



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA



Máster Oficial en Tecnología Química y Ambiental

Trabajo fin de Máster

Estudio de la contaminación por pesticidas y nutrientes en el río Loukkos (Marruecos)

Tutores:

José Morillo Aguado

José Usero García

Autora:

Safae Temsamani

Sevilla, 2010-2011



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1. Introducción.....	4
2.2. Pluviometría.....	10
2.3. Aguas superficiales y subterráneas.....	11
2.4. Características y usos de los recursos hídricos: análisis por cuencas hídricas.....	15
2.5. Producción y distribución de agua potable.....	21
2.6. Marco legal.....	26
3. CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA OBJETO DE ESTUDIO.....	31
3.1. Marco hidrogeológico.....	35
3.2. Climatología.....	36
3.3. Cultivos.....	36
3.4. Infraestructura Agro-Industrial.....	38
3.5. Fuentes de contaminación del río Loukkos.....	39
4. CONTAMINACIÓN POR PESTICIDAS Y NUTRIENTES....	44
4.1. Contaminación por pesticidas.....	44
4.2. Características de los pesticidas estudiados.....	60



4.3. Contaminación por nutrientes.....	73
4.4. Características de los parámetros utilizados.....	78
5. MATERIALES Y METODOS.....	107
5.1. Preservación y toma de muestras.....	107
5.2. Métodos de análisis.....	114
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	142
6.1. Calidad de las aguas.....	142
6.2. Estudio comparativo.....	155
6.3. Correlación entre parámetros.....	164
7. CONCLUSIONES.....	168
BIBLIOGRAFÍA.....	170



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El agua es un elemento de la naturaleza, integrante de los ecosistemas naturales, fundamental para el sostenimiento y la reproducción de la vida en el planeta ya que constituye un factor indispensable para el desarrollo de los procesos biológicos que la hacen posible. La superficie terrestre está cubierta del 70% de agua, mayoritariamente salada, y representa el 97.5% del total. Del resto del agua, es decir el 2.5%, solo un 0.003% está disponible para el uso humano, ya que la mayor parte del agua dulce en el mundo, se encuentra en los casquetes polares y glaciales.

Los ríos, lagos, lagunas y humedales son una fuente importante de agua dulce, sin embargo, son los acuíferos subterráneos los que aportan una mayor cantidad de agua dulce accesible al uso humano. Este recurso encuentra su renovación en el denominado ciclo del agua, lo que hace del agua un elemento renovable; sin embargo, el abuso de éste puede generar que la renovación natural a la que esté sujeta, se vea interrumpida y se convierta así, en un recurso natural limitado y vulnerable.

Asimismo, el agua contribuye a la estabilidad del funcionamiento del entorno y de los seres y organismos que en él habitan, es por tanto, un elemento indispensable para la subsistencia de la vida animal y vegetal del planeta ya que constituye más del 80% del cuerpo de la mayoría de los organismos e interviene en la mayor parte de los procesos metabólicos que se realizan en los seres vivos, además interviene de manera fundamental en el proceso de fotosíntesis de las plantas y es el hábitat de una gran variedad de seres vivos.



Sin embargo, el verdadero problema nace en su distribución geográfica heterogénea: se calcula que más de mil millones de personas no tienen acceso al agua potable y unos dos mil seiscientos carecen de saneamiento básico. En este sentido, y según el 2º Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo “El agua, una responsabilidad compartida” (2006), la falta de acceso al agua no se debe a la escasez de este recurso, sino a los sistemas inadecuados de gobernabilidad en todos sus niveles: locales, nacionales e, incluso, internacionales. Las causas de esta mala gestión son, entre otras, la deficiente actuación de las instituciones competentes de este recurso, el inadecuado marco legal y reglamentario establecido en la mayoría de las naciones en vías de desarrollo, la corrupción generalizada en estos países y el escaso nivel de inversión, capacitación de recursos humanos y de infraestructuras.

Uno de los factores clave para el desarrollo de una nación es la disponibilidad de agua. En todo el planeta existen 19 países, todos ellos en el continente africano que sufren graves problemas y, entre éstos, se encuentra Marruecos. Según la Organización de las Naciones Unidas “ONU”, su nivel hídrico se encuentra en la actualidad en algo menos de 1000 m³/hab./año, y en el 2025 se reducirá a 500 m³/hab./año. Estas cifras son alarmantes si consideramos que su economía es terriblemente sensible a este recurso: la agricultura continúa siendo clave para la seguridad alimenticia del país.

A pesar de que gran parte de su patrimonio nacional se encuentra bajo la superficie (el potencial de explotación de sus aguas subterráneas se evalúa en 4,000 m³ al año), su sobreexplotación irracional ha conducido a una notoria disminución de sus reservas y a una degradación de las mismas. De esta



forma, Marruecos depende directamente de sus aguas superficiales, cuya cantidad viene determinada por las irregulares precipitaciones que se producen en el Reino.

Pero el problema no sólo se presenta en su cantidad disponible, sino también en su calidad. Generalmente el agua se presenta en la naturaleza con elementos químicos (sales minerales, materias orgánicas, etc.) en concentraciones aceptables para su consumo y apenas con microorganismos patógenos (virus, bacterias, hongos u otros parásitos).

Sin embargo, los vertidos agrícolas, industriales y urbanos sin tratamiento previo pueden modificar su composición natural, haciéndola no potable. En este sentido, este país padece un alto índice de contaminación de sus aguas. Muchos de sus embalses son el destino final de vertidos incontrolados, cada vez más frecuentes y diversos, que suponen un grave riesgo para el medio acuático y para la salud de sus habitantes.

En este contexto, se inscribe este trabajo relativo a la contaminación por pesticidas y nutrientes en el río Loukkos ubicado en Marruecos. El objetivo fundamental de este estudio ha sido determinar la calidad del agua de este río, en base al estudio de diversos parámetros indicadores de la contaminación. Además se ha evaluado si se cumple la legislación establecida en Marruecos relativa a la calidad de las aguas superficiales. También se ha estudiado la correlación entre los parámetros analizados y se han determinado las principales fuentes de contaminación de este río.



2. ANTECEDENTES

2.1. INTRODUCCIÓN

Marruecos vive, como la mayoría de países del Magreb, una crisis anunciada entre las necesidades de agua al alza y los recursos a la baja. El desarrollo de regadíos, la expansión del turismo, el desarrollo industrial, el aumento poblacional y cambios en los usos elevan la demanda de agua. En cuanto a la oferta, se observa una disminución gradual de la pluviometría lo que provoca una fuerte degradación de los recursos hídricos, en un país de clima semiárido – árido en la mayor parte de su territorio y donde la media anual de precipitaciones puede variar de 1.000 mm. en las zonas montañosas del norte a menos de 300 mm en las cuencas del sur, que constituyen cerca del 85% de la superficie nacional.

Así, los recursos hídricos de los que dispone Marruecos son limitados. Los recursos de aguas renovables se evalúan en cerca de 20.000 millones de m³. Los recursos que pueden ser técnica y económicamente movilizados no sobrepasan los 13.000 millones de m³.

La evolución de los indicadores per cápita es preocupante: en 1960, era de 2.560 m³/hab/año; hoy en día, se sitúa en los 720 m³/hab/año y se estima que para el año 2020, este potencial habrá disminuido hasta los 520 m³/hab/año, según datos de la dirección de Investigación y Planificación del Ministerio de Medio Ambiente. Estas cifras son alarmantes pues se sitúan muy por debajo del umbral de 1000 m³/hab/año considerado como el indicador que define el estrés hídrico de un país.



Con una población de más de 34 millones de habitantes, el potencial hídrico está fuertemente solicitado. Este potencial está también amenazado por la sobreexplotación de la casi totalidad de las capas subterráneas y la contaminación generada por los desechos urbanos e industriales por el uso cada vez más intensivo de abonos químicos y de pesticidas en la agricultura. La demanda total (abastecimiento agua potable, industrial e irrigación) corresponde con el total de recursos móviles, situándose en torno a los 13.000 millones de m³, en 2007.

Las reglas que rigen el dominio público hidráulico son de orígenes diversos. Sin embargo, en Marruecos, el primer texto relativo al agua data de 1914. Se trata del dahir del 7 chaabane 1332 (1 de julio de 1914) que, completado por los dahirs de 1919 y 1925, integra todas las aguas, cualesquiera su forma, al dominio público hidráulico. Desde esa fecha, los recursos hídricos no pueden ser objeto de una apropiación privativa, con excepción de aquellas aguas sobre las que los derechos han sido legalmente adquiridos. Otros textos fueron elaborados con el fin de hacer frente a las nuevas necesidades que se fueron presentando.

En su conjunto, los textos esenciales relativos al agua se remontan a las primeras décadas del siglo XX. Fueron elaborados en función de las necesidades y de las circunstancias de tal forma que la legislación marroquí actual relativa al agua se presenta bajo la forma de textos dispersos, actualizados por etapas y en fechas diferentes.

