiento de 111 personas y la muerte de otras 45 en la Bahía de Minamato, en la región costera de Japón, el cual hizo que se pusiera atención a los compuestos de mercurio. Los pescadores, sus familias y sus gatos fueron afectados por una misteriosa enfermedad que les debilitaba los músculos, les afectaba la visión, les producía retraso mental y en ocasiones parálisis y hasta la muerte. Encontraron que las aguas que recibía de las industrias (como la que fabricaba el cloruro de polivinilo, PVC), contenía compuestos de mercurio como el metilmercurio, $\text{H}_3\text{C-Hg-CH}_3$, que también era usado en pesticidas y fungicidas. Encontraron concentraciones de hasta 2000 mg/l de mercurio en los sedimentos y de 1.6 a 3.6 $\mu\text{g/l}$ en el agua.

Posteriormente, los investigadores encontraron que el mercurio y algunos compuestos inorgánicos de mercurio pueden ser metilados (formar metilmercurio, $\text{H}_3\text{C-Hg-CH}_3$, es muy venenoso) por bacterias anaerobias en el lodo del fondo de los lagos y también por los peces y los mamíferos. Por lo que, los desechos que contienen mercurio o sus derivados que se han ido acumulando en los fondos fangosos de los lagos constituyen fuentes potenciales de contaminación y por procesos bioquímicos pueden incorporarse a las diversas cadenas alimenticias.

Además los compuestos de mercurio son del tipo de sustancias acumulables en los organismos y pueden llegar a alcanzar concentraciones lo suficientemente altas para ser venenosos.

La contaminación del agua por mercurio es producido por industrias químicas que producen cloro, fábricas de fungicidas y de pinturas contra hongos, de plásticos, por minas de cinabrio (sulfuro de mercurio, HgS), en la extracción de oro y de plata por el método de amalgamación, por las refinerías del petróleo y por

las centrales térmicas que producen energía eléctrica consumiendo carbón ya que éste contiene mercurio aunque sea en proporciones menores.

Se considera que la mitad del mercurio extraído es arrojado al medio ambiente, una parte en forma de vapor a la atmósfera y otra en los desechos industriales al suelo y al agua.

El cloruro mercúrico, HgCl_2 , es muy venenoso y peligroso por su gran solubilidad en agua (71.5 g/l a 25 °C). El fulminato mercúrico, $\text{Hg}(\text{ONC}_2)_2$, es soluble en agua, en solventes orgánicos y se usa como detonador de explosivos. El acetato fenilmercúrico se usa en pinturas látex como conservador y como contra el ataque de hongos o el enmohecimiento.

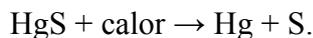
Los compuestos de mercurio son muy tóxico a ciertas concentraciones, en los peces ocasionan alteraciones en los epitelios branquiales y dérmicos y hasta la muerte. En el hombre los compuestos de mercurio provocan alteraciones en la mucosa intestinal e inhibición de ciertas enzimas; y en las mujeres embarazadas puede provocar trastornos teratogénicos graves, también se considera que puede producir alteraciones genéticas, lesiones renales y del sistema nervioso central y hasta la muerte.

Los compuestos alquilmercúricos son muy tóxicos y de larga duración, son de efectos destructivos del cerebro y del sistema nervioso central, donde tienden a acumularse. Se usaban como desinfectantes de semillas pero se prohibió el uso de todos los derivados del mercurio en la agricultura. Sólo se permite el uso del cloruro mercúrico y mercurioso para controlar hongos en el pasto.

3.4 APARICIÓN DEL MERCURIO EN LAS DIFERENTES FASES

Las áreas con concentraciones más altas se encuentran reducidas a antiguas zonas de explotación o metalurgia y en formas bastante inmóviles (cinabrio, mercurio nativo y schuetteita) siendo en éstas zonas donde se supera el nivel de referencia de la OMS (organización mundial de la salud) para mercurio en agua que es de 1 µg/l y donde se observan contenidos más altos del metal pesado en plantas. En las aguas, el mercurio está fundamentalmente en forma particulada, y los valores superan el estándar para la vida acuática (USEPA, 1992), un hecho constatado por los elevados valores de mercurio en el músculo (parte comestible) cangrejo rojo americano.

En estas zonas, no sólo se ha llevado a cabo la explotación minera de su mena, el cinabrio (HgS), en varias minas de importancia variable, sino también su metalurgia, consistente simplemente en su tostación a temperaturas por encima de los 600°C, en la que produce la descomposición térmica del cinabrio, según:



con la liberación de mercurio en forma de vapor, que se enfría para condensar y recuperar, por ello que no sea necesario una tecnología muy avanzada.

Sin embargo, durante la misma se produce una importante liberación de vapor de mercurio, lo que disminuye la efectividad del proceso, y se traduce en la emisión de estos vapores al medio ambiente, ambos procesos, minería y metalurgia, implican considerables pérdidas de mercurio, que va a parar a las aguas superficiales, a la atmósfera, y a escombreras, de las cuales es susceptible de pasar también a los suelos, a las aguas y al aire. De esta forma, la metalurgia en estas zonas ha ido evolucionando desde técnicas artesanales, poco efectivas y muy contaminantes, hasta el procesado en hornos de propano de alta capacidad, con sistema de recogida de gases para la condensación del mercurio metálico.

El mercurio producido se comercializa en su casi totalidad en forma metálica, si bien durante algunos años (1990-2000) se comercializó también en forma de óxidos: óxido rojo y óxido amarillo.

3.4.1 Mercurio en suelos

El suelo constituye la interfase entre la atmósfera y el planeta, y como tal recibe una gran variedad de acciones potencialmente contaminantes, tanto naturales (lluvia, depósito de partículas atmosféricas), como antrópicas (disposición de escombreras, vertidos).

Como consecuencia, en el suelo se acumulan gran cantidad de agentes tóxicos, sobre todo en proximidad de áreas industriales y mineras. El suelo, debido a su mineralogía y fisicoquímica, así como a la actividad biológica que se desarrolla en el mismo, presenta una cierta capacidad de retención de estos contaminantes, impidiendo su transferencia a las aguas subterráneas, donde producirían efectos tóxicos más importantes. No obstante, esta capacidad es siempre limitada, llegando un momento en que el suelo puede llegar a actuar como foco secundario de estos agentes.

Los suelos contienen concentraciones de mercurio muy variables, debido a la suma de distintos mecanismos, tanto naturales como antrópicos:

- La presencia de yacimientos de cinabrio da origen a la presencia de mercurio en los suelos de forma natural, puesto que a partir de estos yacimientos se produce una cierta dispersión del elemento, debido tanto a las aureolas de dispersión primarias, originadas en relación con la génesis del yacimiento, como a las aureolas de dispersión secundarias, debidas a la interacción de los componentes del yacimiento con las aguas subterráneas, y a su dinámica. Este hecho es la base de la técnica geoquímica de prospección minera, que en el caso de la región de Almadén ha permitido identificar áreas prospectivas, sobre la base de contenidos en mercurio en el suelo que han llegado a ser de hasta varios miles de g/t.

- La actividad minera evidentemente potencia esta dispersión, al extraer los minerales que contienen el elemento y someterlos, durante periodos de tiempo más o menos largos, a la acción de la atmósfera. El cinabrio se puede considerar como un mineral muy inerte, difícilmente meteorizable, y por tanto, supone un bajo riesgo ambiental. Por otra parte, al quedar sometido a la luz solar, el cinabrio se descompone liberando mercurio metálico, que a su vez puede quedar condensado sobre las rocas, reaccionando de nuevo con azufre liberado en el proceso, y dando origen al sulfato schuetteita ($\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$). Este mineral es también muy inerte y de baja solubilidad, lo que limita su toxicidad medioambiental.

- La actividad metalúrgica, que produce la dispersión del elemento en el entorno inmediato de las correspondientes instalaciones metalúrgicas, favoreciendo la formación de las especies más tóxicas, pero también a cierta distancia, como consecuencia del depósito de mercurio vapor liberado a la atmósfera durante el proceso.

- Este depósito del vapor de mercurio atmosférico en los suelos se puede producir o bien del propio vapor de mercurio en estado metálico, o bien de mercurio en forma iónica, debido al efecto oxidante de la atmósfera sobre el vapor. En el primer caso, no suele plantear mayores problemas, puesto que el mercurio metálico es, como ya se ha mencionado, poco reactivo. Sin embargo, el depósito de mercurio en forma de Hg^{2+} o Hg_2^{2+} sí que representa un factor importante de riesgo, puesto que bajo estas formas el elemento se incorpora con facilidad a compuestos orgánicos, o se transforma en complejos solubles, que se incorporan a las plantas.

