

III. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

1. CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES

La cuantificación de la incertidumbre asociada a una calibración se puede realizar utilizando la siguiente expresión en la que se han agrupado tres componentes, la incertidumbre debida a la precisión, la incertidumbre debida a la verificación de la trazabilidad y la incertidumbre debida a otros términos:

$$u^2 = u_{\text{precisión}}^2 + u_{\text{trazabilidad}}^2 + u_{\text{otros términos}}^2$$

La incertidumbre debida a la precisión corresponde a la variabilidad experimental del método analítico y en ella se incluyen las fuentes de incertidumbre asociadas a todas las etapas del método analítico pero consideradas de una forma global. Esta incertidumbre puede calcularse a partir de la desviación estándar (s_r) que se obtiene en el análisis de los materiales de referencia empleados para la calibración. Se tiene que:

$$u_{\text{precisión}}^2 = s_r^2$$

La incertidumbre debida al proceso de verificación de la trazabilidad se considera asociada a asegurar que el método proporciona resultados trazables. Esta incertidumbre se calcula con la siguiente expresión:

$$u_{\text{trazabilidad}}^2 = \left(\frac{U_{CRM}}{k} \right)^2 + \left(\frac{s_r}{\sqrt{n}} \right)^2$$

El primer término de la expresión corresponde al cuadrado de la incertidumbre estándar del material de referencia utilizado para calibrar (es decir, corresponde con la incertidumbre expandida del material de referencia dividida por el factor de

cobertura k) y el segundo término corresponde a la incertidumbre del valor medio obtenido al analizar n veces el material de referencia, siendo S_r la desviación estándar que se obtiene en el análisis. Si del material de referencia se conoce la desviación estándar calculada a partir de los análisis efectuados por m laboratorios del material de referencia, la incertidumbre viene dada por la siguiente expresión:

$$u_{\text{trazabilidad}}^2 = \left(\frac{S_{CRM}}{\sqrt{m}} \right)^2 + \left(\frac{S}{\sqrt{n}} \right)^2$$

Otros términos que influyen el cálculo de la incertidumbre son los debidos al sesgo (diferencia entre la concentración certificada del material de referencia, x_{CRM} y el valor medio que se obtiene al analizarlo, $\bar{x}$) y a la resolución del equipo (R_E) que se pueden calcular como sigue:

$$u_{\text{sesgo}}^2 = \left(\frac{x_{CRM} - \bar{x}}{\sqrt{3}} \right)^2$$

$$u_{\text{resolución}}^2 = \left(\frac{R_E}{2\sqrt{3}} \right)^2$$

En base a todo lo anterior la incertidumbre combinada se obtiene con la siguiente expresión:

$$u_c^2 = s_r^2 + \left(\frac{U_{CRM}}{k} \right)^2 + \left(\frac{S_r}{\sqrt{n}} \right)^2 + \left(\frac{x_{CRM} - \bar{x}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{R_E}{2\sqrt{3}} \right)^2$$

La incertidumbre expandida se podrá calcular como:

$$U_{me} = k \cdot u_c$$

2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO

Se define como el proceso de evaluación de las características de funcionamiento de un procedimiento de medida y de comprobación de que cumple ciertos criterios prefijados.

Ésta se ha llevado a cabo mediante el análisis de los siguientes parámetros: Linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, precisión y exactitud.

A continuación se muestran los pasos a seguir para el cálculo de los parámetros anteriores.

2.1 LINEALIDAD

Para calcular la linealidad se prepararon soluciones patrón de distintas concentraciones, que se analizaron por cuadruplicado.

Se determina la relación entre la respuesta instrumental y la concentración.

Si es una relación lineal será una recta del tipo $Y = mx + b$ siendo:

Y - respuesta instrumental.

m - pendiente.

x - concentración.

b - término independiente.

Para evaluar esta relación se llevan a cabo el test de correlación y el de la F-Fisher.

Test de correlación

Se ha calculado el coeficiente de correlación (r) entre respuesta y concentración para cada grupo de mediciones realizadas por día. Se ha tomado como criterio, que coeficientes de correlación superiores a 0.995 suponen una buena linealidad.

Test F-Fisher

Se calcula la F calculada mediante la ecuación:

$$F_{cal} = \frac{MS_{lof}}{MS_{PE}}$$

siendo:

$$MS_{lof} = \frac{1}{(n-2)} \sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2;$$

$$MS_{FE} = \frac{1}{(nk-n)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k (y_{ij} - \bar{y}_i)^2;$$

A continuación, y conociendo el número de materiales de referencia (n) y el número de réplicas de cada material de referencia (k), se calcula F_{tab} con una cola, teniendo en cuenta que:

$$\alpha = 0.95$$

$$v_1 = n-2;$$

$$v_d = n \cdot k - n;$$

Finalmente, si F_{cal} es menor que F_{tab} se concluye que el modelo lineal correcto.

2.2 LÍMITE DE DETECCIÓN

En este proyecto se ha calculado el límite de detección en base al método propuesto por la EPA. La EPA define el límite de detección como la mínima concentración de una sustancia que puede ser determinada con un nivel de confianza del 99% de que esa concentración de analito es mayor que cero.

Los pasos a seguir para su cálculo son los siguientes:

- Se realiza una estimación de límite de detección: la señal del ruido de fondo, tres veces la desviación estándar del blanco o en base a limitaciones instrumentacionales conocidas.
- Se prepara un volumen de agua o matriz con una concentración de analito que sea al menos sea igual o en el mismo rango de concentración que el límite de detección estimado.
- Se miden las siete réplicas siguiendo el método de ensayo.
- Finalmente, el límite de detección se determina por:

$$MDL=3.143 \cdot s;$$

2.3 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

De acuerdo con la EPA el límite de cuantificación (LQ) se define como el nivel más bajo en el que el método analítico puede dar una señal reconocible y aceptable como punto de calibración.

Conocido el límite de detección, se determina el límite de cuantificación como:

$$LQ = 3.18 \cdot MDL;$$

2.4 PRECISIÓN

La precisión se puede definir como el grado de concordancia entre los resultados de mediciones obtenidas independientemente bajo condiciones establecidas.

Matemáticamente se expresa por la desviación estándar o preferiblemente por el coeficiente de variación o desviación estándar relativa, principalmente cuando la desviación estándar puede cambiar en función de la concentración.