A principios de los años 1990, esta legislación no estaba adaptada a la organización moderna del país ni respondía a las necesidades de su

desarrollo socio-económico. De hecho, las condiciones de utilización del agua no eran las que prevalecían a principios del siglo XX cuando los recursos hídricos estaban mucho menos solicitados por la débil demanda y las técnicas de movilización poco eficientes.

Es por estas razones que la refundición de la legislación de aguas y su unificación en una única ley se hicieron necesarias. Así se elaboraron la ley nº 10-95 y sus textos de aplicación que rigen el sector del agua.

Esta ley está basada en los principios de:

- Dominio público del agua: todas las aguas forman parte del dominio público hidráulico con excepción de los derechos de agua tradicionales cuya propiedad está jurídicamente ya establecida o reconocida por un procedimiento apropiado.
- Unicidad del recurso: el recurso hídrico es unitario y los aspectos cuantitativos y cualitativos de las aguas subterráneas y de superficie son indisociables.
- Unidad en la gestión del agua: la gestión se lleva a cabo a nivel de cuenca hidráulica, marco geográfico apropiado para llevar a cabo el desarrollo y la gestión del agua.
- Reconocimiento del valor económico del agua: la aplicación del principio “usuario-contaminador-pagador” es una medida incitativa para asegurar la economía del agua, mediante la regulación de la demanda de agua.



- Solidaridad nacional y regional: la creación de las agencias de cuenca pretende la instauración de mecanismos de solidaridad en el proceso de gestión del agua, entre usuarios, entre sectores y entre regiones.
- Concertación en la gestión del agua: la gestión del agua debe ser concertada a todos los niveles (nacional, regional, local) entre los servicios de la administración y los usuarios. Dos disposiciones mayores van a permitir una mejor institucionalización de la concertación de la gestión del agua.
- Afirmación del Consejo Superior del Agua y el Clima, foro que permite a todos los actores nacionales interviniendo el sector del agua debatir la política nacional y las orientaciones fundamentales en materia de gestión de los recursos hídricos.
- Creación de las agencias de cuenca hidráulica que van a permitir una verdadera descentralización de la gestión del agua que implique a todas las partes involucradas en la toma de decisiones.

El espíritu de la puesta en marcha de las agencias de cuenca responde a la voluntad de alcanzar una gestión integrada, descentralizada y participativa de los recursos hídricos. Cada una de las cuencas está regida por un Plan Director de Ordenación de Recursos Hídricos (PDAIRE, en sus siglas en francés), que es la hoja de ruta de cada una de las agencias de cuenca hidráulica, y que se elabora en colaboración con los diferentes actores



implicados en el sector del agua, para cada cuenca o conjunto de cuencas pertenecientes a su zona de acción.

La elaboración de cada uno de estos planes directores ha necesitado la realización de varios estudios que contemplan principalmente aspectos de calidad del agua y su preservación, orientaciones en materia de desarrollo y evaluaciones técnicas, económicas y medioambientales de las posibilidades de desarrollo de cada zona.

Cada agencia de cuenca hidráulica tiene como misión el evaluar, planificar y gestionar los recursos hídricos a nivel de cuenca hidráulica. Estas agencias pueden conceder préstamos, ayudas y subvenciones a toda persona involucrada en inversiones de planificación o preservación de los recursos hídricos. En el terreno, esta política gubernamental se traduce a través de la puesta en marcha de 7 agencias de cuenca. Desde julio de 1999, Marruecos ha puesto en servicio efectivo la agencia de la cuenca del Oum Er Rbia, a la que han seguido en 2002, las Agencias de Sebou, Tensift, Bouregreg, Moulouya, Loukkos y Souss-Massa.

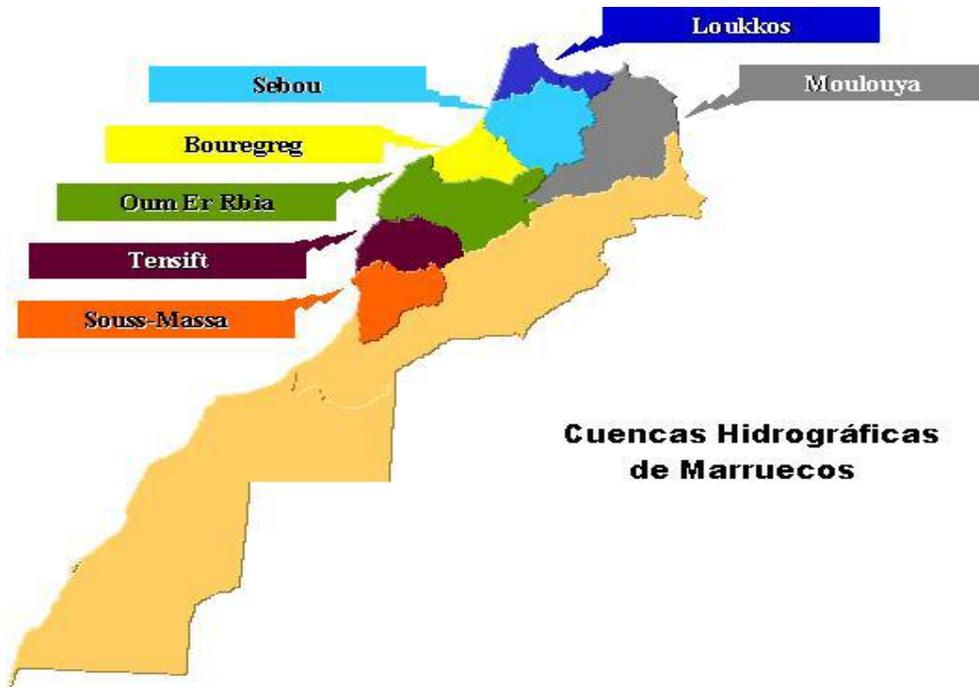


Figura 1. Mapa de división del territorio por cuencas hídricas

Fuente: Secretaría de Estado de Agua (SEE), Ministerio de Ordenación del Territorio, Agua y Medioambiente (MATEE)

De este modo, gracias a la flexibilidad en la gestión y en la toma de decisión de la que disponen las agencias de cuenca, todos los usuarios del agua de una misma cuenca pueden beneficiarse del apoyo financiero y de la asistencia técnica necesaria para sus operaciones relativas a la utilización del dominio público hidráulico. Las agencias apoyan una gobernanza orientada hacia la información, la sensibilización y la formación acrecentada de los actores del agua. Este nuevo acercamiento ha sido considerado como una revisión del papel del Estado en materia de gestión del sector del agua.



En un contexto familiar, la puesta en marcha de impuestos sobre el agua constituye una dificultad esencial. La multiplicidad de participantes en el ámbito del agua y la novedad del rol atribuido por la ley a las agencias de cuenca hidráulica a nivel local ralentizan los procesos de aplicación de estas tareas por parte de los usuarios y los actores locales del sector. Las agencias se benefician de presupuestos muy limitados para asumir plenamente sus misiones, los impuestos relacionados con la contaminación del agua no se aplican todavía y los relacionados con la extracción son limitados.

2.2. PLUVIOMETRÍA

El contexto hidrológico de Marruecos está principalmente influenciado por una irregularidad anual y una variabilidad interanual muy marcada de las precipitaciones, así como por una heterogeneidad en su distribución. La alternancia de secuencias de fuerte pluviometría y de secuencias de sequía de intensidad y duración variables es igualmente un rasgo característico de los regímenes hidrológicos.

Las medias anuales de precipitaciones alcanzan más de 1000 mm. (1 millón de m³ por km²) en las zonas montañosas del norte (Rif, Tánger y Costas Mediterráneas Oeste) y menos de 300 mm. (300.000 m³ por km²) en las cuencas de la Moulouya, de Tensift, de Souss-Massa y de la zona sahariana, es decir cerca del 85% de la superficie de Marruecos.

Estas precipitaciones se producen generalmente en dos periodos pluviales, el primero en otoño y el segundo en invierno. El número de días pluviosos anuales varía del orden de 30 en el sur del país a cerca de 70 en el norte.



Marruecos ha conocido diversas sequías, de las cuales cerca de una decena han afectado al conjunto del país. Los episodios más destacados corresponden a los años 1944-1945, 1980-1985, 1991-1995 y 1998-2002.

Este reparto desigual, tanto en el tiempo como en el espacio, de la pluviometría y de los recursos hídricos resultantes impone la construcción de grandes embalses para almacenar las aportaciones de los años húmedos a beneficio de su utilización en años secos. Impone, igualmente, cuando es posible, la transferencia de agua de las regiones favorecidas hacia las regiones deficitarias con el objetivo de favorecer un desarrollo económico y social equilibrado en el conjunto del territorio.

2.3. AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRANEAS

2.3.1. Características generales

De los 13.000 millones de m³ totales disponibles entre aguas superficiales y subterráneas movilizadas, 10.000 millones de m³ son actualmente móviles en condiciones técnicas y económicas aceptables.