Así, la presencia de mercurio en el suelo supone un primer paso en la incorporación del elemento a la biota, y su presencia será tanto más problemática cuanto mayor haya sido el tiempo de residencia del metal en el suelo (debido a que incluso las formas menos móviles habrán sufrido transformaciones indeseadas), y, a igualdad de tiempo de residencia, serán más problemáticos los casos en que el mercurio haya llegado al suelo en forma iónica, o formando compuestos solubles.

En zonas de explotación minera o metalúrgica se dan los tres tipos de posible origen del mercurio en suelos, también en determinadas áreas se identifican altos contenidos en suelos que no han tenido su origen en actividad minera ni metalúrgica, y en los que parece clara su relación con mineralizaciones de pequeña importancia; también se detectan contenidos altos en zonas con actividad minera, y en el entorno de áreas que son o fueron empleadas para la obtención metalúrgica del metal.

Los contenidos en mercurio de los suelos son muy variables, y alcanzan localmente valores de hasta el 1% (Higueras et al., 2003). En general las zonas afectadas por valores muy altos (superiores a 1.000 g/t) son de extensión reducida, pero se pueden extender a amplias zonas con contenidos medios a bajos. Existen muchas zonas de este tipo por ejemplo en el ámbito de Almadén, con contenidos en mercurio en suelo entre 10 y 50 g/t, lo que representa enriquecimientos del orden de 100 a 500 veces con respecto a los valores normales en suelos de otras regiones.

La mineralogía del suelo incluye especies poco reactivas, que no contribuyen a la retención del elemento: cuarzo, clorita, illita y pirofilita son los componentes más comunes, junto con carbonatos irregularmente distribuidos: son frecuentes en suelos formados sobre rocas magmáticas alteradas, y muy poco frecuentes en otro tipo de suelos. Sin embargo, se han observado fenómenos de adsorción de cinabrio en partículas de clorita.

El pH del suelo suele ser próximo a la neutralidad, lo que tampoco contribuye a movilizar el elemento, ni favorece las transformaciones mineralógicas que implican la hidrólisis de los sulfuros.

Un caso particular son los suelos formados sobre escombreras de materiales procedentes de la calcinación de la mena en procesos metalúrgicos antiguos. Aquí se dan una serie de reacciones, no bien conocidas aún en el detalle, que condicionan una importante formación de metilmercurio. Según se ha podido comprobar (Gray et al., 2004), este proceso se da de forma especialmente importante cuando la mena tratada tiene altos contenidos en mercurio nativo: es el

caso de la metalurgia de Almadenejos, que trataba el mineral de la mina de La Nueva Concepción, famosa por presentar muy altos contenidos en esta especie mineral.

3.4.2 Mercurio en aguas

El mercurio en las aguas naturales en el entorno minero puede aparecer en dos formas: bien como mercurio soluble (en forma iónica, o formando complejos solubles, como puede ser el metilmercurio), o bien como mercurio en fase sólida, adsorbido sobre partículas arrastradas por el agua. Evidentemente, el mayor riesgo medioambiental y para la salud lo represente el mercurio solubilizado. Este suele proceder de los mecanismos ya descritos para la incorporación del metal en esta forma a los suelos.

El principal problema que representa el mercurio metilado en el medio acuático es la facilidad con que se incorpora a los seres vivos que viven en él, los peces captan el elemento a través de las agallas, pasando a su sistema circulatorio, y lo acumulan en sus órganos y masa muscular, con lo que el mercurio se incorpora a la cadena trófica humana a través de la pesca de estos ejemplares contaminados.

En análisis en numerosos arroyos que drenan entornos de intensa explotación minera se apreciaron altos contenidos de mercurio y metilmercurio en sus aguas, un ejemplo es el río Valdezogues, principal curso fluvial que cruza por la región de Almadén, los valores obtenidos estaban en la mayor parte de los casos por debajo de los límites legales impuestos para la calidad de aguas potables, si bien en algunas situaciones puntuales estos límites se superan (Gray et al., 2004).

También se han analizado muestras filtradas, para evaluar la biodisponibilidad real del elemento en medio acuático. Los resultados indican que la proporción de mercurio disuelto oscila entre 25-40%, es decir, que la mayor parte del mercurio se encuentra en forma particulada y sólo una pequeña proporción está disuelta y disponible para los organismos.

En definitiva, con los datos de que se dispone los contenidos en mercurio en las aguas de cauces fluviales no aparecen como extremadamente preocupantes para la salud humana, aunque probablemente sí para su acumulación por parte de los peces. De esta forma, sería necesario realizar un mayor número de mediciones para analizar variaciones estacionales o puntuales que puedan suponer la posibilidad de que se rebasen los límites establecidos. Por otra parte, la mayor parte del mercurio en el agua está ligado a partículas, absorbido en minerales arcillosos, lo que facilita su eliminación en procesos de depuración.

Conviene recordar que el mayor problema de contaminación de las aguas en áreas mineras se relaciona con la formación de drenaje ácido de mina, como consecuencia de la meteorización de los sulfuros, especialmente de la pirita. Este mineral se altera con gran facilidad, produciendo acidez y facilitando la hidrólisis de otros sulfuros presentes en el yacimiento; es el caso de los yacimientos del Tipo Almadén, (Hernández et al., 1999) en ellos los contenidos en pirita son muy bajos, y en su entorno inmediato existe siempre una alta presencia de carbonatos, que neutralizan la ligera acidez que pudiera generarse por la escasa pirita. Sin embargo, en zonas próximas a yacimientos del tipo Las Cuevas (Hernández et al., 1999) la pirita es mucho más abundante, lo que hace que el problema pueda ser mucho más agudo. No obstante, el cierre de la mina ha impedido llevar a cabo la caracterización de este fenómeno en Las Cuevas.

3.4.3 Mercurio en el aire

La presencia de mercurio en la atmósfera viene condicionada por tres grandes tipos de focos de emisión potenciales:

- 1) La actividad metalúrgica, activa en el distrito hasta mediado el año 2003;
- 2) La emisión por suelos contaminados;
- 3) La emisión por parte de áreas de labores mineras y sus escombreras;

Tras el estudio realizado en diferentes lugares, en el cual se analizaron las concentraciones de mercurio total en el aire en diversos momentos del año,

considerando con especial interés las zonas mineras y metalúrgicas (Higueras et al., en prensa), podemos decir:

- La metalurgia es el principal foco de contaminación atmosférica por mercurio, siendo los valores más altos obtenidos en zonas próximas a centros de explotación minera.

- La alta temperatura y radiación solar que se alcanza durante el verano representan el segundo factor en importancia respecto a la presencia de mercurio en el medio atmosférico, en combinación con la emisión de vapor por parte de suelos contaminados y escombreras. De esta forma, en zonas metalúrgicas, durante el verano y con la acción parada se alcanzan también valores de inmisión por encima de los valores medios.

- A la vista de lo anterior, se puede afirmar que las zonas de explotación minera y metalúrgica son las de mayor riesgo ambiental con respecto a contaminación por mercurio.

3.4.4 Mercurio en plantas

Las plantas pueden actuar como captadores, o incluso como acumuladores de los metales pesados que el suelo contiene.

En las zonas de alta contaminación (explotación minera y metalúrgica) se han llevado a cabo análisis de mercurio en plantas, diferenciando sus distintas partes, para caracterizar posibles hiperacumuladoras, así como para analizar posibles riesgos para la cadena trófica humana, algunas de estas plantas pueden ser consumidas por animales domésticos o por el propio hombre.

En concreto, se han analizado especies abundantes en diversos entornos mineros o metalúrgicos, en los que la presencia de mercurio en los suelos es un hecho. Las áreas investigadas han sido las minas de El Entredicho, Las Cuevas y La Nueva Concepción, y el recinto metalúrgico abandonado de Almadenejos (Higueras et al., 2004). Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 3. Concentraciones de Hg en especies próximas a minas ($\mu\text{g/g}$).

	Hojas	Tallos	Raíces	Semillas
Almadanejos				
Marrubio	15	10	72	
Acigutre	310	10	305	9
Zarzamora	80	13	57	
El Entredicho				
Helicriso	32	23	5	
Espadaña	245	52	96	
Poligopon	1500	525	850	750
Las Cuevas				
Poligopon	211	54	542	213
Olivardilla	17	9	5	6
Nueva Concepción				
Esparrago Silvestre	6	6	56	7

Los valores ponen en evidencia que la planta con mayor capacidad de acumulación de mercurio resulta ser el polipogon un pasto característico de zonas encharcadas. Con respecto a especies comestibles, el espárrago silvestre muestra valores significativos, con una acumulación preferencial en las raíces.