La media aritmética se define como:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

Si la precisión es constante para todo el rango de trabajo ésta puede calcularse mediante la desviación estándar:

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

Si la precisión depende de la concentración (no es constante en el rango de trabajo), en lugar de emplear la desviación estándar se debe emplear el coeficiente de variación, que viene dado por la expresión:

$$CV = \frac{S_x}{\bar{X}} 100$$

CV - Coeficiente de variación;

S_x - Desviación estándar;

$\bar{X}$ - Valor medio de las lecturas obtenidas

En el estudio de la precisión hay que tener en cuenta dos conceptos:

Reproducibilidad: Precisión en los resultados obtenidos, de un mismo mesurando, bajo diferentes condiciones de medida (diferentes laboratorios).

Repetibilidad: Precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, con el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo.

Se define la precisión intermedia, como la precisión obtenida en unas condiciones que están entre medio de las condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad.

El cálculo de la precisión intermedia se va a realizar mediante un análisis de la varianza.

Se prepararon tres muestras de distintas concentraciones:

- Una de alta concentración, considerando el rango habitual de trabajo.
- Una de concentración intermedia en el rango normal de trabajo.
- Otra de baja concentración, en función del rango habitual de trabajo.

Cada una de estas muestras se midió n veces en k días diferentes.

Una vez finalizados los análisis se calcula:

$$MS_E = \frac{1}{k \cdot (n - 1)} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^n (y_{ji} - \bar{y}_i)^2$$

$$MS_{RUN} = \frac{n}{(k - 1)} \sum_{i=1}^k (\bar{y}_i' - \bar{y})^2 = n \cdot s^2$$

A partir de estos datos se calcula:

Varianza asociada a la repetibilidad del método: $S_r^2 = MSE$

Varianza entre tandas: $S_{run}^2 = (MS_{run} - MSE)/n$

Varianza asociada a la precisión intermedia: $S_i^2 = S_r^2 + S_{run}^2$

2.5 EXACTITUD

Se efectúan mediciones con materiales de referencia certificados y se comparan los resultados de las mismas con los valores certificados. La comparación suele describirse en términos cualitativos, diciendo, p.ej., que los resultados «concuerdan», «concuerdan bien» o incluso «concuerdan perfectamente» con los valores certificados. Existe, sin embargo, un método cuantitativo estructurado que permite determinar si existe un error sistemático. Este método tiene en cuenta el valor certificado, el resultado de la medición y sus incertidumbres respectivas.

2.5.1 Principios básicos

Después de efectuar una medida de un material de referencia certificado (MRC), se puede calcular el valor absoluto de la diferencia entre el valor medio de la medición y el valor certificado de la siguiente manera:

$$\Delta_m = |C_m - C_{MRC}|;$$

Donde:

Δ_m : valor absoluto de la diferencia entre el valor medio de la medida y el valor certificado;

C_m : valor medio de la medición;

C_{MRC} : valor certificado;

Cada medida lleva asociada una incertidumbre u_m , (el resultado de una medida sólo se conoce dentro de los límites de la incertidumbre). De igual modo, el valor certificado de un material de referencia tiene una incertidumbre dada, u_{MRC} , que se precisa en el certificado. Las incertidumbres se suelen expresar como desviaciones típicas, pero sólo son aditivas las varianzas (los cuadrados de las desviaciones típicas). La incertidumbre de Δ_m es u_{Δ} , que se calcula a partir de la incertidumbre del

valor certificado y la incertidumbre del resultado de la medida con arreglo a la siguiente fórmula:

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_m^2 + u_{MRC}^2} ;$$

u_{Δ} : incertidumbre combinada del resultado y del valor certificado (igual a la incertidumbre de Δ_m);

u_m : incertidumbre del resultado de la medida;

u_{MRC} : incertidumbre del valor certificado;

La incertidumbre ampliada U_{Δ} , que corresponde a un intervalo de confianza de aproximadamente un 95 %, se obtiene multiplicando u_{Δ} por un factor de cobertura (k), normalmente igual a 2.

U_{Δ} : incertidumbre ampliada de la diferencia entre el resultado y el valor certificado.

Para comprobar la bonanza del método, se compara Δ_m con U_{Δ} : si $\Delta_m < U_{\Delta}$, no existe diferencia significativa entre el resultado de la medida y el valor certificado.

2.5.2 Determinación de cada incertidumbre

a) Incertidumbre del valor certificado

Las incertidumbres ampliadas U_{MRC} de cada valor certificado se indican en el certificado del MRC. La incertidumbre típica, u_{MRC} , del valor certificado se obtiene dividiendo la incertidumbre ampliada indicada por el factor de cobertura.

En algunos casos, la incertidumbre corresponde a un intervalo de confianza del 95 % del promedio de las medias de los laboratorios. En este caso, el factor t correspondiente a un intervalo de confianza del 95 % con $n-1$ grados de libertad (n

indica el número de laboratorios) debe determinarse utilizando tablas estadísticas. [Es también posible calcular el factor t en MS Excel® utilizando la función $\text{tinv}(0,05, n-1)$]. La incertidumbre típica del valor certificado u_{MRC} puede entonces obtenerse dividiendo la incertidumbre ampliada indicada por el factor t .

b) Incertidumbre del valor medido

En este proyecto se han calculado las incertidumbres en base a la norma UNE-EN-ISO 17025, como ha sido indicado en el apartado 1.7 (Cálculo de incertidumbres en análisis químico).

3. DETERMINACIÓN DE Hg. MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA.

El método de análisis de mercurio empleado en este proyecto se basa en la norma UNE-EN-ISO 17852 (2006).

Se ha empleado el equipo MERCUR Analytik-Jena, cuyo funcionamiento se basa en la espectrometría de fluorescencia atómica, la cual se explica con mayor detenimiento, en el siguiente apartado.

La norma UNE-EN-ISO 17852 (2006) de análisis de mercurio para aguas potables, superficiales, subterráneas y aguas de lluvia, en la que se basa este proyecto es aplicable a la determinación de mercurio en aguas dentro de un rango de concentraciones que puede llegar a comprender desde 10 ng/l hasta 10 µg/l.

3.1 FUNDAMENTO

Una alícuota de la muestra se digiere utilizando bromo generado químicamente. Está demostrado que este procedimiento consigue la ruptura de los compuestos organomercúricos que se encuentran comúnmente y los transforma en mercurio (II). Inmediatamente antes del análisis se elimina el exceso de bromo con ácido ascórbico.

A partir de la muestra digerida se genera un vapor de mercurio elemental por reducción con cloruro de estaño (II) que se purga de la muestra mediante una corriente de gas argón que actúa de portador. En la corriente gaseosa se elimina de forma continua la humedad y el vapor de mercurio se detecta por espectrometría de fluorescencia atómica (EFA).

El procedimiento se automatiza por medio de un muestreador automático y un programa informático de control.

3.2 INTERFERENCIAS

En el análisis del mercurio existe el riesgo de que se produzcan reacciones de intercambio, es decir de adsorción y desorción, sobre las paredes de los recipientes de muestreo y de reacción.