El agua superficial, que representa los dos tercios del potencial hídrico, padece fluctuaciones temporales y espaciales importantes. Cuanto más al sur, más escasos son los recursos hídricos superficiales.

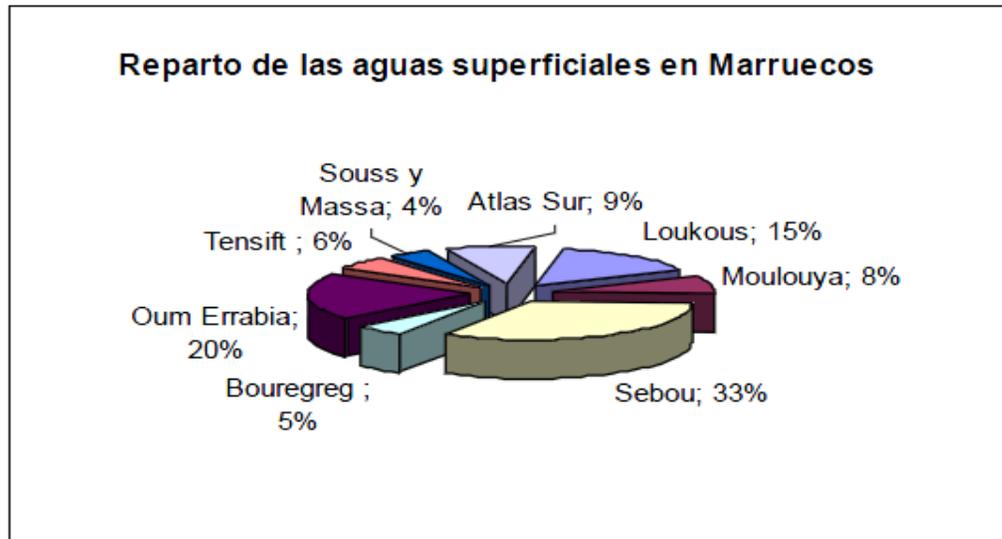


Figura 2. Gráfica de Reparto de las aguas superficiales en Marruecos, 2007

Fuente: Secretaría de Estado de Agua (SEE), Ministerio de Ordenación del Territorio, Agua y Medioambiente (MATEE)

Por otro lado, gracias al buen reparto geográfico, a la facilidad de captación y a la menor vulnerabilidad a los avatares del clima y de la polución, los recursos hídricos subterráneos desempeñan un papel importante en el desarrollo socio-económico del país, asegurando el abastecimiento de agua de la población del sur.

El esfuerzo de movilización de aguas subterráneas, llevado a cabo desde 1961, ha permitido un desarrollo sin precedentes de la exploración y la explotación de las capas subterráneas y la disposición de cerca de 2.870 millones de m³ por año.

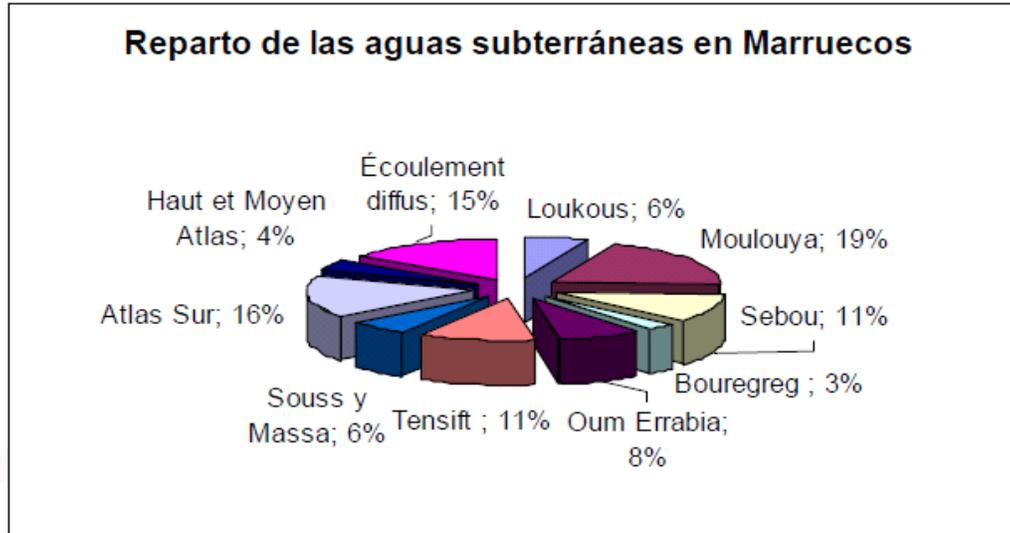


Figura 3. Gráfico de Reparto de las aguas subterráneas en Marruecos, 2007

Fuente: Secretaría de Estado de Agua (SEE), Ministerio de Ordenación del Territorio, Agua y Medioambiente (MATEE)

Sin embargo, a día de hoy, existe una grave sobreexplotación de las capas subterráneas, ya que se explotan no sólo las primeras capas superficiales sino también las más profundas. Esta disminución alarmante de las capas llega a los 40 m en el Souss, 30 m en el Haouz, 60 m en el Saïss y 40 m en el Aïn Beni Mathar. Otras capas están casi agotadas, además de la grave contaminación existente por nitratos y pesticidas. Además, existe una gran cantidad de agua salobre subterránea repartida a través de todo el territorio, aunque principalmente en las provincias del sur. El tratamiento de éstas ha de ser mayor, implicando procesos de desalación.



2.3.2. Histórico de la movilización de los recursos hídricos superficiales

Para asegurar el abastecimiento de agua, es necesario gestionar las aportaciones de agua y ha sido necesaria la construcción de grandes embalses y de aducciones regionales de bombeo de agua.

En 1967, se fija el objetivo de la irrigación de un millón de hectáreas en el horizonte 2000, por lo que un nuevo impulso fue otorgado a la política de construcción de grandes presas.

La edificación de los embalses Mohammed V, Hassan Addakhil, Mansour Addahbi y Youssef Ben Tachfine permitió asegurar la movilización de las aguas de las cuencas de la Moulouya, de Ziz, de Drâa y de Massa respectivamente, y crear verdaderos polos de desarrollo económico y social en estas regiones.

En vistas de favorecer un acceso equilibrado al agua en el conjunto del país, se inició en 1984 el lanzamiento de un programa de construcción de pequeñas y medianas presas. Numerosas obras fueron realizadas en las zonas carentes de agua subterránea con el objetivo de responder a las necesidades locales de agua potable, de irrigación, o para proteger a las personas y a los bienes públicos y privados contra las inundaciones. Siguen existiendo 400 puntos negros y se han llevado a cabo 40 operaciones desde 2001 para el tratamiento de los cursos de agua.

La prioridad concedida al desarrollo de los recursos hídricos superficiales permitió dotar al país de un patrimonio de infraestructuras hidráulicas compuesto en 2006 de 115 grandes embalses de una capacidad de



almacenamiento de más de 16.000 millones de m³, con un volumen regularizado de 9.500 millones de m³ y de 13 sistemas de transferencia de agua de una longitud total de 1.100 Km. con un caudal total del orden de 210 m³/s. A día de hoy, existe un programa de lucha contra las inundaciones y de ordenación de los recursos hídricos consistente en la construcción de 100 pequeñas presas hasta 2012 y de 2 grandes presas por año hasta esa misma fecha.

2.4. CARACTERÍSTICAS Y USOS DE LOS RECURSOS HÍDRICOS: ANÁLISIS POR CUENCAS HÍDRICAS

2.4.1. Distribución de población y recursos

Cada cuenca hidráulica posee particularidades diferenciadas a la hora de analizar el reparto del agua en Marruecos en función de la superficie y la población. La Figura 4 presenta los recursos hídricos, la superficie y la población correspondientes a cada cuenca de Marruecos en el año 2006.