Por otra parte, estudios de fitorremediación llevados a cabo en la zona con plantas agrícolas (trigo, cebada y altramuz) han puesto de manifiesto que en éstas, y en especial en sus semillas, de evidente importancia para la cadena trófica humana, no se produce incorporación del metal pesado (Rodríguez et al., 2003).

3.4.5 Mercurio en fauna

Como se indica en la introducción, el principal problema que plantea el mercurio desde el punto de vista de salud humana es su incorporación a la fauna acuática, en la que se produce una importante bioacumulación del metal, y aún más importante, esta acumulación se produce en su forma más tóxica: mientras que en los demás compartimentos medioambientales los contenidos de

metilmercurio solo muy excepcionalmente superan el 0.1% del mercurio total, en los peces este contenido alcanza valores muy superiores, ya que la excreción de metilmercurio es mucho más lenta que la de mercurio inorgánico (Trudel and Rasmussen, 1997).

Así, los primeros análisis de mercurio en fauna de que disponemos corresponden a organismos acuáticos, concretamente peces (especies) y cangrejos de río (variedad americana, *Procambarus clarkii*) (Sánchez-Hernández et al., 2005). Viendo que en éste último, y en especial en su glándula digestiva (hepatopancreas), donde se alcanzan los valores máximos, muy por encima de los valores de referencia de concentraciones máximas permisibles de mercurio.

3.5 CONSECUENCIAS DE LA CONTAMINACIÓN POR MERCURIO EN SERES HUMANOS

- El Mercurio (ionizado) se acumula en los riñones, la médula ósea, el bazo, el hígado, los pulmones, la piel, el cabello y los eritrocitos.

- El ión mercúrico atraviesa la placenta y puede afectar el feto (el cerebro del feto es de 5 a 10 veces más vulnerable que la de un adulto).

- Los niños expuestos al vapor mercúrico pueden desarrollar acrodinia, también llamada "enfermedad rosada". Este raro síndrome causa severos calambres en las piernas, irritabilidad y dedos rosados y dolorosos, resultando a veces en la exfoliación de la piel de las manos.

- La inhalación de vapor de Mercurio en la minería origina lesiones del sistema nervioso central.

- Los vapores del Mercurio metálico son fácilmente absorbibles a través del parénquima pulmonar.

- En el tracto gastrointestinal se absorbe menos del 0.01 % del total de una dosis de Mercurio líquido ingerido.

- El Mercurio y sus derivados se distribuyen por todo el organismo y se acumulan en el sistema nervioso central.

- La intoxicación aguda, no severa, por Mercurio inorgánico produce: Dolor abdominal, náuseas, diarrea, dificultad para respirar e insuficiencia renal.

- Si la intoxicación es severa, pueden aparecer signos y síntomas neurológicos, tales como: Incoordinación en la actividad muscular voluntaria, disminución de la agudeza visual, que puede llegar a la ceguera, retardo mental, espasmos mioclónicos y patrones encefalográficos anormales.

3.6 ELIMINACIÓN DE MERCURIO

Los ingenieros trabajan para eliminar este metal tan peligroso, utilizando técnicas desarrolladas originalmente para el programa espacial. La técnica más reciente, aplicada por expertos de la University of Florida (UF), emplea luz ultravioleta y sílice. Fue ideada para tratar y reutilizar el agua que se encuentra a bordo de la estación espacial internacional (ISS), con el objetivo de sustituir el antiguo método basado en carbón activado.

El sistema funciona bien en la ISS, de modo que David Mazyck y sus colaboradores de la UF empezaron a buscarle nuevas aplicaciones. La eliminación de mercurio es una de ellas. La contaminación por mercurio es un problema creciente que causa cada vez más preocupación, este metal es liberado a la atmósfera por los volcanes, los incendios forestales, la combustión del carbón, etc. Puede depositarse en lagos y ríos, donde se acumulará en los tejidos de los peces. De este modo, ciertas especies de pescado han dejado de ser comestibles y otras lo son sólo de forma limitada. Sólo en los Estados Unidos se hallan en servicio 1.140 centrales térmicas de carbón. Hacia 2010 estarán liberando 60 toneladas anuales de mercurio a la atmósfera, a menos que se apliquen medidas de restricción. Algunas propuestas sugieren recortar las emisiones hasta las 28 toneladas en 2009.

Todo el carbón contiene pequeñas cantidades de mercurio, que es liberado cuando se quema. La mejor tecnología actual para retirar este metal supone inyectar diminutas partículas de carbón activado, un material absorbente que se emplea en muchos sistemas de filtración, directamente en las chimeneas.

El proceso, sin embargo, tiene sus problemas. Se requieren 3 kg de carbón activado para capturar un solo gramo de mercurio. Ello implica miles de toneladas, con un precio de 2.000 a 5.000 millones de dólares al año si se quiere eliminar todo el mercurio producido. Por otro lado, el proceso contamina un subproducto de la combustión, la ceniza que a menudo se vende comercialmente para hacer hormigón, lo que impediría su venta. Mazyck y su ayudante Chang-Yu Wu en 2004 desarrollaron un método alternativo que emplea partículas de sílice, implantadas con un fotocatalizador, una sustancia que reacciona con la luz

ultravioleta. Cuando la luz ilumina el catalizador, causa una reacción química que produce moléculas llamadas radicales hidroxilos. Estas moléculas “limpian” el agua y regeneran el sílice. Esto permite reutilizarlo para eliminar más toxinas. El sistema también parece funcionar cuando se trata de retirar el mercurio de las emisiones a la atmósfera. El sílice absorbe 10 veces más mercurio que el carbón activado, y se espera que esta capacidad aún pueda mejorarse. El sílice cuesta más que el carbón activado, pero se necesita una menor cantidad de él para hacer el mismo trabajo. Además, puede ser reutilizado, reduciendo aún más su coste. El mercurio capturado por la sílice puede ser asimismo reciclado para producir nuevos productos, como lámparas fluorescentes.

3.7 ORIGEN DEL AMD (DRENAJES ÁCIDOS DE MINAS)

Cuando las rocas con minerales sulfurosos, como pirita, calcopirita, pirrotita, marcasita, galena, arsenopirita, etc. son expuestas a la acción del aire y del agua, comienza en sus superficies un complejo proceso que engloba en su desarrollo fenómenos químicos, físicos y biológicos. De una forma muy simplificada, su evolución fenomenológica se puede resumir en los siguientes puntos:

- Procesos de oxidación, que transforman los sulfuros en sulfatos con producción de ácido; estos procesos pueden ser químicos o "catalizados" por bacterias como *Thiobacillus Ferrooxidans*, *T. Thiooxidans*, *T. Thioparus*, etc.

- Reacciones secundarias entre los productos de las reacciones anteriores y los restantes minerales presentes en la roca; así, el ácido generado disuelve metales pesados tales como plomo, cinc, cobre, arsénico, mercurio, cadmio, etc.

- Disolución y arrastre de estos productos por el agua de lluvia o de escorrentía, produciéndose un caudal líquido contaminante que se caracterizara por su acidez y por las altas concentraciones en sulfatos y metales pesados.

Así pues, la generación de AMD conlleva dos subprocesos: El primero es el de producción (y almacenamiento) de solutos, que está afectado por agentes exteriores al foco contaminante como la temperatura, oxígeno presente, concentración y actividad bacteriana, etc.. y por factores mineralógico intrínsecos como el tipo y contenido de sulfuros, elementos neutralizantes, superficie de

exposición etc. El segundo es el de su posterior extracción por el agua, sin la cual no se produciría AMD, como ocurre durante años en las escombreras piríticas de Atacama. Este subproceso se rige por parámetros hidrológicos y estructurales como el volumen, intensidad y distribución temporal de la lluvia, tipo de circulación o drenaje, condiciones iniciales del foco, etc. La mayor o menor importancia de la producción de drenaje ácido de mina dependerá según esto de la eficacia y sincronía de ambos subprocesos.