El vapor de mercurio puede difundirse a través de diferentes materiales plásticos. Este fenómeno debe tenerse en consideración para la elección del material de los tubos. Se utilizaron tubos de vidrio. Los tubos de silicona, por ejemplo, no son adecuados.

Las sustancias gaseosas disueltas pueden producir la extinción de la señal de fluorescencia atómica; normalmente estos efectos de supresión se eliminan durante la fase de digestión.

La presencia de vapor de agua o de aerosol en la célula de fluorescencia puede originar una depresión de la señal. Es conveniente eliminar el vapor de agua de la corriente de gas portador con ayuda de una membrana higroscópica antes de introducir el detector.

Los aniones que forman complejos fuertes con el mercurio pueden causar una depresión de la señal. Dichos aniones son el sulfuro, el yoduro y el bromuro. El reactivo bromuro de potasio - bromato de potasio (3.3.e) no produce depresión de la señal si se utiliza correctamente.

Los metales nobles como el oro, la plata y el platino se amalgaman con los vapores de mercurio y, por eso pueden originar una depresión de la señal.

Las sustancias orgánicas volátiles no producen interferencias en el método de espectrometría de fluorescencia atómica.

3.3 REACTIVOS

a) Generalidades

Los reactivos y el agua pueden contener mercurio como impureza. Para conseguir una elevada sensibilidad se deben utilizar reactivos ultrapuros o con un contenido especialmente bajo en mercurio en comparación con la concentración de analito más baja a determinar.

b) Agua

Para todas las operaciones de preparación y dilución de la muestra se debe utilizar agua que cumpla los requerimientos del grado 1 especificados en la Norma EN ISO 3696 (1987).

c) Solución de bromato de potasio, $c(\text{KBrO}_3) = 0.0333 \text{ mol/l}$

Se disuelven 1.39 g de bromato de potasio en 250 ml de agua (3.3.b). Si es necesario, puede purificarse el bromato de potasio, calentándolo en una mufla toda la noche a $250^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$. Se prepara semanalmente.

d) Solución de bromuro de potasio, $c(\text{KBr}) = 0.2 \text{ mol/l}$

Se disuelven 5.95 g de bromuro de potasio en 250 ml de agua (3.3.b). Si es necesario, puede purificarse el bromuro de potasio, calentándolo en una mufla toda la noche a $300^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$. Se prepara mensualmente.

e) Reactivo de bromuro de potasio - bromato de potasio

Se mezclan volúmenes iguales de las soluciones de bromato de potasio (3.3.c) y de bromuro de potasio (3.3.d). Un volumen total de 200 ml permite la digestión de 100 muestras. Se prepara diariamente.

Se encuentran disponibles comercialmente ampollas de bromato-bromuro de potasio previamente mezclados. Se ha comprobado que este reactivo contiene concentraciones despreciables de mercurio.

f) Solución de ácido L-ascórbico, $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 100 \text{ g/l}$

Se disuelven en agua (3.3.b) 10 g de ácido L-ascórbico y se introducen en un matraz aforado de 100 ml y se enrasa. Esta solución se prepara cada semana.

g) Ácido nítrico, $\rho(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ g/ml}$

El ácido nítrico está disponible en solución de $\rho(\text{HNO}_3) = 1.40 \text{ g/ml}$ ($w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$), y $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ($w(\text{HNO}_3) = 690 \text{ g/kg}$). Ambas presentaciones son adecuadas para su empleo en este método, siempre que su contenido en mercurio sea mínimo.

h) Solución de dicromato de potasio, $\rho(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.05 \text{ g/l}$

Se disuelven 50 mg de dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en 50 ml de ácido nítrico (3.3.g) y se enrasa con agua (3.3.b) a 1 000 ml.

i) Ácido clorhídrico (HCl), $w(\text{HCl}) = 120 \text{ g/kg}$

Se diluyen 167 ml de ácido clorhídrico de alta pureza $w(\text{HCl}) = 360 \text{ g/kg}$ ($\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$) en 500 ml de agua (3.3.b).

j) Solución de cloruro de estaño (II), $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/l}$.

Se añaden 10.0 g de cloruro de estaño (II) dihidratado a 150 ml de ácido clorhídrico (3.3.i). Se calienta para disolver. Se diluye con agua (3.3.b) a 500 ml.

Para eliminar cualquier traza de mercurio, se hace pasar argón, a través de la solución a un flujo de, 2 l/min durante 15 minutos.

El ácido clorhídrico utilizado para la preparación de esta solución puede ser de calidad analítica puesto que cualquier traza de mercurio presente se eliminará por medio del borboteo.

k) Blanco de reactivos

Por cada 100 ml, se prepara una solución que contenga 15 ml de ácido clorhídrico (3.3.i) y 2 ml de reactivo de bromuro de potasio - bromato de potasio (3.3.e). Se añaden 100 μl de solución de ácido ascórbico (3.3.f) por cada 10 ml preparados. Es esencial que en la preparación del blanco de reactivos se utilicen los

misimos reactivos que para la preparación de las muestras y los patrones. El blanco de reactivos debe tratarse de igual modo que la muestra.

En un sistema de flujo continuo, la solución de blanco de reactivos se analiza como fondo para la sustracción automática del valor del blanco. Esta solución puede contener trazas detectables de mercurio.

Soluciones patrón de mercurio

l) Solución madre de mercurio A $\rho(\text{Hg}) = 1\,000\,\mu\text{g/l}$

Se utiliza una solución patrón cuantitativo comercial. Esta solución es estable al menos durante seis meses.

Alternativamente se puede utilizar una solución madre preparada a partir de reactivos de alto grado de pureza (99.99 / 99.999% (fracción másica)). Se disuelven 0.1354 g de cloruro de mercurio (II), HgCl_2 en 20 ml de agua (3.3.b). Se añaden 5 ml de ácido nítrico (3.3.g) y se diluye con agua a 100 ml.

La sal orgánica no se seca por tratarse de un producto muy tóxico.

m) Solución madre de mercurio B, $\rho(\text{Hg}) = 10\,\text{mg/l}$

Se diluye 1 ml de la solución madre A (3.3.l) con agua (3.3.b) a un volumen aproximado de 20 ml. Se añaden 2 ml de reactivo bromuro de potasio - bromato de potasio (3.3.e) y 15 ml de ácido clorhídrico (3.3.i) y se diluye con agua a 100 ml en un matraz aforado de vidrio borosilicatado. Se prepara semanalmente.

n) Solución madre de mercurio C, $\rho(\text{Hg}) = 100\,\mu\text{g/l}$

Se diluye 1 ml de la solución madre B (3.3.m) a 100 ml con el blanco de reactivos (3.3.k) en un matraz aforado de vidrio borosilicatado. Se prepara el mismo día de su utilización.