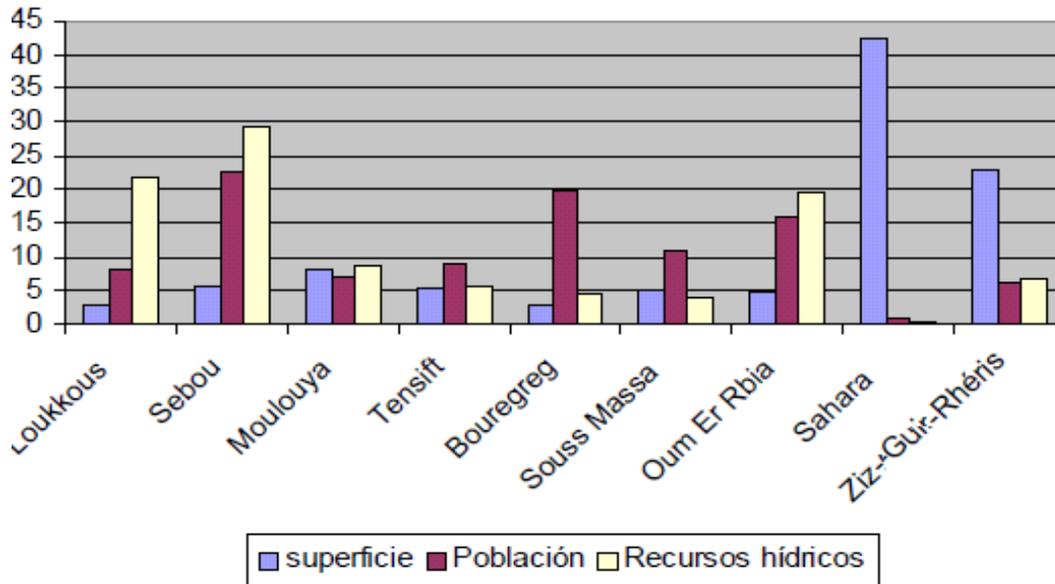


Figura 4. Gráfico de la Superficie, Población y Recursos Hídricos en Marruecos en 2006

Fuente: Secretaría de Estado de Agua (SEE), Ministerio de Ordenación del Territorio, Agua y Medioambiente (MATEE)

Las cuencas del Loukkos y el Sebou son las que mayores recursos hídricos poseen, seguidas del Oum er Rbia. Las cuencas con menores recursos hídricos corresponden al Sahara, Bouregreg, Tensift y Souss Massa.

Las cuencas más vulnerables son el Bouregreg, El Souss Massa y el Tensift ya que para una superficie relativamente pequeña disponen de un alto porcentaje de la población y un bajo porcentaje de recursos hídricos. La cuenca del Moulouya y la de Ziz-Guir-Rhéris se encuentran en una situación parecida, aunque esta última representa una superficie mayor del territorio nacional. La cuenca del Sahara, por su parte, ocupa casi el 45% del territorio y no posee prácticamente población ni recursos hídricos.

2.4.2. Equilibrio entre Recursos y Demandas

Los esfuerzos que se deben realizar para abastecer Marruecos de sus necesidades en agua son enormes. Se estima la demanda en 13.000 millones de m³ que corresponde con el total movilizado. De esta magnitud, 1.300 millones de m³ corresponden a agua potable e industria y los restantes 11.700 millones de m³ a la agricultura. Estas necesidades se satisfacen en un 34% con recursos subterráneos, en un 65% con recursos superficiales y tan sólo en un 1% mediante el recurso a la desalación.

En términos generales, las cuencas hídricas están situadas en el norte y oeste de Marruecos. Las cuencas deficitarias se sitúan en el sur y el este.

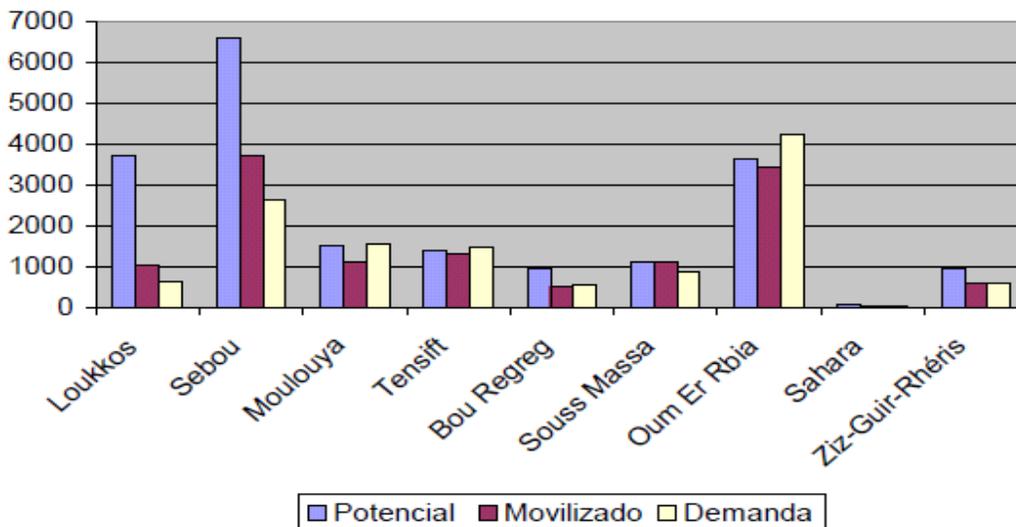


Figura 5. Gráfico de los Recursos potenciales, movilizados y demandados por cuenca hídrica en 2007

Fuente: Secretaría de Estado de Agua (SEE), Ministerio de Ordenación del Territorio, Agua y Medioambiente (MATEE)



A continuación se describen las características de las principales cuencas:

Loukkos: con un potencial de recursos hídricos superior en más de 2.500 m³ a los recursos movilizados, tiene una disponibilidad de recursos hídricos excedentaria respecto a la demanda. Sin embargo, esta demanda está en aumento pues la región posee un fuerte potencial en tierras de regadío que pueden ser objeto de ampliación, un paisaje pintoresco de montañas y zonas costeras que ofrecen oportunidades para el desarrollo de ecoturismo y actividades de recreo, además de la existencia de una importante infraestructura de base para la inversión (zonas francas, zonas industriales,...) y para la exportación (Puerto Tánger-MED y puerto de Tánger). Se estima que la demanda total aumentará entre 2008 y 2020 en un 96%.

Sebou: con un potencial de recursos hídricos superior en casi 3000 m³ a los recursos movilizados, la cuenca hidráulica de Sebou es una de las cuencas excedentarias más importantes del país. La agricultura constituye la principal actividad económica de la cuenca. La actividad industrial está representada por industrias azucareras (50% de la producción nacional), industrias papeleras, refinería de petróleo, industria aceitera (65% de la producción nacional) y curtiduría (50% de la producción nacional), principalmente. El sector industrial consume anualmente 35 millones de m³ de agua. Dadas las características de la actividad económica, los recursos hídricos de la zona están en clara degradación como consecuencia de la multiplicación de las fuentes de contaminación de origen doméstico, industrial y agrícola. Entre 2003 y 2008, la demanda de agua potable para abastecimiento doméstico e industrial (AAPI) aumentó un 90%. Se estima que la demanda total (AAPI e irrigación) aumentará entre 2008 y 2020 en un 53,3%.



Moulouya: se trata de una cuenca deficitaria. Las necesidades hídricas para la agricultura de regadío, la ganadería, el agroalimentario y las industrias locales como las cementeras y la siderurgia minan unos recursos escasos en una zona semiárida que acusa una pluviometría limitada de 260 mm/año. La demanda de agua es incluso superior al potencial de recursos hídricos. Los recursos hídricos movilizados alcanzan el 73% del potencial de la cuenca. Entre 2003 y 2008, la demanda de AAPI ha aumentado un 69%. Se estima que la demanda para irrigación en esta cuenca disminuya a la mitad entre 2008 y 2020, pasando de algo más de 1.400 millones de m³ a casi 600 millones de m³.

Tensift: Se trata de una cuenca deficitaria. La demanda de agua es incluso superior al potencial de recursos hídricos. Los recursos hídricos movilizados alcanzan el 93% del potencial de la cuenca. La actividad económica está esencialmente basada en agricultura y ganadería. La agricultura moderna (de regadío) ocupa un lugar importante. La rotación de cultivos está constituida fundamentalmente por el monocultivo de cereales y la arboricultura. Las otras actividades económicas están constituidas por la industria agroalimentaria, el turismo, la artesanía y las minas. La cuenca posee también un puerto en Essaouira donde se desarrolla actividad pesquera. Marrakech es una zona turística por excelencia. Entre 2003 y 2008, la demanda de AAPI ha aumentado un 50%. Se estima que la demanda total (AAPI e irrigación) se mantendrá estable entre 2008 y 2020.

Bou Regreg: pese a su localización y clima, esta cuenca posee un potencial de recursos muy limitado. Este potencial es superior a la demanda, aunque los recursos hídricos movilizados no son suficientes para el abastecimiento de



la región. Se trata de la cuenca más vulnerable. En materia de actividades económicas, la agricultura de secano y la ganadería extensiva caracterizan las zonas rurales. Las actividades artesanales y turísticas están concentradas en los principales centros urbanos. La pesca costera se desarrolla en las ciudades de Rabat y de Salé.

Souss Massa: Se trata de una cuenca ligeramente excedentaria. Una de las actividades fundamentales de la región es la agricultura. Está frecuentemente asociada a la ganadería intensiva o extensiva. La suavidad del clima, la variedad y belleza de los paisajes naturales, la riqueza de su patrimonio hacen de la región el primer polo turístico del país, con un 30% de la capacidad de alojamiento nacional. Los grandes sectores industriales son el agroalimentario (38% de las unidades industriales de la región), la química (34%), la metálica y la mecánica (23%), el textil y el cuero, además de la electricidad y la electrónica. Existen 424 establecimientos industriales. La pesca es una de las actividades principales de la región gracias a los 320 km de costa, a la gran biodiversidad del espacio marítimo y a la importante infraestructura portuaria. Agadir es el primer puerto de pesca del país.