3.8 EL AMD EN ANDALUCÍA

En Andalucía los principales problemas de AMD están asociados a la presencia en nuestra comunidad del Cinturón Pirítico Ibérico; que formando una franja de 230 Km de largo por unos 50 Km de ancho, se extiende desde la provincia de Sevilla hasta la costa Oeste de Portugal. Con unas reservas del orden de 750 millones de toneladas de sulfuros, la Franja Pirítica constituye una de las más importantes regiones metalogénicas del mundo, habiendo sido explotados sus numerosos metales desde tiempos muy remotos; Cualquier observador que recorra, al menos parcialmente esta zona, con sus escombreras, cortas, canales, balsas, teleras, socavones y galerías, pisando para ello infinidad de pirítas, azufrones, cenizas, escorias y morrongos, quedara necesariamente sobrecogido frente al enjambre de instalaciones mineras, grandes o pequeñas, activas o abandonadas que jalonan la Faja Pirítica y que forman una poderosísima e ininterrumpida maquinaria de contaminación. Como consecuencia de todo esto, son muy numerosos los cursos de agua afectados por AMD en nuestra comunidad, pudiéndose destacar, aparte del Covica, afluente del Guadiana y del Guadiamar, afluente del Guadalquivir, a dos cuencas fluviales completas, las de los ríos Tinto y Odiel, que tienen la casi totalidad de sus cuencas hidrográficas afectadas por drenajes ácidos de minas.

La existencia en las cuencas de estos dos ríos de cuatro grandes explotaciones mineras activas y más de cien minas abandonadas hacen del Tinto y del Odiel paradigma de la degradación provocada por AMD; tanto es así, que en los años 60, el alto grado de contaminación de sus aguas fue manejado como un incentivo más para conseguir la instalación de futuras fábricas en Huelva, aduciéndose para ello el ahorro que significaría a las industrias el no tener que

depurar sus vertidos ya que "los ríos Tinto y Odiel pueden ser unos vertederos ideales" .De hecho, en 1987, el mismo gobierno central, a través del MOPU afirmaba de estos cursos fluviales: " son dos ríos clasificados como industriales, por lo que los vertidos pueden ser de cualquier naturaleza"

El drenaje ácido de mina de las cuencas de estos dos ríos produce dos tipos de déficit ambientales, uno directo, de contaminación de sus aguas y sedimentos y otro indirecto, por la contaminación que producen ambos ríos sobre la ría de Huelva y el litoral Atlántico; respecto al primero, los índices de contaminación que sufren sus aguas presentan siempre de unos altos valores medios, aunque con una gran variabilidad espacio-temporal.

Temporalmente, las concentraciones de contaminantes en cualquier sección fluvial son máximas en los años secos y mínimas en los lluviosos; igualmente, para un mismo año, las mayores concentraciones suceden durante los meses de Junio a Septiembre y las menores de Noviembre a Enero. Por el contrario, los aportes máxicos contaminantes del río, siguen un modelo especularmente simétrico del anterior; dado que, en general, para un mismo punto, concentraciones y aportes están relacionados en forma inversa y directa respectivamente, con los caudales de aforo mediante regresiones de tipo multiplicativo. Espacialmente, las concentraciones disminuyen a medida que nos alejamos de los focos de AMD, de forma que las aguas se muestran menos contaminadas según nos desplazamos río abajo, aunque el caudal máxico transportado siempre sea creciente en dirección a la desembocadura.

En la Ría de Huelva, como en todos los estuarios, se produce la mezcla de las aguas fluviales con las aguas marinas. El modelo de mezcla de ambas aguas es muy complejo, y extremadamente variable, dependiendo para un mismo tramo, fundamentalmente de dos factores, el régimen mareal y la importancia del aporte fluvial.

El resultado es el encuentro de dos masas de agua con características muy diferentes en salinidad, pH, oxígeno, sólidos en suspensión y disueltos, etc. El cambio abrupto en las propiedades físico-química del agua que ocurre en el estuario produce una gran reactividad, desencadenando toda una serie de procesos,

tales como sedimentación, remoción, adsorción-desorción, coagulación, floculación, precipitación-solubilización, etc. En la década de los sesenta y hasta la terminación del Plan Corrector de Vertidos, este modelo hidroquímico se complicó aún más con la aparición de los vertidos de las fábricas del Polo Industrial cuya materia prima era la piritita y que aportaban por ello a la ría de Huelva, acidez, sulfatos y metales pesados. La consecuencia final de todo esto es doble, por una parte las aguas de la ría, y sobre todo, sus sedimentos, resultan contaminados; por otra, una fracción de esta contaminación fluvial es transportada hasta el mar por el sistema mareal, que produce sobre la ría, mediante un proceso secuencial de inyección, dilución y succión, un efecto similar al de una bomba extractora.

En cada creciente mareal un determinado volumen de agua marina se introduce en la ría de Huelva por el Canal del Padre Santo y se mezcla con el agua existente en la misma; durante la posterior vaciante, vuelve a salir un volumen de agua similar al de entrada, aunque con una composición físico-química distinta de las iniciales. Parte de este agua extraída a la ría, con sus sólidos disueltos y en suspensión retorna en la siguiente creciente, pero otra parte consigue escapar constituyendo así un aporte neto de contaminantes al litoral, que altera las características de las aguas y sedimentos del mar en la zona de influencia de la ría onubense.

4. LEGISLACIÓN. DIRECTIVA MARCO DE AGUAS

La Directiva Marco de Aguas es considerada la normativa de aguas más innovadora e importante de los últimos tiempos. Aún así, es el resultado de experiencias previas obtenidas en normativas anteriores, por lo que para comprenderla se hace necesario estudiar, no solo el contenido de la misma, sino también sus antecedentes. En este apartado también se ha considerado de interés comentar el proceso de implantación en el que están inmersos los Estados Miembros de la Unión Europea y el grado de implantación de esta Directiva en España (a nivel estatal y en la comunidad Andaluza).

4.1 ANTECEDENTES DE LA DIRECTIVA MARCO DE AGUAS

El agua es una de las áreas más ampliamente regulada por la legislación ambiental de la Unión Europea. La normativa europea del agua comenzó en los años setenta del pasado siglo y desde entonces, hasta la aparición de la Directiva Marco de Aguas, se pueden diferenciar dos periodos en el derecho comunitario sobre aguas. El primero, correspondiente a los años 70 y 80, se centró principalmente en legislar sobre los niveles de calidad de determinados tipos de aguas. El segundo periodo tuvo lugar en los años 90, y en él la legislación se preocupó especialmente del control y reducción de las fuentes de contaminación en su origen.

Al primer periodo corresponde la Directiva 76/160/CEE (1976), sobre calidad de las aguas de baño, ésta se basa en la exigencia de que, en los lugares de baño el agua debe tener ciertas condiciones mínimas de calidad. Para ello, se exige que los Estados Miembros realicen un seguimiento de las aguas durante la temporada de baño, garantizando que se respetan los objetivos de calidad de la directiva, y que, llegado el caso, tomen medidas para mejorar las aguas o prohibir el baño.

Otra ley importante que surgió en el primer periodo fue la Directiva 80/778/CEE (1980) en la que se establecieron las concentraciones máximas permisibles para ciertas sustancias no deseadas en el agua potable. Es de señalar que los requisitos de esta Directiva sobre los métodos y la frecuencia de los

muestreos eran poco estrictos, y no se establecía ninguna obligación de informar a la Comisión Europea sobre su puesta en práctica. El cumplimiento de esta normativa sigue ocasionando problemas en todos los Estados Miembros, siendo los más frecuentes los relacionados con: nitratos, pesticidas, bacterias coliformes y metales pesados.

En 1980 se aprobó la Directiva sobre la protección de las aguas subterráneas (Directiva 80/68/CEE, 1980) en la que se prohibió el vertido directo de ciertas sustancias especialmente peligrosas, relacionadas en la lista I (incluida en el Anexo de la Directiva), y sometió a los vertidos indirectos al requisito de disponer de una autorización previa. El vertido directo e indirecto de las sustancias contenidas en la lista II (también incluida en el Anexo de la Directiva) tiene que someterse a autorización. Esta Directiva se ha mostrado insuficiente e insatisfactoria para proteger a las aguas subterráneas, ya que no aborda cuestiones tan importantes como la sobreexplotación de los acuíferos subterráneos y la contaminación de las estas aguas producida por las actividades agrícolas (que aportan principalmente nitratos y pesticidas).