ñ) Solución madre de mercurio D, $\rho(\text{Hg}) = 1\,\mu\text{g/l}$

Se diluye 1 ml de la solución madre C (3.3.n) a 100 ml con el blanco de reactivos (3.3.k) en un matraz aforado de vidrio borosilicatado.

Se prepara la solución inmediatamente antes de cada serie de medidas.

o) Patrones de calibrado.

Se preparan al menos cinco patrones de calibrado que cubran el rango de medidas de interés por dilución en serie de la solución madre D (3.3.ñ). Cada patrón de calibrado debe contener 15 ml de ácido clorhídrico (3.3.i) y 2 ml de reactivo bromuro de potasio - bromato de potasio (3.3.e) por cada 100 ml y debe almacenarse en matraces de vidrio borosilicatado. No se deberían utilizar matraces de plástico permeables al vapor de mercurio (0). Los patrones se preparan diariamente.

La matriz de la solución del blanco de reactivos debe ser idéntica a la de las soluciones patrón.

Para la calibración del equipo, se utilizaron patrones con las siguientes concentraciones, 0 ng/1, 5 ng/1, 10 ng/1, 20 ng/1 y 50 ng/1; las cuales se prepararon como se indica a continuación:

Se prepara una solución madre de trabajo de 100 ng/1 tomando 10 ml de la solución madre de mercurio D (3.3.ñ) y diluyéndola exactamente a 100 ml con la solución de blanco de reactivos (3.3.k). Se prepara diariamente. A partir de esta solución se preparan los patrones de calibrado de concentraciones 0 ng/1, 5 ng/1, 10 ng/1, 20 ng/1 y 50 ng/1 diluyendo 0 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml y 50 ml exactamente a 100 ml con el blanco de reactivos (3.3.k), en matraces de vidrio borosilicatado.

p) Solución de ácido nítrico para limpieza.

Se diluye ácido nítrico (3.3.g) con igual volumen de agua (3.3.b).

q) Solución de (Bromuro de potasio -bromato de potasio para limpieza).

Para cada 100 ml, se prepara una solución que contenga 15 ml de ácido clorhídrico (3.3.i) y 2 ml de reactivo bromuro de potasio - bromato de potasio (3.3.e). Se prepara la cantidad requerida y se conserva en un recipiente herméticamente cerrado.

3.4 APARATOS E INSTRUMENTACIÓN

3.4.1 Sistema de fluorescencia atómica

En sistema de fluorescencia atómica automatizado para análisis de mercurio en el equipo MERCUR Analytik-Jena consta de un muestreador automático (cuando se trabaja en régimen automático), un generador de vapor de flujo continuo, un separador gas-líquido, un sistema para eliminación de la humedad, un espectrómetro de fluorescencia atómica, un ordenador de control y una tarjeta de interfase.

3.4.2 Suministro de gases

Para conseguir una sensibilidad máxima se utiliza argón de alta pureza, 99.99%. El suministro de gases incluye un regulador de flujo en dos etapas. Se recomienda utilizar un purificador del gas con carbón activo. También puede utilizarse nitrógeno gas aunque ello conlleva una reducción de la sensibilidad.

3.4.3 Sistema para eliminación de la humedad

La eliminación de la humedad se realiza mediante una membrana higroscópica.

Las membranas higroscópicas para la eliminación de la humedad son de Teflón. Como gas de secado se utiliza argón (3.4.2).

3.4.4 Material de laboratorio

a) Generalidades. Para la determinación de mercurio a niveles muy bajos de concentración, la contaminación y las posibles pérdidas de analito son cuestiones críticas. Entre las potenciales fuentes de contaminación se incluyen la limpieza inadecuada del material y aparatos de laboratorio y la contaminación general en el ambiente del laboratorio.

Se ha utilizado un área de laboratorio limpia, diseñada para el manejo de muestras para análisis de elementos traza.

Como mínimo debe disponer de una estación de aire limpio. Todo el material de laboratorio reutilizable que vaya a estar en contacto con la muestra se limpia antes de su utilización. El material de laboratorio se sumerge en la solución de ácido nítrico para limpieza (3.3.p) durante al menos 48 horas y ser aclarado tres veces con agua. (A continuación, volver a rellenar el material de laboratorio con la solución de bromuro de potasio - bromato de potasio para limpieza (3.3.q) y dejarse en reposo durante 24 horas. Se añade un exceso de solución de ácido L-ascórbico (3.3.f) para eliminar el bromo libre, se vacía y se aclara tres veces con agua). El material desechable de plástico no requiere limpieza especial, siempre que se demuestre que dicho material aporta una contaminación de mercurio despreciable. El material de laboratorio limpio debe conservarse en bolsas de plástico de doble capa, en un área limpia, hasta su utilización.

b) Recipientes para almacenamiento/procesado de la muestra. Recipientes de cuello estrecho, vidrio borosilicatado.

c) Depósitos de reactivos del equipo instrumental. Recipientes para reactivos de vidrio provistos de tapón con válvula y tubos de PTFE para transferencia de su contenido por medio de una bomba peristáltica.

d) Viales para el muestreador automático.

3.4.5 Equipos para el procesado de la muestra

-Pipeta de desplazamiento de aire. Micropipeta adecuada para tomar volúmenes comprendidos entre 10 µl y 1 000 µl con una gama de puntas desechables para pipeta y exentas de metales.

-Balanzas. Balanza analítica, con una precisión de ± 1 mg; granatario con una precisión de ± 0.1 g.

3.5 MUESTREO, CONSERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE LA MUESTRA

La toma y preparación de las muestras son operaciones importantes que no sólo condicionan los resultados analíticos, sino también su interpretación posterior.

El objetivo principal de estas operaciones es la obtención de una porción de material, cuyo volumen sea lo suficientemente pequeño para que pueda ser transportada con facilidad y manipulada en el laboratorio, sin que por ello, deje de ser representativa del material muestreado. Este objetivo implica que las muestras deben ser tratadas de forma que no se produzcan alteraciones significativas en su composición antes de que se realicen los análisis correspondientes. Las modificaciones que pueden producirse en las muestras, durante su almacenamiento, se minimizan mediante un eficaz sistema de preservación de las mismas.

Es necesario asegurarse de que los recipientes de muestreo no contienen mercurio y de que no pueden provocar pérdidas de mercurio por adsorción o difusión. Las muestras se estabilizan, preferentemente en el punto de muestreo, añadiendo 2 ml/l de $K_2Cr_2O_7$ al 20% (p/v) en ácido nítrico (1:1).