Oum Er Rbia: Se trata de cuenca deficitaria. La demanda de agua es incluso superior a al potencial de recursos hídricos. Los recursos hídricos movilizados alcanzan el 94% del potencial de la cuenca y la demanda de AAPI entre 2003 y 2008 ha aumentado vertiginosamente hasta un 251%. La zona posee una actividad económica bastante diversificada que incluye la agricultura de regadío y de secano, las industrias mineras, las industrias agroalimentarias y numerosas grandes industrias de transformación.



Ziz-Guir-Rhéis: Esta cuenca se caracteriza por una fuerte irregularidad en el espacio y en el tiempo de la pluviometría, pasando de 250 mm en los relieves del Atlas, a 130 mm en la zona de Errachidia, hasta caer a menos de 75 mm en la llanura de Tafilalet. La principal actividad económica es la agricultura de regadío que se practica en los diferentes valles de la cuenca, siendo la agricultura pluvial muy marginal. La actividad minera se mantiene en segundo plano, limitada a la extracción de plomo, zinc, cobre, manganeso y talco. La actividad industrial es casi inexistente y la actividad turística prácticamente no está desarrollada. La demanda de AAPI entre 2003 y 2008 ha disminuido cerca de un 40%.

Sáhara: el potencial hídrico es muy limitado. Las principales actividades económicas de la región son la explotación minera, la pesca, la agricultura. La actividad minera se concentra alrededor del yacimiento de Boucraa y de la unidad de tratamiento y exportaciones de productos derivados de fosfato del Aaiún. La pesca conoce un desarrollo considerable gracias a sus 1.200 km de costa, sus 4 puertos y sus 8 pueblos de pescadores. La agricultura se desarrolla a través de varios perímetros de regadío en una superficie de 200 ha y la ganadería nómada está destinada a la cría de camellos y cabras. El turismo La demanda de AAPI entre 2003 y 2008 ha disminuido algo más de un 10%.

2.5. PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE AGUA POTABLE

Creada en 1972, la ONEP (Oficina Nacional de Agua Potable) es un establecimiento público de carácter industrial y comercial dotado de personalidad civil y autonomía financiera. Como actor principal en el sector del



agua potable y del saneamiento, las misiones principales de la ONEP van de la planificación al abastecimiento y a la distribución, pasando por las fases de estudio, concepción, realización, gestión, explotación de las unidades de producción, de distribución y de saneamiento líquido, además del control de la calidad de las aguas y de la protección del recurso. Durante las tres últimas décadas se han realizado importantes inversiones para asegurar las infraestructuras de base en materia de agua potable.

Tras la generalización del abastecimiento de agua en el medio urbano, la ONEP se ha marcado el objetivo de la generalización del acceso al agua potable para el conjunto de los ciudadanos (a través de la intervención en el medio rural) y la intervención en el sector del saneamiento líquido, conservando una visión global e integrada del ciclo del agua.

La ONEP produce el 80% del agua del país, repartiéndose otras empresas concesionarias el 20% restante. En efecto, en las grandes ciudades de Marruecos, el servicio de distribución y saneamiento de agua está cedido en concesión a empresas privadas, concretamente a las sociedades: Lydec en Casablanca, Veolia en Rabat-Salé y Amendis en Tánger y Tetuán.

Por otro lado, existen las “Régies” empresas públicas que bajo la tutela del Ministerio del Interior distribuyen el agua potable y gestionan el saneamiento. Esta condición de tutela por parte del Ministerio del Interior, viene dada por razones sociales y por una voluntad de gestión de las tarifas por parte del gobierno.



Actualmente en Marruecos existen 13 régies distribuidoras de agua potable y que gestionan el servicio de saneamiento líquido. Estas régies son: RADEMA de Marrakech, RADEEF de Fez, RADEEM de Meknes, RAK de Kenitra, RADEEJ de El Jadida, RADEES de Safi, RADEEL de Larache, RAMSA de Agadir, RADEEO de Oujda, RADEET de Beni Mellal, RADEEC de Settat, RADEEN de Nador y RADEETA de Taza, que se encarga únicamente de la distribución de agua potable.

Además de la ONEP y las concesionarias, estas régies también lanzan licitaciones relativas al saneamiento líquido y al abastecimiento de agua potable. Así, para la realización de obras relativas a proyectos programados, la ONEP acude a la competencia: las adjudicaciones se realizan mediante licitaciones abiertas, que tienen un carácter nacional o internacional, según la importancia de cada proyecto.

2.5.1. Situación del acceso al agua potable

Treinta años después de la creación de la ONEP, se puede hablar de un acceso casi generalizado al agua potable en el medio urbano. En 2007, el 92% de la población urbana tiene conexión individual y el restante 8% se abastece a través de fuentes.

Sin embargo, la situación en el medio rural es muy diferente a pesar de que el acceso al agua potable se haya incrementado notablemente en los últimos años. Esta mejora se debe a la puesta en marcha de al programa de abastecimiento de agua potable de las poblaciones rurales (PAGER).



Las precarias condiciones de acceso al agua potable en el medio rural marroquí, antes de la puesta en marcha del PAGER, obligaban a las mujeres jóvenes a recorrer largas distancias para abastecerse de un agua, que por su baja calidad, tenía consecuencias negativas, tanto en la salud de los que la consumían, como en el medio ambiente. Además, esta situación provocaba el éxodo de las poblaciones rurales hacia los núcleos urbanos con todas las repercusiones que ello implica.

Según datos de la ONEP, el porcentaje de la población rural que tenía acceso al agua potable en 1995, no llegaba al 14%. En 2007, esta tasa es del 85% (7 millones de habitantes) y entre sus efectos positivos, se cuentan la disminución de enfermedades relacionadas con el agua, un aumento en la tasa de escolarización (sobre todo de niñas) y la creación de pequeñas empresas en diferentes sectores de actividad.

2.5.2. Situación del acceso al saneamiento líquido

El sector del saneamiento líquido en Marruecos continúa registrando un retraso relativamente importante. Esta situación acarrea consecuencias negativas para el medio ambiente y los recursos hídricos, problemas de salud de la población o consecuencias económicas, como el estancamiento de sectores importantes como el del turismo, y que hoy por hoy se traducen en un gasto para el estado de 4.300 millones de dirhams al año.

Es por todo esto que las autoridades han tomado una serie de medidas como el traspaso de este servicio a operadores especializados en las grandes ciudades o la enmienda del dahir de creación de la ONEP, en lo que respecta



a sus competencias en materia de saneamiento líquido. Para hacer frente a este nuevo reto, la ONEP trazó un ambicioso plan de desarrollo de más de 15 mil millones de DH con el que pretendía cubrir la totalidad de los centros a los que abastece de agua potable en 2017. A finales de 2006 la ONEP ha intervenido en la gestión de saneamiento de más de 41 ciudades beneficiando así a más de 1,7 millones de habitantes.

En cualquier caso, el análisis de la situación actual en cuanto a saneamiento y tratamiento de aguas usadas muestra que 5 millones de habitantes de medio urbano aún no tienen acceso a la red de saneamiento. De momento, la red de saneamiento líquido sólo cubre parcialmente las zonas urbanas y la depuración de aguas usadas cuenta con un número muy modesto de estaciones que en la mayoría de los casos no funcionan o lo hacen de forma inadecuada, debido a las carencias financieras de las comunidades.

2.6. MARCO LEGAL

En Marruecos la primera legislación relacionada con los pesticidas se encuentra en el Dahir del 2 de diciembre de 1922 (Reino de Marruecos, p57, 16 de enero del 1923), que clasificó a las sustancias venenosas en dos secciones. La primera comprende a las sustancias destinadas a la industria o a la agricultura y la otra se refiere a las sustancias destinadas a la medicina humana o veterinaria.

La Orden Ministerial 701/66 del 30 de noviembre de 1966 (Reino de Marruecos, p 135, 1 de Febrero del 1967), presenta una clasificación de los pesticidas organoclorados según su grado de toxicidad. Sin embargo, hay que



decir que esta lista es bastante incompleta. La Orden de MARA (Antiguo Ministerio de la Agricultura y de los Recursos Animales) 466/84 del 19 de marzo de 1984 [Reino de Marruecos, p158, 18 de Abril del 1984], refiriéndose en la reglamentación de los pesticidas, prohíbe la importación, fabricación, venta y utilización de toda formulación que contenga como sustancias activas: aldrín, clordán, heptacloro, DDD, DDE, etc. La protección del medio ambiente y de la salud humana también ha sido tenida en cuenta por el Dahir 1-97-01 del 21 de enero de 1997 [Reino de Marruecos, p533, 15 de Mayo del 1997], mediante la promulgación de la ley 42/95, relativa al control y a la organización del comercio de los productos fitosanitarios, en particular en cuanto a la obligación de almacenar estos productos en locales adecuados y donde no haya manipulación o comercio de productos alimenticios. Este texto también preservó el interés del agricultor, ya que solo permite que sea abastecido de pesticidas por distribuidores cualificados. Sin embargo, la puesta en vigor efectiva de esta ley ha presentado muchas dificultades, principalmente debido a la escasez de conocimientos de un gran número de agricultores y también al pobre desarrollo tecnológico de la agricultura en Marruecos.