En este primer periodo también apareció un conjunto de directivas para la protección del medio ambiente acuático frente a la contaminación de ciertas sustancias peligrosas. Las reglas básicas de estas directivas quedaron recogidas en una Directiva Marco en 1976 (Directiva 76/464/CEE, 1976). En esta normativa, las sustancias peligrosas se dividieron en dos listas: la Lista I contenía las sustancias que se consideraron especialmente peligrosas debido a su toxicidad, persistencia y bioacumulación, mientras que la Lista II incluía a otros grupos de sustancias peligrosas.

Ya en el segundo periodo de la legislación comunitaria sobre aguas surgió, en 1991, la Directiva 91/271/CEE (1991) sobre tratamiento de aguas residuales urbanas, en la que se requería que antes del año 2005, todas las poblaciones de más de 2.000 habitantes estuvieran dotadas de sistemas de canalización y recogida de aguas residuales urbanas, que deberían someterse a tratamiento secundario antes de su vertido. Esta Directiva exigía inversiones muy cuantiosas en varios Estados Miembros (entre los que se incluía España). Este mismo año se aprobó la

Directiva 91/676/CEE (1991) relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos utilizados en la agricultura, que obligaba a los Estados Miembros a designar áreas sensibles, en las que había riesgo de que los niveles de nitratos en el agua superaran determinadas concentraciones. En esas áreas, los Estados Miembros debían poner en marcha programas de acción para limitar el empleo de fertilizantes o de basura orgánica.

Como se puede ver a la luz de lo señalado, el principal rasgo definitorio de la normativa comunitaria en materia de aguas existente en los años 90 era el de su heterogeneidad y falta de coherencia. Algunas directivas se referían a vertidos, mientras que otras se ocupaban sólo de estándares de calidad (objetivos de calidad del medio acuático). Algunas normas intentaban reducir los vertidos contaminantes, otras pretendían proteger las aguas a las que llegan los contaminantes, etc. Debido a esta heterogeneidad material y formal, la ejecución de la normativa comunitaria actual ha sido muy dificultosa.

En el año 1996, la Comisión, a instancias del Parlamento Europeo, emitió una comunicación sobre la Política Europea en materia de aguas que fijó como objetivos del sector:

- El suministro seguro de agua potable.
- La suficiencia, en cantidad y calidad, de recursos hídricos para atender otras necesidades económicas.
- La protección y el mantenimiento del buen estado ecológico y de funcionamiento del medio ambiente acuático y la satisfacción de las necesidades hídricas de las zonas húmedas y de los ecosistemas y hábitats terrestres.
- La gestión del agua para prevenir o reducir el impacto de inundaciones o sequías.

Estos objetivos se refieren a las aguas fluviales y litorales (no a los océanos) y están ante todo dirigidos a satisfacer las necesidades humanas. El Parlamento Europeo consideró que la Comisión no había ofrecido una proposición coherente desde el punto de vista ambiental, por lo que pidió a la Comisión una

reconsideración. La Comisión presentó a principios de 1997 una propuesta de Directiva Marco del Agua que ofrecía una visión integradora de la política del agua y también propuso la derogación o modificación de varias directivas que estaban vigentes, mostrando así un cambio de rumbo respecto a las orientaciones anteriores.

En un largo proceso, en el que la Comisión elaboró distintas propuestas legislativas en los años 1997 y 98, en el periodo 1998-2000 se produjeron las negociaciones políticas con el Parlamento y el Consejo, y, finalmente, en el año 2000 entró en vigor la denominada Directiva Marco de Aguas.

4.2 DIRECTIVA MARCO DE AGUAS

El día 22 de diciembre de 2000 se publicó en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas (CE) la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000, también conocida como Directiva Marco de Aguas (DMA), por la que se estableció un marco comunitario para la protección de las aguas superficiales continentales, de transición, costeras y subterráneas, para prevenir o reducir su contaminación, promover su uso sostenible, proteger el medio ambiente, mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos y atenuar los efectos de las inundaciones y las sequías.

La DMA extiende el campo de la protección acuática a todas las aguas: establece el objetivo claro de que en el año 2015 se debe conseguir un “buen estado ecológico” para todas las aguas europeas y el uso sostenible del agua. De esta forma, la nueva Directiva representa un planteamiento ambicioso e innovador de la gestión del agua (Giupponi, 2005). Un elemento esencial de ésta lo constituye la planificación hidrológica. En la Directiva se establece que se ha de elaborar un plan para cada cuenca fluvial europea, siendo este plan el principal instrumento para la programación y seguimiento de las actuaciones en materia de aguas. Los elementos principales de esta Directiva incluyen:

- La protección de todas las aguas (ríos, lagos, aguas costeras y subterráneas).

- El establecimiento de objetivos ambiciosos con el fin de asegurar que todas las aguas se encuentren en “buen estado ecológico” en el año 2015.

- La necesidad de establecer una cooperación transfronteriza entre países, y también entre todas las partes implicadas.

- El asegurar la participación activa de todos los interesados, incluidas ONG y comunidades locales, en todas las actividades de gestión del agua.

- El contar con políticas de fijación de precios del agua y garantizar que el que contamine pague.

- La búsqueda de un equilibrio entre los intereses del medio ambiente y los que dependen de él.

Esta Directiva, esta formada por una exposición de motivos, 26 artículos y 11 Anexos, que se comentan a continuación.

La exposición de motivos está estructurada en 53 considerandos. En el primero se establece el principio fundamental de esta Directiva: "el agua es un patrimonio a proteger, no un bien comercial". En los considerandos 2 a 10 se tratan los antecedentes legislativos y de preparación de esta Directiva. En los considerandos 11 a 27 se mencionan los objetivos y principios comunitarios en materia de medio ambiente y aguas y las previsiones en cuanto a la consecución de éstos con la aplicación de la Directiva y compromisos internacionales adoptados por la Comunidad y sus Estados Miembros en la materia (considerando 21). En los considerandos 28 a 38 se indica la forma de aplicación por los Estados de la presente norma, sus plazos, costes económicos y medioambientales, eficacia, coordinación, exenciones, etc. Entre el 39 y el 45 se incide en la prevención, reducción y medidas para paliar los efectos de la contaminación de las aguas. Del 46 al final se consideran las iniciativas en este campo, técnicas de análisis, la superación de mínimos previstos en otras disposiciones (considerandos 51 y 52) y sanciones (considerando 53).

La parte articulada está compuesta por los 26 artículos siguientes:

Art. 1: establece el objeto de protección de la Directiva y los objetivos de la Directiva. Son objeto de ésta: las aguas continentales, las de transición, las costeras y subterráneas, sin distinguir, y esto es importante, entre titularidad pública o privada, limitando así las facultades sobre estas últimas en concordancia con el principio de bien no comercial. Los objetivos se centran en el desarrollo sostenible, reducción y eliminación de vertidos, protección del medio acuático y reducción de los efectos de las irregularidades hídricas.

Art. 2: recoge una serie de definiciones de términos usados en la DMA. Las primeras quince se refieren a términos físicos, por ejemplo "aguas superficiales", "aguas de transición", etc. La 16ª es una definición referida a la administración competente. De la 17ª a la 28ª se refieren a estados de las aguas, como por ejemplo "estado ecológico" o "buen estado cuantitativo". El resto son definiciones varias tales como "vertido directo" o "contaminante".

Art. 3: consta de nueve apartados en los que se trata de la determinación de las cuencas y demarcaciones hidrográficas, la declaración de autoridades competentes para la aplicación de la normativa de la DMA (apartado 8 del artículo en conexión con el Anexo I de la Directiva) y plazos para su designación, además de otras disposiciones administrativas.

Art. 4: se concretan los objetivos ambientales a alcanzar por los Estados Miembros y las excepciones admitidas. Consta de nueve apartados (y subdivisiones).

Art. 5: impone la ejecución de 3 estudios (análisis de las características de las demarcaciones, impactos antrópicos y análisis económico).

Art. 6: define el término "zona protegida" e impone la creación de registros de estas zonas.

Art. 7: establece la obligación para los Estados Miembros de especificar y proteger las masas de agua susceptibles de captación de agua potable.

Art. 8: obliga al seguimiento del estado de las aguas superficiales, subterráneas y zonas protegidas, con el fin de obtener una visión global del estado de las aguas en cada demarcación geográfica.

Art. 9: establece los principios de recuperación de costes y de quien contamina paga. En relación con el primero se incluyen los costes medioambientales y de los recursos hídricos, imponiendo unos plazos para el establecimiento de precios e incentivos que garanticen un uso eficiente, teniendo en cuenta factores socioeconómicos y de discriminación por sectores.

Art. 10: impone el control por los Estados Miembros del cumplimiento de diversas directivas enumeradas en este artículo y en el anexo IX de esta Directiva sobre vertidos en aguas superficiales.