La muestra se acidifica en el momento del muestreo con ácido nítrico de alta pureza hasta un $pH < 2$. Generalmente, para la mayoría de las muestras es suficiente añadir 3 ml de ácido nítrico (3.3.g) por litro de muestra. Se verifica que las muestras presentan una coloración amarillo-naranja, indicativa de un exceso de dicromato. Si fuera necesario, se añade una cantidad suplementaria de solución de dicromato de potasio (3.3.h) y se incluye un factor de corrección de volumen aproximado para los cálculos.

Para todas las muestras, se preparó un blanco de campo que se procesó junto con las muestras. Se utiliza el mismo tipo de recipiente y la misma cantidad de todos los reactivos que los empleados en la toma de las muestras. El blanco de campo debe recibir el mismo tratamiento que cualquier otra muestra.

En todo momento se adoptaron las precauciones necesarias para que las muestras fueran representativas y que no experimentaran alteraciones en su composición, durante la manipulación y transporte al laboratorio.

La toma y preservación de las muestras se han realizado de acuerdo a las Normas UNE-EN 25667-1 (1995), UNE-EN 25667-2 (1995) y EN ISO 5667-3 (1995) y siguiendo las recomendaciones recogidas en “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA y WEF, 2005), utilizando los recipientes de muestreo (tal y como se especifica en el apartado 3.4.4.a).

A modo de resumen, en la tabla 8 se indican los tipos de envases y agentes preservantes utilizados en nuestras tomas de muestras.

Tabla 8. Toma y preservación de muestras.

Parámetro a determinar	Tipo de envase utilizado	Agente de preservación
Mercurio	Vidrio	Previa filtración, 2 ml/l $K_2Cr_2O_7$ al 20% (p/v) en HNO_3 (1:1) y HNO_3 hasta $pH \leq 2$

3.6 PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se transfiere cuidadosamente una alícuota de la muestra (de 30 ml a 40 ml) a un recipiente tarado de 50 ml. Está igualmente permitido dispensar la muestra por peso. En este caso se calcula el volumen a partir de la densidad y del peso, y se anota el volumen resultante.

Se añaden 7.5 ml de ácido clorhídrico (3.3.i) y 1 ml de reactivo de bromuro de potasio - bromato de potasio (3.3.e). Se diluye a 50 ml con agua (3.3.b) y se cierra el recipiente.

Se deja reposar la muestra durante un período de al menos 30 min. Si es necesario almacenar las muestras, éstas deben analizarse antes de que transcurran siete días desde el momento de su toma.

Si la coloración amarilla debida al bromo libre no persiste transcurridos 30 min o durante el período de almacenamiento, se añade 1 ml adicional de reactivo de bromuro de potasio-bromato de potasio (3.3.e). Se prepara un blanco de reactivos (3.3.k) que contenga las mismas cantidades de reactivos y se analiza junto con la muestra correspondiente.

3.7 AJUSTE DE LOS PARÁMETROS INSTRUMENTALES

El equipo se ajusta siguiendo las indicaciones del manual de instrucciones del fabricante.

Diariamente se verifican los tubos y se reemplazan si fuera necesario. Las longitudes de los tubos existentes entre el muestreador automático, el generador de vapor y el detector deben ser lo más pequeñas posible.

Los depósitos de reactivos se llenan con el blanco de reactivos (3.3.k) y la solución de cloruro de estaño (II) (3.3.j).

Se pone en marcha la bomba y se verifica que las tres líneas (cloruro de estaño (II), blanco y muestra) funcionan correctamente. La relación de flujos entre la línea de cloruro de estaño (II) (3.3.j) y las de blanco/muestra es importante y debe ser coherente.

Se conecta el argón (2.07×10^5 Pa; 2.07 bares) para proporcionar las corrientes de gas portador, de envoltura y de secado. Los flujos deben ajustarse conforme a las recomendaciones del fabricante del equipo.

Se selecciona el rango de amplificación requerido por el detector de fluorescencia atómica. Es necesario asegurarse de que el rango de detección seleccionado se adapta a la concentración de la muestra a medir.

Para las muestras que se salen de la escala de medida determinada por un ajuste de rango dado, se realiza un nuevo análisis con una sensibilidad menor, o bien diluir una nueva muestra sin digerir para que entre dentro del rango de calibrado. En caso de dilución de una muestra digerida, debe utilizarse la solución de blanco de reactivos (3.3.k) como diluyente.

3.8 PROCEDIMIENTO

Inmediatamente antes de efectuar las medidas, se añaden 100 μ l de solución de ácido L-ascórbico (3.3.f) por cada 10 ml de muestra, solución patrón o solución de blanco de reactivos preparada conforme al apartado (3.3.k). De este modo se elimina el exceso de bromo, que se manifiesta por la desaparición de la coloración amarilla de la muestra. En el caso de las muestras y los blancos a los que se les ha añadido un volumen adicional de reactivo de bromuro de potasio - bromato de potasio (3.3.e), puede también ser necesario añadir una cantidad suplementaria de solución de ácido L-ascórbico (3.3.f) para eliminar el exceso de bromo.

Con el blanco de reactivos y el cloruro de estaño (II) fluyendo hacia el separador gas/líquido, se comprueba que el sistema está equilibrado controlando que la señal de fondo del detector de fluorescencia es estable. Si no se deja pasar tiempo suficiente, la línea base del detector puede variar dentro de un ciclo de análisis.

Se analizan secuencialmente los patrones, las muestras y los blancos de la forma requerida, o bien, se procesan de forma automática de la manera que se indica a continuación.

Se carga la bandeja del muestreador automático con los patrones, las muestras y los blancos y se inicia el programa del mismo. El análisis del blanco de campo dentro de una serie de muestras pondrá de manifiesto si se ha producido contaminación. En caso de que se detecte un nivel de contaminación significativo, los resultados del análisis deberían ser cuestionados. Para cada muestra deben realizarse medidas, como mínimo, por duplicado y para el cálculo de datos debe utilizarse el valor medio.

3.9 ANÁLISIS DE DATOS Y CÁLCULOS

3.9.1 Cálculos

El cálculo se efectúa utilizando la curva de calibrado lineal, representando gráficamente la respuesta de fluorescencia (eje y) frente a la concentración de mercurio (eje x). La curva de calibrado no ha de pasar forzosamente por el origen. La concentración de mercurio se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\ell = \frac{(A - A_s) \cdot V_M}{b \cdot V_p}$$

Donde:

ρ : es la concentración de mercurio en la muestra, en nanogramos por litro;

A: es la respuesta de fluorescencia de la muestra de agua;

A_s : es la respuesta de fluorescencia de la solución de blanco de reactivos;

b: es la pendiente de la curva de calibrado y una medida de la sensibilidad, en litros por nanogramo;

V_M : es el volumen de la solución de medida, en mililitros;

V_p : es el volumen de muestra utilizado para preparar la medida en la solución, en mililitros.