En las Órdenes ministeriales 1275-01, 1276-01 y 1277-01 del 17 de octubre de 2002 (Reino de Marruecos, p1520, 5 de Diciembre del 2002), se establecieron, respectivamente, las normas de calidad para las aguas superficiales, para las destinadas al riego y para la producción de agua potable. En la última se fijó como concentración máxima permitida el valor de 0,1 µg/l para cualquier pesticida. La existencia de textos legislativos para el control de los pesticidas en Marruecos con una antigüedad superior a los



ochenta años, constituye un testimonio real de que en este país existe, desde hace un buen número de años, una cierta conciencia sobre la preservación del medio ambiente y de la salud humana por este tipo de compuestos. Sin embargo, si se tienen en cuenta la situación actual de Marruecos, se deduce que estos textos necesitan ser actualizados. También se debe revisar la homologación de muchos pesticidas, ya que ésta ha sido hecha con datos toxicológicos que provienen de estudios realizados hace un buen número de años.

Debido a problemas económicos y técnicos, los estudios científicos sobre pesticidas son escasos e incompletos, entre los trabajos de investigación encontrados se puede citar el realizado por Kessabi et al. (1988), quienes han analizado la presencia de pesticidas organoclorados en las aguas de la costa mediterránea, entre Tánger y Al Hoceima. Las concentraciones encontradas de HCB, lindano, aldrín y heptacloro se encuentran comprendidas entre valores traza y 500 µg/L. El mismo grupo ha determinado los niveles de pesticidas organoclorados en huevos, hígados de volatería y bovino y en los riñones (M. Kessabi et al. 1990). Los resultados han demostrado que el lindano y el HCB eran los contaminantes más abundantes, ya que fueron encontrados, respectivamente, en el 86% y el 93% de las muestras. En otro estudio realizado por Mehdaoui et al. (2000) se ha determinado la contaminación de los sedimentos de la laguna de Moulay Bouselham por una decena de pesticidas organoclorados. Los pesticidas más abundantes fueron: HCH, HCB, DDT y sus metabolitos (DDD, DDE). Por otro lado, en Marruecos se viene registrando desde el año 1980 (en el Centro Antiveneno) los casos de intoxicación humana por pesticidas, en respuesta a una circular ministerial



por la que los médicos tienen la obligación de informar sobre todos los casos de intoxicaciones agudas. Desde el año 1980 hasta el 2004 se han registrados en este centro 158.903 casos de intoxicaciones, de los que 7.883 eran debidas a pesticidas, lo que supone un 4,9% del total.

Entre los casos de intoxicación por pesticidas, los debidos a los insecticidas son los más frecuentes, ya que representan el 71,1% del total, seguido por los rodenticidas con 10,8% y por los herbicidas con 1,25%. Los toxicólogos afirman que la intoxicación por pesticidas en Marruecos provoca un índice de defunciones elevado (sobrepasa el 11,6%), y que la letalidad (riesgo de llegar a provocara la muerte) también es elevada (36‰), lo que refleja la gravedad del problema de intoxicación por pesticidas en este país [CAPM 2004].

Evaluación de la calidad de las aguas superficiales

Los parámetros utilizados en la evaluación de la calidad de las aguas superficiales son los parámetros específicos de contaminación orgánica, nitrógeno, fósforo y bacterias.

El sistema de clasificación de la calidad en las aguas superficiales se basa principalmente en la medición de una serie de parámetros físico-químicos. Se compone de una práctica general que establece los umbrales de calidad para cada parámetro base, los posibles usos de agua y una red simplificada para evaluar en general y rápidamente la calidad del agua y el estado de contaminación del agua.



Los reglamentos relativos a la calidad de las aguas según Secretaría de Estado de Agua (SEE), Ministerio de Ordenación del Territorio, Agua y Medioambiente (MATEE) son los siguientes:

- Reglamento N^o 1275-02 configuración de la red la calidad de las aguas superficiales. Esta orden define una práctica general y una red simplificada para evaluar la calidad de las aguas superficiales.
- Reglamento N^o 1277-01 para determinar las normas calidad de aguas superficiales utilizadas para la producción de agua potable.

La calidad de las aguas superficiales se puede clasificar en cinco clases de calidad según los usos a los que están previstos (Ver Tabla 1). Cada clase se ilustra con un color:

- **Agua de calidad excelente: Se ilustra con un color azul**

El agua está libre de contaminación, propicia para satisfacer los usos más exigentes.

- **Agua de calidad buena: Se ilustra con un color verde**

La calidad del agua para satisfacer todos los usos, incluyendo producción de agua potable y sólo después del tratamiento normal.

- **Agua de calidad media: Se ilustra con un color naranja**

Agua de calidad suficiente para el riego de utilización industrial, vida de los peces y la producción de agua potable después de tratamiento extenso.

	Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)
	Antecedentes

- **Agua de calidad mala: Se ilustra con un color rojo**

Agua apta para riego y refrigeración. Vida de los peces no es al azar y la producción de agua potable es posible.

- **Agua de calidad muy mala: Se ilustra con un color morado**

De agua superior al máximo establecido en la clase de 4 uno o más parámetros. Ellos son considerados no aptos para la mayoría de usos.

Tabla 1. Calidad del agua superficial correspondiente a cada parámetro

	Excelente	Buena	Media	Mala	Muy mala
pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-9.2	<6.5 >9.2	-
Temperatura (°C)	<20	20-25	25-30	30-35	>35
Conductividad (µS/cm)	<750	750-1300	1300-2700	2700-3000	>3000
Turbidez (NTU)	<5	-	-	-	-
Clorofila (mg/m³)	<2.5	2.5-10	10-30	30-110	>110
Sólidos en suspensión (mg/l)	<50	50-200	200-1000	1000-2000	>2000
O₂ Disuelto (mg/l)	>7	7-5	5-3	3-1	<1
Amonio (mgN/L)	≤ 0.1	0.1-0.5	0.5-2	2-8	>8
Nitratos (mgN/L)	≤ 10	10-25	25-50	>50	-
Nitrógeno total (mgN/L)	≤ 1	1-2	2-3	>3	-
Ortofosfatos (mgP/L)	≤ 0.2	0.2-0.5	0.5-1	1-5	>5
Pesticida (µg/L)	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	>0.1

Fuente: Secretaría de Estado de Agua (SEE), Ministerio de Ordenación del Territorio, Agua y Medioambiente (MATEE)



3. CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA OBJETO DE ESTUDIO

Loukkos ha sido la zona de estudio de este trabajo, se sitúa en el Noreste de Marruecos, entre Tánger y Rabat, se extiende unos 50 Km de Norte a Sur y está limitada al Oeste por la costa atlántica.

Fundada por los fenicios, quizá en el siglo VII a. C., quedó más tarde en manos de los cartaginenses, con los que consolidó su importancia como puesto comercial para la navegación en el Atlántico. Tras la destrucción de Cartago, Loukkos o Lixus mantuvo su importancia, quedando en manos de los reyes mauritanos, de entre los que destacó Juba II, que renovó la ciudad. Con la anexión de Mauritania por Roma en el año 40, Lixus recibió el estatus de colonia imperial, formando parte de la provincia de Mauritania Tingitana. Lixus alcanzó una época de esplendor durante el reinado del emperador Claudio, como puerto exportador de aceite de oliva y sal.

La población de la región de Loukkos supera los 600.000 habitantes, de los cuales el 60% viven en zonas rurales. La zona tiene una superficie de 256.600 ha, de las cuales:

- 57% tierras útiles para la agricultura
- 21% zonas de pastos
- 22% tierras sin cultivar

La región de Loukkos se caracteriza por la calidad y la diversidad de sus cosechas, de hecho se considera una de las zonas más importantes de Marruecos, sin embargo, el uso excesivo de pesticidas en la práctica agrícola

puede alterar sus aguas subterráneas y contaminarlas por sustancias nocivas a la salud humana.

El río Loukkos drena una cuenca de 3748 km². Desde 1961 tiene un aforo en la estación de Mrissa (ubicada aguas abajo de la población de Alcazarquivir) donde el caudal máximo del río es de 90 m³/s en el mes de Enero (Bouhmadi et al. 1995). Antes de salir al océano, el cauce discurre durante decenas de kilómetros por la extensa llanura estuarina entre multitud de pequeñas lagunas y aguas pantanosas.