Art. 11: exige la creación de un programa de medidas concretas a aplicar para cada demarcación hidrográfica, con el fin de cumplir los objetivos establecidos en el artículo 4 de la DMA. Distingue entre medidas básicas (apartado 3), que son los requisitos mínimos que deberán cumplirse, y medidas complementarias (apartado 4). Se establecen plazos para la adopción de los programas, su operatividad y revisión.

Art. 12: obliga a los Estados Miembros a notificar a la Comisión los problemas que no puedan abordar por sí solos.

Art. 13: indica que se crearán planes hidrológicos de cuenca para cada demarcación hidrográfica, buscando la coordinación y la unificación en un solo plan en el caso de demarcaciones interfronterizas.

Art. 14: establece el derecho de acceso a la información y consulta pública de todas las partes interesadas en lo concerniente a la aplicación de la DMA en

general y de la elaboración, revisión y actualización de los planes hidrológicos de cuenca en particular.

Art. 15: obliga a notificar a la Comisión y a cualquier Estado Miembro interesado en los planes hidrológicos de cuenca, sus actualizaciones y otros estudios.

Art. 16: fija las estrategias para combatir la contaminación de las aguas. Una de ellas es la aprobación de una lista de sustancias prioritarias. Estas estrategias han de ser adoptadas por el Parlamento Europeo, el Consejo y la Comisión.

Art. 17: establece mandatos para el Parlamento Europeo, el Consejo y la Comisión, referentes a las estrategias a adoptar para la prevención y el control de la contaminación de las aguas subterráneas.

Art. 18: exige a la Comisión la publicación de informes referidos a la aplicación de la presente Directiva.

Art. 19: obliga a la Comisión informar sobre variaciones normativas que puedan afectar a la DMA, proposición de modificaciones y revisión de la misma.

Art. 20: posibilita adaptaciones técnicas de la DMA.

Art. 21: se crea un Comité de reglamentación, para asesorar a la Comisión sobre aquellas cuestiones sobre las que se requiera un dictamen, y demás cuestiones previstas en los artículos 8, 19 y 20 y en el Anexo V de la Directiva.

Art. 22: se incluyen en él las derogaciones y disposiciones transitorias de diversas directivas.

Art. 23: impone la determinación por parte de los Estados Miembros del régimen sancionador a aplicar por infracciones cometidas contra las disposiciones en vigor de la DMA.

Art. 24: fija para el 22 de diciembre de 2003 el plazo límite de transposición de la DMA por parte de los Estados Miembros. En las disposiciones que adopten deberán hacer referencia a la Directiva y comunicarlo a la Comisión.

Art. 25: según se establece en este artículo, la entrada en vigor de la DMA se produce el día de su publicación (22 de diciembre de 2000). Carece de efecto directo hasta su transposición, pero en este periodo no pueden adoptarse disposiciones que contravengan la DMA.

Art. 26: se indica que los destinatarios de esta Directiva son los Estados Miembros.

Además de los artículos, la DMA está compuesta por 11 anexos. En el primero se facilita la información requerida para el establecimiento de una lista de autoridades competentes. El anexo II trata de la caracterización de los tipos de masas de agua superficial y subterránea, las condiciones de referencia, presiones e impactos para las aguas superficiales, e incidencias de la actividad antrópica, los niveles y la contaminación de las aguas subterráneas. Los anexos III y IV se refieren al análisis económico y a la determinación de las zonas protegidas a incluir en el registro previsto en el art.6, respectivamente.

El anexo V, de carácter técnico, es el más extenso y complejo de todos. Consta de dos grandes capítulos, correspondientes al estado de las aguas superficiales y subterráneas, y cada capítulo expone los indicadores para caracterizar el estado, la definición de estados para cada indicador, los procedimientos de seguimiento del estado y los criterios de presentación de resultados. El anexo VI se trata de una lista de las medidas que deben incluirse en los programas de medidas. Por una parte establece las medidas recogidas en anteriores directivas y por otro lado las medidas complementarias. El Anexo VII expone los elementos que han de contener los planes hidrológicos de cuenca. El Anexo VIII es una lista indicativa de los principales contaminantes y el anexo IX hace referencia a diversas directivas anteriores sobre límites de emisión y vertidos.

El anexo X es el dedicado a las sustancias prioritarias. Como ya se ha mencionado anteriormente, el artículo 16 establece la necesidad de una estrategia de lucha contra la contaminación del agua, una de cuyas actuaciones es el establecimiento de una lista de sustancias prioritarias que constituiría, una vez aprobada, el Anexo X de la Directiva (art.16.11). En consecuencia, el texto original de la Directiva, publicado en diciembre de 2000, dejaba este Anexo pendiente de desarrollo. Conforme a esta disposición, y tras diversas propuestas y dictámenes, con fecha 20 de diciembre de 2001 se tomó la Decisión nº 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (Decisión nº 2455/2001/CE, 2001) por la que se aprobó la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE (2000). Esta Decisión consta de 21 considerandos, 5 artículos, y el mencionado anexo, que se incluye en la Directiva.

En el Anexo XI se incluye mapas para determinar las regiones ecológicas de ríos y lagos, aguas de transición y costeras.

Una tarea importante en el desarrollo de la Directiva Marco de Aguas es el establecimiento del estado de las masas de agua. A continuación se expone un breve resumen de los pasos a seguir para llevar a cabo tal fin:

1. Delimitar la demarcación hidrográfica.
2. Identificar las categorías de masas de aguas presentes.
3. Establecer los tipos de aguas que hay utilizando para ello los parámetros indicados en la DMA en el anexo II.
4. Seleccionar los parámetros que hay que medir, según el Anexo V de la DMA.
5. Normalizar los protocolos de muestreo para todos los parámetros a medir.
6. Fijar para cada tipo de agua las condiciones de referencia de acuerdo con las especificaciones del anexo II de la DMA.
7. Establecer para cada tipo las cinco categorías de estado ecológico y las dos de estado químico para cada uno de los parámetros biológicos, hidromorfológicos y químicos establecidos en el anexo V de la DMA.

8. Delimitar las clases de forma clara.
9. Si es necesario, implantar un control de investigación para resolver todos los problemas que no queden aclarados en este momento. También, elaborar los ejercicios de intercalibración necesarios entre Estados para asegurar que las cinco categorías de estado ecológico son comparables entre diferentes tipos.
10. A partir del momento en que se tengan los tipos de aguas y la forma de medir el estado ecológico, establecer un control de vigilancia con una frecuencia y densidad de puntos regulada.

Con todo esto se tendrá ya una herramienta para establecer cuál es el estado ecológico de cualquier masa de agua de la Unión Europea

La DMA establece un plazo para cada obligación que impone a los Estados Miembros. En la siguiente tabla se presentan los plazos más importantes.

Tabla 4. Principales plazos que fija la DMA.

FECHA	OBLIGACIONES DE LOS ESTADOS MIEMBROS
Diciembre 2003	Transponer la DMA a la legislación nacional
Junio 2004	Informar sobre las demarcaciones hidrográficas y las autoridades competentes
Marzo 2005	Informar sobre la caracterización de las cuencas hidrográficas y el análisis de las presiones e impactos y usos del agua
Diciembre 2006	Tener operativos los programas de vigilancia
Marzo 2007	Informar sobre los programas de muestreo
Marzo 2010	Informar sobre los planes de gestión de cuencas hidrográficas, incluyendo los programas e medidas.

4.3 ESTRATEGIA COMÚN DE IMPLEMENTACIÓN DE LA DIRECTIVA MARCO DE AGUAS

Una vez culminado el proceso de aprobación de la Directiva Marco de Aguas, su aplicación práctica supone un complejo reto para los Estados Miembros de la Unión Europea, que se enfrentan a una normativa difícil de aceptar, con unos objetivos sumamente ambiciosos y que deben llevarse a la práctica con un calendario exigente. La dificultad en la aplicación de la Directiva se refiere a la falta de definiciones concretas, o a lo complicado de obtener un acuerdo sobre el significado e interpretación de algunos conceptos básicos, a la escasez de medios técnicos apropiados en algunos Estados Miembros e incluso a la falta de la información necesaria para determinadas aplicaciones.