3.10 ÁMBITO DE ESTUDIO

El ámbito de este estudio queda enmarcado en el análisis de los niveles de calidad de las aguas del litoral de Huelva, así como de 7 de los más importantes estuarios del mismo. A continuación, se observa el mapa geográfico de Andalucía.

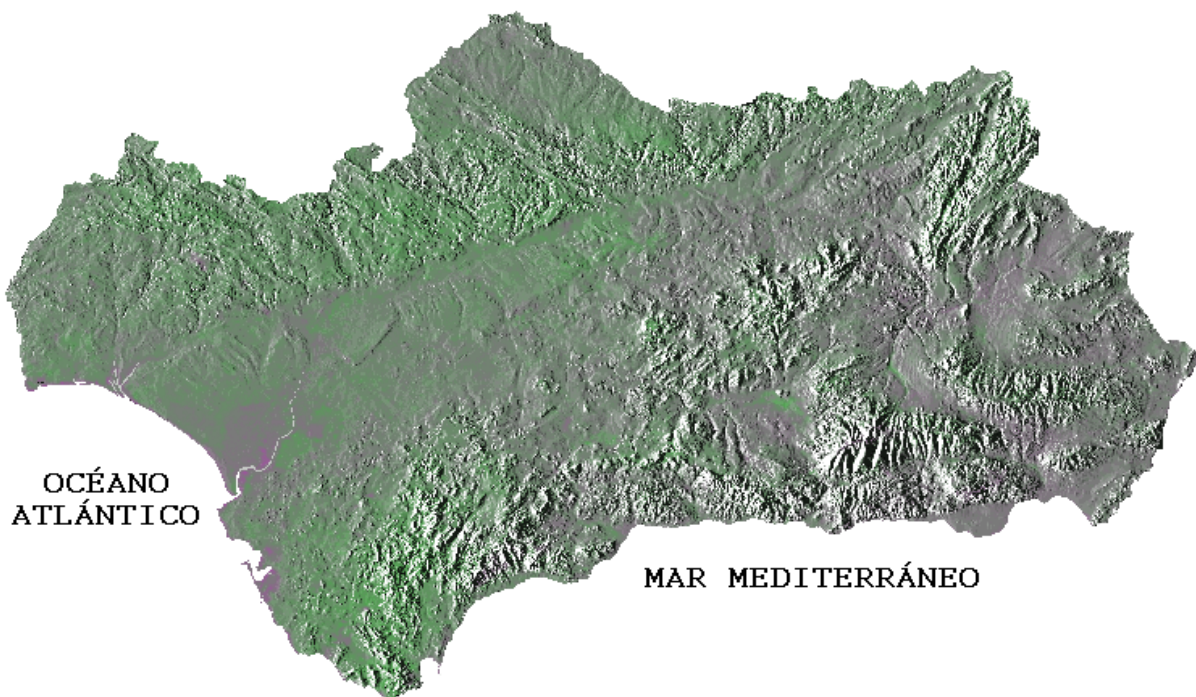


Figura 5. Mapa geográfico de Andalucía

Andalucía se abre al mar a lo largo de aproximadamente 917 Km, desde la frontera con Portugal hasta el límite de la Comunidad Autónoma de Murcia, cerca de San Juan de los Terreros. Está bañado por el océano Atlántico y el mar Mediterráneo, presenta una gran diversidad de relieves en sus costas, pasando desde grandes extensiones de playas arenosas (en los litorales de las provincias de Huelva y Cádiz, principalmente), hasta acantilados y pequeñas calas (en el litoral de Granada y parte de los de Málaga y Almería).

En la franja costera se localizan 81 municipios que concentran el 45% de la población andaluza, lo que determina un intenso sistema urbano (el 45% de los municipios tienen más de 20.000 habitantes) en el que se desarrollan una buena parte de las actividades más dinámicas de la economía andaluza: turismo, industria, agricultura intensiva, etc.

Los ríos estudiados en este informe parcial han sido los siguientes:

Guadiana
Guadalquivir
Carreras
Piedras

Tinto
Guadaira
Odiel

Los ríos Tinto y Odiel, antes de su desembocadura, se unen para formar el denominado canal del Padre Santo, cauce que también será de estudio en nuestro proyecto. El conjunto de los estuarios de estos dos ríos y el canal recibe el nombre de ría de Huelva.



Figura 6. Confluencia de los ríos Tinto y Odiel y canal del Padre Santo.

A continuación, se muestra una descripción del litoral de Huelva así como de los diferentes estuarios que desembocan en él, estudiados en la realización de este proyecto:

Litoral de Huelva

El litoral de Huelva, con una longitud de 145 Km, se encuentra ubicado en el océano Atlántico entre las desembocaduras de dos grandes ríos: el Guadiana en su límite occidental y el Guadalquivir en su extremo oriental. Los restantes ríos que desembocan en este litoral son: Carreras, Piedras, Tinto y Odiel. Estos dos últimos ríos se unen y desembocan a través del denominado canal del Padre Santo. Es de señalar que parte de las aguas de este canal también se vierten en el océano a través de la ría de Punta Umbría.

Los vientos dominantes en esta zona son de procedencia SO, lo que provoca que el oleaje incida oblicuamente a la línea litoral, generando una corriente paralela a la costa (en dirección O-E) denominada “deriva litoral”, con una elevada capacidad de arrastre de materiales cuya deposición tiende a rellenar cualquier irregularidad, dejando una línea costera recta y lisa, sólo interrumpida por las desembocaduras fluviales.

Las principales fuentes de contaminación del litoral onubense son las aguas residuales de las poblaciones costeras, los vertidos industriales y los aportes de los ríos. En relación con esta última fuente, destaca la carga contaminante proveniente del canal del Padre Santo, téngase en cuenta que en este canal desembocan los ríos Tinto y Odiel, que atraviesan una zona con importante actividad minera (denominada Cinturón Pirítico Ibérico). Además, en el entorno del canal y de estos ríos, están ubicados tres polígonos industriales (Nuevo Puerto, Punta del Sebo y Tartessos) con un elevado número de industrias dedicadas a la producción de: ácidos fosfórico y sulfúrico, fosfatos, amoníaco, urea, cobre, pasta de celulosa, cloro, sosa, productos petroquímicos, óxido de titanio, etc., así como importantes núcleos urbanos, entre los que destaca la ciudad de Huelva. La carga contaminante de los restantes ríos que desembocan en el litoral, es notablemente

inferior, ya que están fundamentalmente afectados por vertidos de aguas residuales urbanas y efluentes procedentes de actividades agrícolas.