Figura 6. El río Loukkos

La llanura contacta en su margen continental derecho con calizas terciarias y materiales alomados pliocuaternarios y, en su margen izquierda, con los relieves de arenisca de la plataforma de Larache. La dinámica hidrogeomorfológica del ámbito estuarino está dominado por los procesos de migraciones del cauce del Loukkos de anchura bastante uniforme (entre 140 y



180 m aproximadamente) y las mareas. El cauce es sinuoso y muestra activos procesos de desplazamiento horizontal con formación de numerosas barras de acreción lateral en las orillas convexas. Es frecuente el estrangulamiento de meandros, tal y como se observa en el sector oriental de la llanura al pie de la colina de Lixus.

La llanura estuarina del río Loukkos se extiende con trazado NW-SE, decenas de kilómetros hacia el interior, con anchura considerable (entre 3 y 8 m) hasta la población de Alcazarquivir, donde queda constreñida entre terrazas aluviales pleistocenas. En el litoral, la llanura apenas supera los 2 m sobre el nivel del mar (snm) y, hacia el interior (a 12-13 kilómetros de la costa), presenta entre 6 y 7 m snm. La marisma litoral ha sido utilizada para uso agrícola en muchas partes, aunque todavía persisten numerosos humedales de gran interés ambiental en la zona de desembocadura, donde es prácticamente pantanosa (Dakki y El Agbani, 1993). Una presa de retención (Figura 7) ubicada cerca de 10 km de la costa es utilizada como barrera frente a las mareas del océano (Bouhmadi et al. 1995)



Figura 7. La presa de retención del río Loukkos

No se han realizado hasta la fecha sondeos para comprobar las características sedimentarias del substrato de la llanura o de la carga sedimentaria del cauce, no obstante, los cortes geológicos realizados y publicados por Bouhmadi et al. (1995) muestran un relleno estuarino con una alternancia de bandas arenosas, margas y arenas margosas y una profundidad de más de 40 m. en algunos sectores. Gran parte debe corresponder a las secuencias holocenas y actuales. El substrato es impermeable y está constituido por margas azules del Mioceno superior (Bouhmadi et al. 1995).

El litoral de este sector atlántico de Marruecos está constituido por sucesivas cadenas adosadas de cordones litorales fósiles. Dichos cordones, de arenisca roja, adoptan un trazado NE-SW bastante rectilíneo con una altura media de 80-60 m sobre el nivel del mar (snm). Arrancan de los relieves oligocenos y miocenos de la población de Arcila (ubicada más al N) y se extienden de



forma prácticamente ininterrumpida, durante más de un centenar de kilómetros por toda la costa marroquí, hasta más allá de la ciudad de Rabat (al sur). Están formados por asociaciones de dunas y playas fósiles (areniscas rojas) de edad pleistocena y, en conjunto, conforma una vasta plataforma progresivamente más extensa hacia el sur, donde alcanzan una considerable extensión (decenas de kilómetros).

Estos cordones se adosan a materiales terciarios de relieve alomado (90-70 m snm) del interior. Los cordones se interrumpen en la desembocadura de los principales ríos donde aparecen estuarios parcialmente colmatados. Entre ellos el de mayor entidad es el río Sebou, seguido de lejos en lo que a extensión se refiere, por la del río Loukkos, más al norte. En algunos tramos de este litoral el oleaje ha excavado un acantilado bastante continuo. En otras zonas, los niveles pleistocenos están cubiertos por varias series de dunas vivas y presentan una playa arenosa frente al atlántico.

3.1. MARCO HIDROGEOLOGICO

La red hidráulica de la región de Loukkos está formada por las aguas superficiales del río de Loukkos y sus afluentes (Drader, Soueir, Skhar y M'da), que aportan anualmente un volumen de agua del orden de 2.500 Millones de m³ (Hm³) y por las aguas subterráneas, que tienen unos aportes de 91 Hm. Los acuíferos subterráneos explotables son los de Drader-Soueir-Skhar, bajo Loukkos y R'mel. Este último se extiende sobre una superficie de 240 Km. y aporta un volumen anual de agua de 70 Hm³. Está delimitado al Nordeste por el río Loukkos, al Este por los ríos Kihel y Smid El Ma, al Sur por el ascenso del substrato margoso y al Oeste por la costa Atlántica. La escasa



profundidad a la que se encuentra este acuífero y la naturaleza permeable del terreno situado por encima de él, hacen que sus aguas sean vulnerables a la contaminación bacteriana y fisicoquímica. Esta problemática se ve agravada por el uso intensivo de pesticidas en la zona y por la ausencia de una estrategia ecológica de control.

3.2. CLIMATOLOGÍA

El clima de la región de Loukkos es de tipo mediterráneo, con influencia oceánica. Está caracterizado por la alternancia de una temporada húmeda y fresca (de Octubre a Abril) y otra seca y caliente (de Mayo a Septiembre). Sus temperaturas medias mensuales varían entre los 12,3 °C en enero y los 26,4°C en agosto y tiene una media de precipitaciones atmosféricas del orden de 700 mm al año, repartidas entre los meses de octubre a abril (ORMVAL, 2009).

3.3. CULTIVOS

Al no disponer de datos fiables sobre los cultivos en la región de Loukkos se ha realizado un censo de la distribución de éstos en la zona. Es de señalar que en la región de Loukkos es muy frecuente que los agricultores apliquen las siguientes rotaciones de cultivos:

- Patata - Cacahuete - Patata,
- Patata - Trigo - Patata,
- Caña de azúcar - Cacahuete,

- Fresa - melón - sandía o tomate.

Estas rotaciones se traducen en una elevada explotación de los suelos y en un uso abundante de pesticidas.

La Tabla 2 muestra la distribución de diferentes cultivos en la zona de Loukkos:

Tabla 2. Distribución de cultivos en las tierras Loukkos

Cultivo	Superficie (ha)
Azucarera	
Caña de azúcar	4.213
Remolacha azucarera	4.075
Oleaginosa	
Girasol	7.130
Cacahuetes	9.370
Cereales	
Trigo blando	25.125
Trigo duro	25.900
Otros	8.835
Leguminosas	
Otoño	6.283
Primavera	4.643
Hortalizas	
Patata	3.760
Fresas	1.960
Tomate	907
Melón	7.400
Sandía	1.720
Otros	1.724
Arboricultura	
Cítricos	1.466
Olivar	7.962
Otros	1.228
Total	135.633

3.4. INFRAESTRUCTURA AGRO-INDUSTRIAL

El perímetro Loukkos tiene una agroindustria muy importante:

- Tres azucareras: SUCRAL, COSIMA y SUNABEL.
- Dos molinos: Loukkos y Alcázar.
- Un refrigerador para el almacenamiento y conservación: SONACOS.
- Una docena de compañías operadoras para la producción, elaboración, envasado y almacenamiento de productos agrícolas.
- Una estructura para la recogida y comercialización de la leche relativamente grande: 72 centros de recogida y refrigeración de la leche adjunta a COLAINORD Tetuán.
- Una unidad de producción de huevos.

El Loukkos, aunque representa sólo el 1,5% de la superficie agrícola nacional, participa en la producción agrícola de la siguiente manera:

Tabla 3. La producción agrícola en Loukkos

Productos	Cantidad (T)	Participación en la producción nacional en %
Azúcar	73 000	15
Aceites	4 000	7
Leche	55 000	6
Carne	4 500	3
Cereales	175 000	2



3.5. FUENTES DE CONTAMINACIÓN DEL RÍO LOUKKOS

➤ Contaminación doméstica

Las principales ciudades de la cuenca del Loukkos Larache y Ksar El Kebir. Sus residuos son vertidos al mar y al río Loukkos y alcanzan respectivamente a 15 900 m³/d y 12.000 m³/d (El Moghit, 2005). La Tabla 4 muestra de forma más detallada, la contaminación generada por los efluentes domésticos.

Tabla 4. Contaminación de origen doméstico en la zona de Loukkos (DRPE, 1991)

	Ksar el Kébir	Larache
Habitantes	88000	82000
Volumen de aguas usadas (m³/d)	6968	6226
DCO (mg/l)	6160	5740
DBO5 (mg/l)	4400	4100
Sólidos en suspensión (mg/l)	5280	4920
PO4 (Kg/d)	352	328

➤ Contaminación industrial

Las principales industrias contaminantes en la cuenca son: las tres azucareras (SUNABEL en Ksar El Kbir (Ver Figura 8); COSIMA y SUCRAL en Larache creada en 1984 y con una capacidad de producción de 45.000 toneladas / año), el matadero y la curtiembre de Larache.

Las industrias no conectadas a la red de distribución de agua son principalmente agro-industrias, tales como SUNABEL, SUCRAL, COSIMA y Té de Loukkos.

Las necesidades de agua de estos sectores asciende a 4 Mm³/año y son servidos gracias al uso de agua del río Loukkos (CSE, 1991).