La percepción de estas dificultades interpretativas de los textos de la Directiva hizo que, antes incluso de su publicación en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas, los Estados Miembros consideraran que era necesario crear algún tipo de mecanismo que facilitara el proceso de aplicación. Con este objetivo, en Diciembre de 1999 se crearon dos grupos de trabajo, cuyas actividades fueron parcialmente financiadas por la propia Comisión Europea. El primero de los grupos tenía un objetivo concreto que era la elaboración de herramientas de análisis estadístico para la caracterización del agua subterránea, mientras que el segundo centraba su actividad en establecer la metodología para designar las denominadas “masas de agua fuertemente modificadas”, es decir, aquellas para las que, en virtud de los cambios realizados para su utilización en diversos usos se pudiera, según lo previsto en la Directiva, definir unos objetivos de calidad ambiental específicos.

Durante la reunión en París de los Directores del Agua en Octubre de 2000, se identificaron una serie de necesidades para la correcta aplicación de la Directiva, que aconsejaban una reconsideración de las actividades que se estaban realizando. En esta reunión se establecieron las siguientes necesidades:

- Intercambio de información entre los Estados Miembros y la Comisión Europea.

- Información y mejora de la participación del público en general.
- Aseguramiento de la coherencia de la implantación de la DMA, con otras directivas relativas al agua y con otras políticas sectoriales y estructurales.
- Establecimiento de grupos de trabajo que desarrollen guías y documentos que ayuden a una correcta comprensión y aplicación de la Directiva.

Como conclusión de todo este proceso, en Junio de 2001, en Goterburgo, se aprobó finalmente la denominada Estrategia Común de Implantación (en adelante CIS) como mecanismo mediante el que se intentó dar respuesta a estas necesidades. La actividad de la CIS comenzó formalmente a partir de ese momento, y adquirió un ritmo de funcionamiento pleno a comienzos de 2002. Desde entonces, su desarrollo puede dividirse en 3 etapas.

Primera etapa (2001-2002)

Según lo establecido en Goterburgo, la CIS se debía centrar en las 4 actividades siguientes:

1. Intercambio de información.
2. Desarrollo de guías técnicas.
3. Información y gestión de datos.
4. Aplicación, ensayo y validación.

El principal resultado de la actividad 1 fue la creación del denominado Sistema de Información CIRCA, que es una aplicación informática que dirigida por la propia Comisión Europea, permite a través de Internet la gestión de los grupos de trabajo creados dentro de la Estrategia Común de Implantación, e incluye la consulta del calendario de reuniones y el acceso a la información que se va generando. El sitio de Internet tiene una zona de acceso público y otras restringidas a las que sólo se puede acceder mediante autorización.

Para llevar a cabo la actividad 2, tarea principal de la CIS, se crearon 9 grupos de trabajo. La misión fundamental de estos grupos fue la redacción de guías metodológicas que permiten comprender la Directiva, que muestran la interpretación a la que se ha llegado sobre cuales son las obligaciones previstas en cada tema concreto, e indican cómo deben ser satisfechas estas obligaciones y que, en definitiva, ayudan a los Estados y a la Comisión, a la comprensión y aplicación de las disposiciones de la Directiva.

La actividad 3 dio lugar a un grupo que ha trabajado de forma análoga a los encuadrados en las actividades 2 y 4. Este grupo tuvo como principal objetivo validar las guías desarrolladas en la actividad 2 y aplicarlas a cuencas piloto distribuidas por toda Europa.

La actividad 4 se encargó de planificar el desarrollo de las cuencas piloto.

Como resultado del trabajo de los grupos se elaboraron y adoptaron distintos documentos guía e informes técnicos (Comisión Europea, 2007).

Además de estos grupos de trabajo, la Comisión formó una serie de paneles de expertos para proporcionar recomendaciones y experiencias, ayudar a la Comisión a preparar propuestas, coordinar el trabajo, etc. Fueron los siguientes:

- Panel de Expertos en Sustancias Prioritarias y Control de la Contaminación. Éste trató fundamentalmente sobre los requerimientos del artículo 16 de la DMA.
- Panel de Expertos en Aguas Subterráneas.
- Panel de Expertos en Presentación de Resultados.

En la figura se muestra la estructura de la CIS en la primera fase.



Figura 3. Estructura de la primera fase de la Estrategia Común de Implantación de la Directiva Marco de Aguas.

Segunda etapa (2003-2004)

Para validar las técnicas o metodologías propuestas en la primera etapa por los grupos de trabajo en los documentos guías, se pusieron en práctica las cuencas piloto. Esto se realizó para asegurar que son aplicables y prácticas en todo el rango de condiciones posibles (climáticas, técnicas y políticas) que puedan encontrarse en los Estados Miembros. Se identificaron diversos planes piloto de cuencas y sus zonas costeras asociadas, considerando que representaban la amplitud de problemas y condiciones características que se pueden encontrar al aplicar las diferentes guías. Para apoyar la puesta en práctica de las cuencas piloto, se creó

una plataforma informática para intercambiar información denominada PIE (Platform for Informatic Exchange).

En la reunión de los Directores del Agua celebrada en Copenhague en 2002, y en aras de conseguir una mejor utilización de los recursos y desarrollos disponibles y adecuarlos a las nuevas necesidades, se consideró necesario simplificar la estructura de los grupos. Los grupos que habían venido trabajando hasta entonces se redujeron a cuatro:

- Estado Ecológico. Su prioridad ha sido llevar adelante el ejercicio de intercalibración que permitirá la definición del buen estado de las aguas de una forma comparable en todas las regiones de Europa.
- Gestión Integrada de Cuencas Hidrográficas. Ha tenido entre sus cometidos, la supervisión del ejercicio de aplicación de las guías metodológicas en las cuencas piloto.
- Aguas Subterráneas.
- Presentación de Resultados.

Los dos primeros grupos son una fusión de los grupos de trabajo de la primera fase, mientras que los otros dos son una continuación de los respectivos paneles de expertos. Aunque el Panel de Expertos de Sustancias Prioritarias continuó su actividad durante esta etapa y el panel de expertos de Aguas Subterráneas siguió hasta mitad del año 2003.

Tercera etapa (2005-2006)

El objetivo de la tercera etapa de la CIS era la de cooperar y asesorar a los Estados Miembros y a otros grupos de interés en pasar de la caracterización y el análisis de las cuencas al establecimiento de redes de vigilancia y planes de gestión de cuencas.

En el programa de trabajo establecido para los años 2005 y 2006, los 4 grupos de trabajo (Estado Ecológico, Gestión Integrada de Cuencas Hidrográficas, Aguas Subterráneas y Presentación de Resultados) continuaron llevando a cabo tareas

importantes para la implantación de la Directiva. El Panel de Expertos en Sustancias Prioritarias se convirtió en un grupo de trabajo. Se creó un subgrupo de trabajo denominado “Red de Vigilancia Química” asociado a los grupos de trabajo Sustancias Prioritarias y Aguas Subterráneas.

También se ha formado un Grupo Estratégico denominado “DMA y agricultura” y un Panel de Expertos en Protección contra Inundaciones.

Se puso en práctica una nueva cuenca piloto que ha apoyado las actividades técnicas de todos los grupos de trabajo.

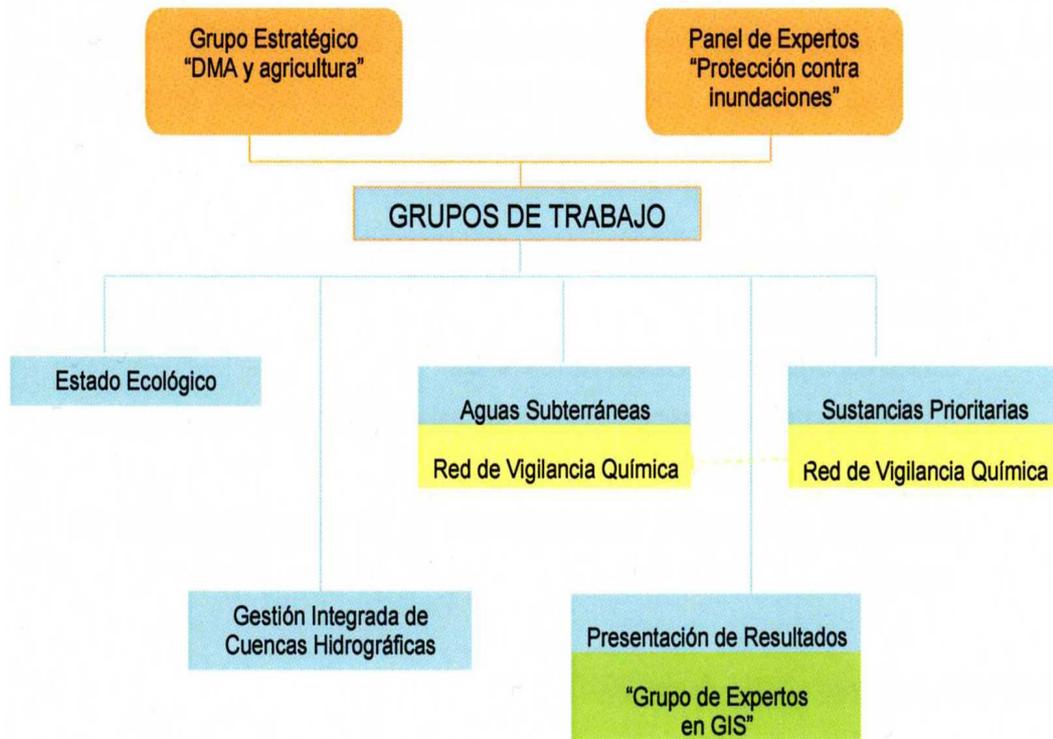


Figura 4. Estructura de la tercera fase de la Estrategia Común de Implantación de la Directiva Marco de Aguas.