Río Guadiana

El río Guadiana nace, a una altitud de 608 m, en los Ojos del Guadiana (Ciudad Real). Su curso discurre primero en dirección E-O, por terrenos de la Mancha y de Extremadura, para después descender en dirección S hasta su desembocadura en el Atlántico. Tiene una de las mayores cuencas hidrográficas de la península, con una longitud de 820 Km y una extensión de 67.500 Km², de los cuales unos 12.000 Km² pertenecen a Portugal. Entre todos los grandes ríos españoles, el Guadiana es el que presenta uno de los caudales medios más bajos e irregulares debido a que todos sus afluentes, nacidos en montañas relativamente bajas, tienen escasa o nula influencia nival, dependiendo casi únicamente de los aportes pluviales, con un marcado carácter mediterráneo, es decir, con un período de sequía estival prolongado. El Guadiana, que aporta unos 3.000 Hm³ anuales de agua, se encuentra regulado en toda su cuenca por más de 100 presas.

En su tramo final este río atraviesa la provincia de Huelva de N a S y presenta un perfil con una baja pendiente, por lo que su estuario es notablemente largo, con una longitud aproximada de 80 Km, que comprende, en la margen portuguesa, desde la ciudad de Mértola hasta su desembocadura en el litoral Atlántico, en la Punta de San Antonio o de las Arenas; y en la margen española, desde su confluencia con la ribera del Chanza (su principal afluente en Andalucía) hasta su desembocadura en Ayamonte (Huelva).

En el entorno de la zona estudiada (estuario del río Guadiana y su zona de influencia) la actividad industrial está poco desarrollada. Por consiguiente, los efluentes urbanos de los núcleos de población situados a lo largo de su curso (Sanlúcar de Guadiana, Ayamonte, Castro Marín y Vila Real de San Antonio, etc.), junto con los ocasionales vertidos provocados por las actividades portuarias (el río Guadiana es navegable en sus últimos 48 Km), y las tareas agrícolas constituyen las principales fuentes contaminantes.

Río Carreras

El río Carreras nace de la unión de varios arroyos, en la comarca del Andévalo (Huelva). Su curso de unos 12 Km de longitud discurre en dirección E-O hasta desembocar, junto con las aguas de los Caños de la Cruz, en Isla Cristina (Huelva). Entre las desembocaduras de los ríos Guadiana y Carreras se extienden unas importantes marismas, llamadas de “Isla Cristina”, muy influenciadas por las mareas Atlánticas y con numerosos caños, brazos y extensiones salinas que crean un ecosistema que favorece la existencia de una rica avifauna.

El Carreras presenta en todo su curso características de estuario, es decir, está sometido a la influencia mareal, al igual que el conjunto de brazos y caños antes citados. El principal foco contaminante de este estuario lo constituye la población de Isla Cristina, con una importante flota pesquera y una creciente actividad turística, aunque también se deben considerar en esta zona los efectos contaminantes producidos en las actividades agrícolas, fundamentalmente en el cultivo de cítricos y fresas.

Río Piedras

El río Piedras nace de la unión de varios arroyos procedentes de la sierra del Almendro, en el término de Villanueva de los Castillejos (Huelva). Tiene una cuenca de unos 200 Km² de superficie y su caudal está regulado por el embalse del mismo nombre.

El estuario del Piedras se extiende desde su cruce con la carretera N-431, cerca de Cartaya, hasta su desembocadura en el litoral de Huelva, entre los núcleos de población de La Antilla y Punta Umbría. Su curso tiene dirección N-S hasta que, en las proximidades del núcleo del Terrón, gira en ángulo recto (en dirección O-E) hasta llegar a la flecha de El Rompido, que constituye una larga y estrecha barrera arenosa que crece paralela a la línea de costa, de la que está separada entre 300 y 450 metros. Esta flecha se ha formado como consecuencia de los aportes del Piedras y de la sedimentación (más potente) de las corrientes marinas que

depositan arenas procedentes, en buena parte, del río Guadiana. En la actualidad la flecha de El Rompido tiene una longitud de más de 12 Km y ha venido creciendo, durante el último siglo, a un ritmo medio superior a 30 metros por año. A lo largo del estuario se extiende un amplio espacio de marismas mareales, denominadas del “río Piedras y flecha de El Rompido” que están catalogadas como Paraje Natural.

El río Piedras está principalmente afectado por los efluentes procedentes de las actividades agrícolas, que se practican en una extensa área de su entorno, así como por los vertidos de las aguas residuales de pequeñas poblaciones situadas próximas a su curso.

Ríos Odiel y Tinto y Canal del Padre Santo

Los ríos Odiel y Tinto presentan la particularidad de que en sus tramos finales juntan sus aguas para formar el denominado canal del Padre Santo, que desemboca en el océano Atlántico. El conjunto formado por los estuarios de ambos ríos y el canal recibe el nombre de “ría de Huelva”.

El **río Odiel** nace en la sierra de Aracena (Huelva), cerca de la población de este nombre; su curso alto es de fuerte pendiente, cauce estrecho y está salpicado de pequeños embalses, contruidos para atender las necesidades de agua de la importante actividad minera de la zona (embalse del Cobre, de la Electrólisis, de Gossan, etc.). En su tramo medio recibe las aguas de los ríos Oraque, su afluente más importante, y Meca, llega después a Gibraleón, donde adquiere las características de estuario, a continuación se divide en múltiples brazos que originan extensas islas fluviales, tales como la de Bacuta, Enmedio y Saltés, esta última compartida con el tramo final del río Tinto. Tras 107 Km, de recorrido y 2300 Km² de superficie drenada llega finalmente a su confluencia con el Tinto, ya prácticamente en la misma costa, aportando un volumen medio anual de 405 Hm³.

Nace el **río Tinto** en la Villa de La Granada, de la unión de un conjunto de arroyos con la rivera de Jaramilla. Recibe su verdadero nombre a partir de la confluencia de esta rivera con el río Agrio, originado en las minas de Río Tinto (Huelva). Debe su denominación al color rojizo de sus aguas, en una zona con importantes yacimientos de piritas. Su curso superior, sumamente abrupto, corre en dirección S, pasa por Berrocal, recibe después por su derecha al Valverde y por su izquierda al Corumbel, que es su afluente más importante.

A continuación toma definitivamente dirección SE, pasa por Niebla y, en las inmediaciones de Lucena, se transforma en estuario. A partir de ahí pasa por San Juan del Puerto y deja a su izquierda a Moguer y Palos de la Frontera, para finalmente unirse con el Odiel, cerca del Monasterio de La Rábida, tras 92 Km de recorrido y 1680 Km² de superficie drenada, que le proporcionan un volumen medio anual de 160 Hm³.

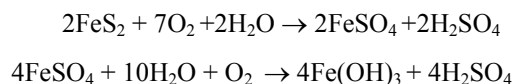
Bajo el nombre de **canal del Padre Santo** se conoce a un amplio estuario, formado tras la confluencia de los ríos Tinto y Odiel. Este canal se extiende en dirección SE, con una longitud aproximada de 13 Km, hasta desembocar en el océano Atlántico, en la playa de Mazagón (Huelva).

Las cuencas de los ríos Odiel y Tinto atraviesan una zona con importante actividad minera desde tiempo inmemorial, denominada “Cinturón Pirítico Ibérico”, en la que se encuentran localizados un elevado número de yacimientos mineros (San Telmo, Sotiel, Cerro Colorado, La Zarza, Tharsis, etc.) si bien, la mayoría de ellos no están actualmente en explotación.

Las actividades mineras generan, además de vertidos hídricos cargados de metales, un elevado volumen de materiales de deshechos que pueden contaminar los ecosistemas acuáticos (por efectos de la erosión y de las escorrentías) mucho tiempo después de haber dejado de estar activas las minas.

Los principales contaminantes procedentes de las actividades mineras son metales (Fe, Cu, Pb, Zn, As, **Hg**, etc.) y acidez, esta última se origina como

consecuencia de diversas reacciones, entre las que cabe resaltar la oxidación de las piritas (FeS_2) en medio acuoso para producir ácido sulfúrico.



La aparición de éste ácido en las aguas de escorrentía y lavado, favorece la solubilización de compuestos metálicos en las aguas.

En el entorno de la ría de Huelva existen importantes instalaciones industriales que se localizan, fundamentalmente, en tres polígonos: Nuevo Puerto, Punta del Sebo y Tartessos. El polígono Nuevo Puerto se encuentra emplazado en la margen izquierda del canal del Padre Santo, en él están ubicadas diversas factorías petroquímicas, de fabricación de cloro y sosa, de óxidos de titanio y de amoníaco-urea. En el polígono Punta del Sebo, localizado al sur de la ciudad de Huelva (en la margen izquierda del estuario del Odiel), se encuentran instalaciones industriales de obtención de ácido fosfórico, fertilizantes, ácido sulfúrico, cobre, etc. En el polígono Tartessos, que se encuentra al NE de la ciudad de Huelva (en la margen derecha del estuario del Tinto) se hayan instaladas plantas de fabricación de pasta de celulosa y de envasado y producción de acetileno.

Ríos Guadalquivir y Guadaira

El río Guadalquivir nace a 1340 m de altitud, en la Cañada de Aguafría (Jaén), entre las sierras de Cazorla y Pozo de Alcón. Recorre una distancia de 657 Km desde su nacimiento hasta su desembocadura, en forma de un amplio estuario, en el océano Atlántico, en las proximidades de Sanlúcar de Barrameda (Cádiz) y tiene una superficie de cuenca de 57400 km², que representa el 11% de la extensión de la España peninsular, casi toda ella (92%) ubicada en tierras andaluzas, en las provincias de Jaén, Córdoba, Sevilla y Huelva, constituyendo el río más importante de Andalucía.

En su curso se pueden distinguir tres tramos bien diferenciados. El superior de tipo montañoso y con fuertes pendientes, atraviesa las sierras Béticas, en las que se abre paso a través de estrechas gargantas; en este tramo recibe los aportes de las aguas del Guadiana Menor y el Guadalimar. Desde Andújar se inicia su curso medio que transcurre apacible ceñido a la falda de sierra Morena, recoge por la derecha los importantes aportes de agua de los ríos nacidos en esta sierra: Rumblar, Jándula, Guadalmellato y Guadiato. Mientras que por la izquierda sólo recibe las aguas del Guadajoz, nacido en la sierra de Priego. En esta parte de su curso riega la ciudad de Córdoba, mas o menos a la mitad de su camino hacia el mar. Una vez que alcanza Palma del Río comienza el curso bajo, realzado por la llegada del Genil, su afluente más caudaloso, que procede de Sierra Nevada; el resto de los ríos que confluyen aguas abajo tienen unos caudales notablemente inferiores: Carbones, Guadaira, Viar y Huelva.

El bajo Guadalquivir fluye a través de una amplia llanura aluvial, casi sin irregularidades, donde describe amplios meandros. Debido a la escasa pendiente de su curso las mareas altas llegan hasta la presa de Alcalá del Río, situada 15 Km aguas arriba de Sevilla; en esta ciudad existe un importante puerto que ha contribuido en gran medida a su desarrollo industrial y urbano. Aguas abajo de Sevilla y a ambos lados del Guadalquivir, pero en especial en la margen derecha, se extienden las marismas que constituyen una amplia llanura de 2000 Km² de extensión en la que, de forma singular, se combinan el dominio de las aguas y de las tierras. Los drenajes y la desecación de tierras practicada por el hombre, para su puesta en cultivo, han hecho desaparecer importantes extensiones de las primitivas marismas. En su forma natural sólo se encuentran actualmente en gran extensión en la margen derecha del Guadalquivir, en la confluencia con el Guadamar. Una parte de estas marismas, junto con una zona de dunas costeras y monte bajo adyacente, constituyen el Parque Nacional de Doñana.

El régimen fluvial del Guadalquivir es de tipo pluvio-nival, con fuertes estiajes en verano (aguas altas en enero, febrero y marzo y aguas bajas en los meses de verano). Repartidos por la cuenca del Guadalquivir se encuentran numerosos embalses: Tranco de Beas, La Breña, Montoro, Puente Nuevo, Aracena, El Pintado, etc. Todos ellos de considerable valor agrícola e hidráulico. El caudal medio anual del río Guadalquivir al comienzo del estuario (Alcalá del Río) es de 170 m³/s, lo que supone una aportación media de 5800 Hm³/año.

A lo largo de todo el Guadalquivir, incluido su estuario, se extiende un valle de gran fertilidad objeto de una intensa explotación agraria (arroz, algodón, remolacha, etc.), de lo que se deduce que los efluentes agrícolas constituyen un importante factor de contaminación del estuario. También recibe los vertidos de aguas residuales de grandes poblaciones (entre las que destacan la ciudad de Sevilla y las situadas en la zona del Aljarafe) y los aportes de sus dos afluentes: el **Guadaira**, afectado por vertidos urbanos e industriales y el Guadiamar, que recibe efluentes urbanos, agrícolas y mineros (estos últimos procedentes de las minas de Aznalcóllar). Las principales industrias ubicadas en el entorno del estuario son de abonos, astilleros y automovilísticas.