4.4 IMPLEMENTACIÓN DE LA DMA EN ESPAÑA

Sin entrar en el largo proceso previo preparatorio, en el que correspondió a España, entre otros países con análogas circunstancias, mostrar las singularidades hidrológicas de los territorios del sur de Europa para su consideración singular en la Directiva, tras la publicación del texto final en Diciembre de 2000, el proceso de su implantación en España puede considerarse dividido también en tres fases sucesivas.

Primera fase (finales 2000 – verano 2001)

Esta fase tuvo como objetivo prioritario la identificación preliminar de las actividades necesarias para la transposición e implantación de la Directiva. Se propusieron una serie de cambios a realizar en la normativa española sobre aguas y se señalaron las que deberían ser las futuras líneas de actuación. Para estas tareas, la Dirección General de Obras Hidráulicas y de Calidad de las Aguas creó distintos grupos de trabajo, que se correspondían con cinco áreas temáticas distintas:

- Relaciones institucionales, planificación y participación pública.
- Análisis económico.
- Estado ecológico y condiciones de referencia.
- Aguas subterráneas y seguimiento de los estados químico y cuantitativo de las aguas continentales.
- Estrategias para combatir la contaminación de las aguas y programas de medidas.

Segunda fase (verano 2001 – finales 2002)

Tras la primera fase de identificación preliminar de las actuaciones, las actividades se orientaron al desarrollo de estas actuaciones en los dos ámbitos básicos: uno internacional, fundamentalmente enfocado a la participación española en la CIS, y otro interno, especialmente dedicado a la realización de los trabajos

técnicos exigidos por la Directiva y al estudio jurídico de sus necesidades de transposición.

Tercera fase (desde finales de 2002)

En el ámbito internacional España colidera, junto con Francia, el grupo de trabajo “Gestión Integrada de Cuencas Hidrográficas”, por lo que entre otras actividades, coordina y supervisa el ejercicio de aplicación de las guías metodológicas en las cuencas piloto a escala europea.

A escala interna, los trabajos a realizar se centran en la continuación de los estudios técnicos requeridos por la Directiva y su transposición legal. La implantación legal de la DMA en la legislación nacional española se realizó el 30 de diciembre de 2003, mediante la modificación del artículo 129 de la Ley 62/2003, de medidas fiscales, administrativas y de orden social por la que se modifica el texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, del 20 de julio. Esta modificación dio cumplimiento a la creación de los Organismos de Cuenca e incluye la supervisión de aguas interiores, costeras y de transición. También se ha participado en las cuencas piloto con la cuenca del Júcar.

España, como todos los Estados Miembros, ha colaborado en la elaboración de un registro de puntos para crear la Red de Intercalibración. Esto se ha realizado mediante una Decisión de la Comisión en agosto de 2005 (Decisión 2005/646/CE, 2005). Estos puntos pertenecen a ríos, lagos y aguas costeras y de transición de los Estados Miembros. Estas zonas se han dividido en grupos geográficos de intercalibración. España pertenece a los grupos geográficos RME (Ríos Mediterráneos), LME(Lagos Mediterráneos), CNE(Aguas Costeras y de Transición del Atlántico nororiental) y CME (Aguas Costeras y de Transición del Mediterráneo). Concretamente se han elegido 102 puntos en ríos, 18 en Lagos y 11 en aguas costeras y de transición.

España también ha elaborado y enviado a la Comisión el informe requerido por el artículo 3 (distritos de cuenca y autoridades competentes), y ha realizado el

informe requerido por el artículo 5: caracterización de las distintas cuencas y el análisis de presiones, impactos y usos del agua. Asimismo, se han concluido los trabajos correspondientes al artículo 6: registro de zonas protegidas (Universidad de Zaragoza, 2007).

4.5 IMPLEMENTACIÓN DE LA DMA EN ANDALUCIA

La Consejería de Medio Ambiente de Andalucía es la institución encargada de implementar la DMA en Andalucía. En enero de 2005 establece la Agencia Andaluza del Agua como organismo autónomo dependiente de la Consejería de Medio Ambiente para coordinar todas las competencias de la Junta de Andalucía en materia de aguas. Está compuesta por el Foro del Agua de la Cuenca Mediterránea Andaluza, el Foro del Agua de la Cuenca del Guadalquivir y Foro del Agua de la Cuenca Atlántica Andaluza. Éste último comprende los ríos Guadalete, Barbate, Tinto, Odiel, Piedras y Chanzas.

Respecto a las aguas costeras y de transición, es el Departamento de Protección de Aguas de la Dirección general de Prevención y Calidad Ambiental de la Consejería de Medio Ambiente la encargada de su implementación. Para llevar a cabo esta tarea ha constituido varios grupos de expertos para su adaptación al nuevo marco normativo. Para la toma y análisis de los datos físico-químicos cuentan con el asesoramiento del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ingenieros de la Universidad de Sevilla, que desde el año 1988 viene realizando el control de calidad de las aguas litorales, en el llamado Plan de Policía.

Las aguas andaluzas ya han sido clasificadas por tipos y masas de agua y actualmente se está concluyendo la fase de diseño de los programas de monitorización.

Dentro de Andalucía, se han elegido 4 puntos para el proceso de intercalibración, éstos, junto a su estado ecológico se indican en la tabla 5.

Tabla 5. Puntos del proceso de intercalibración en Andalucía.

TIPO	ATLÁNTICO	MEDITERRÁNEO
Estado Muy bueno/ Bueno	Trafalgar	Cabo de Gata
Estado Bueno/ Moderado	Barbate	Puerto de Almería

4.6 SUSTANCIAS ESTUDIADAS

La directiva se encarga del estudio de un total de 41 sustancias de las cuales 33 están encuadradas en el anexo I en el apartado A como sustancias prioritarias y otras ocho encuadradas en el apartado B como otros contaminantes:

Tabla 6. Sustancias prioritarias (Apartado A)

Alacloro	Di(2-etilhexil)ftalato	Níquel y sus componentes
Antraceno	Diurón	Nonifenoles
Atracina	A-endosulfan	Para-teroctifenol
Benceno	Fluoranteno	Pentaclorobenceno
Pentabromodifeniléter	Benceno	Pentaclorofenol
Cadmio y sus componentes	Hexaclorobutadieno	Hidrocarb. Poliaromáticos
C10-13 Cloroalcanos	A, β , γ , δ Hexaclorociclohexano	Simacina
Clorfenvinfos	Isoproturón	Tributiltín
Cloropirifos	Plomo y sus componentes	Triclorobencenos
1.2.- Dicloroetano	Mercurio y sus componentes	Cloroformo
Diclorometano	Naftaleno	Trifiralina

Tabla 7. Otros contaminantes (Apartado B)

DDT total	Aldrín	Dieldrín	Endrín
Isodrín	Tetraclorometano	Tetracloroetileno	Tricloroetileno

Desde el 16 de Diciembre de 2001, la lista de sustancias de estudio de la Normativa Marco de Agua ha sido traspuesta por la Decisión 2455/2001/CE, y en ella, también el mercurio aparece como sustancia prioritaria.

La Directiva Marco de Aguas impone para cada compuesto unos valores límites máximos para sustancia prioritaria. Las concentraciones límites de cada compuesto dependen del tipo de agua que se trate habiendo una distinción entre aguas correspondientes a ríos y lagos, y aguas de transición y costas siendo éstas últimas las que atañen nuestro estudio.