Figura 8. Azucarera Nacional de Betterave: SUNABEL

Antecedentes: La azucarera SUNABEL, que pertenece al grupo Gharb y Loukkos, fue construida en 1968 sin tener en cuenta ni el coste del consumo de agua, ni la calidad de las aguas residuales generadas. La empresa no se sensibilizó de los problemas ambientales y, en concreto del problema del ahorro de agua, hasta 1980. En ese año, Marruecos sufrió un largo ciclo de sequía, lo que se tradujo en una reducción de la disponibilidad del agua y en un aumento de los costes de producción.



En este contexto, SUNABEL tomó una serie de medidas cuyo objetivo principal fue el ahorro del agua y la prevención en la lucha contra la contaminación.

Consideraciones ambientales: las azucareras de remolacha tienen una actividad de carácter estacionario siendo su mayor actividad de junio a agosto y son grandes consumidoras de agua (80000 m³/día). El agua consumida incluye el lavado y transporte de la remolacha, la refrigeración empleada en la extracción del azúcar y el lavado del suelo, las cubetas y las maquinas. Las aguas de lavado y de polución de materia en suspensión. En cuanto a los desechos sólidos (barro, arena y espumas), alrededor de 200000 toneladas son depositadas cerca de las fábricas. La cantidad de fuel utilizada al año, corresponde a más de 120000 toneladas de gas carbónico emitido al año a la atmósfera.

➤ **Contaminación agrícola**

La actividad agrícola es una fuente de contaminación para la calidad de los recursos hídricos, debido a la utilización desmedida de plaguicidas y fertilizantes, así como a las malas prácticas agrícolas en el riego. La superficie agrícola cubre aproximadamente 40000 ha de la región de Loukkos. De esta superficie, la agricultura de regadío cubre actualmente unas 19.600, principalmente por cereales que ocupan el 62% de esta zona en representación de las producciones más importantes de la región y la caña de azúcar bajo riego (CSE, 1991). Estos cultivos usan cantidades importantes de fertilizantes y de pesticidas que puede contaminar los recursos hídricos de la zona por escorrentía y lixiviación (DRPE, 1991).



Figura 9. Los vertidos de los cultivos de arroz en el río Loukkos (El Moghit, 2005)

➤ **Los vertederos**

El número de vertederos en la región se eleva a tres: uno en Larache, uno en Ksar El Kbir y uno en Asilah (El Moghit, 2005). Los vertidos son totalmente incontrolados.

➤ **Contaminación accidental**

Durante el año 2001, se acaecieron tres casos de contaminación accidental en esta zona. Los accidentes del 22 de Mayo de 2001 y el del 28 de Diciembre del mismo año que se produjeron debido al vuelque de dos camiones que transportaban carburante.

En la Figura 10 se resumen las fuentes de contaminación que sufre la zona y sus ubicaciones.

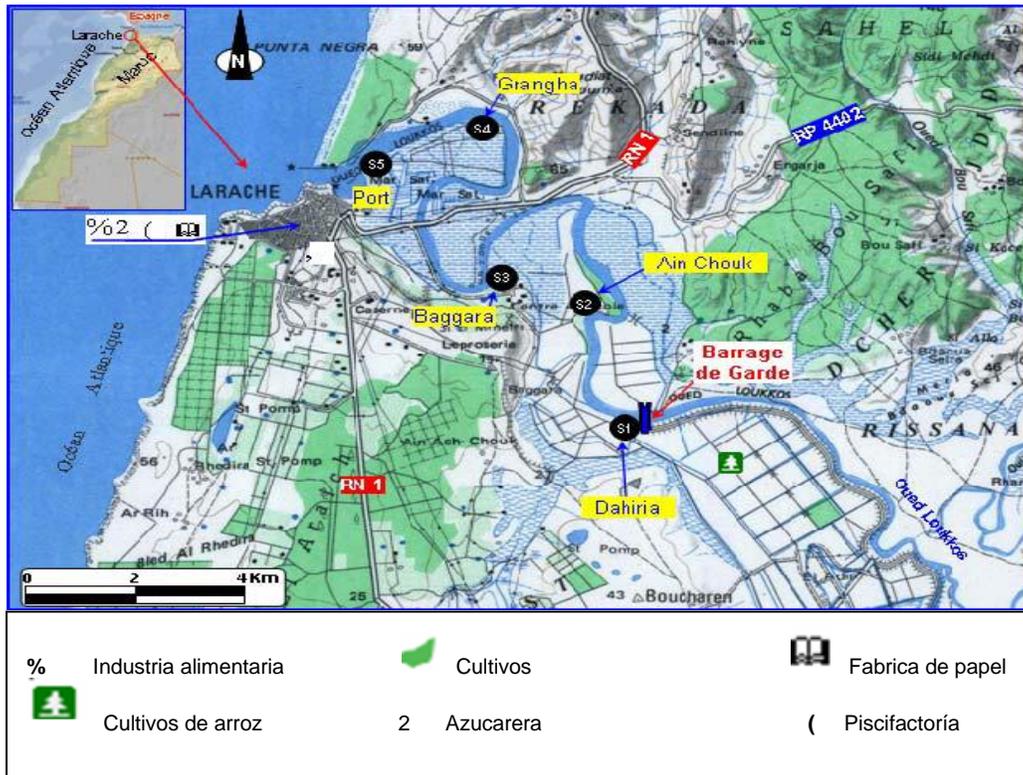


Figura 10. Localización de las fuentes de contaminación de la zona Loukkos (El Moghit, 2005)



4. CONTAMINACIÓN POR PESTICIDAS Y NUTRIENTES

4.1. CONTAMINACIÓN POR PESTICIDAS

Un pesticida se define como una sustancia o mezcla en cualquier estado físico cuya finalidad sea la de controlar, combatir y/o prevenir plagas o enfermedades y en general tienen el objetivo de proteger al hombre de organismos que afectan su ambiente, animales y/o alimentos.

Esta definición incluye los materiales agrícolas de consumo, madera y sus derivados, forraje para animales o productos que puedan administrárseles para el control de insectos, arácnidos y/o diferentes plagas corporales. (Código internacional de conducta sobre la distribución y uso de plaguicidas, 1986. citado por Estrada, 1998).

En general, son sustancias dañinas al ambiente que no existen de manera natural, son principalmente introducidas por actividades humanas y su uso se ha incrementado en las últimas décadas de forma considerable. En el último siglo se han desarrollado muchos compuestos orgánicos y sintéticos que han conducido a una gran producción de compuestos químicos que finalmente van al ambiente, ya sea intencionadamente o por accidente. Un ejemplo de este tipo de sustancias son los plaguicidas los cuales son ampliamente utilizados. Según Brock y Madigan (1991), se han comercializado más de un millar de plaguicidas con fines de control químico de plagas.

Durante siglos, desde que el hombre evolucionó de su existencia nómada a la fase de cazador-recolector, y de ahí a una sociedad agraria, los

campesinos y los cultivadores de vegetales en huertos domésticos lamentaron el hecho de que muchos insectos devoraban sus cosechas, provocando a menudo situaciones de hambruna y hasta la muerte de sus seres queridos, por la pérdida de las cosechas.

Los pesticidas ayudan a combatir los daños causados por las plagas y son muy beneficiosos. Sin ellos no se podría haber dado el gran aumento de producción de alimentos de la llamada "revolución verde" que ha permitido alimentar, cada vez mejor, a una población mundial que ha ido creciendo continuamente. El uso de pesticidas se multiplicó por 32 de 1950 a 1986. Los países en vías de desarrollo también los han ido empleando cada vez más y, en la actualidad, consumen la cuarta parte de este tipo de productos.

Otra importante utilidad de los pesticidas ha sido la lucha contra epidemias, como el tifus o la malaria, transmitidas por insectos u otros parásitos humanos. Son enfermedades que afectan a una elevada proporción de la población; por ejemplo se calcula unos 100 millones de personas contagiadas de malaria en el mundo y que, gracias a los pesticidas, este número ha disminuido de forma muy importante.

4.1.1. Clasificación

Los pesticidas, debido a la gran cantidad que existen, pueden clasificarse atendiendo a varios aspectos (Bartual, 2004):

Según el destino de su aplicación pueden considerarse:



Pesticidas de uso fitosanitario o productos fitosanitarios: Los destinados a su utilización en el ámbito de la sanidad vegetal o el control de vegetales.

Pesticidas de uso ganadero: Los destinados a su utilización en el entorno de los animales o en actividades relacionadas con su explotación.

Pesticidas de uso en la industria alimentaria: Los destinados a tratamientos de productos o dispositivos relacionados con la industria alimentaria.

Pesticidas de uso ambiental: Los destinados al saneamiento de locales u otros establecimientos públicos o privados.

Pesticidas de uso en higiene personal: Aquellos preparados útiles para la aplicación directa sobre el hombre.

Pesticidas de uso doméstico: Cualquier preparado destinado para aplicación por personas no especialmente cualificadas en viviendas o locales habitados.

Según su acción específica:

- Insecticidas.
- Acaricidas.
- Fungicidas.
- Nematocidas, desinfectantes y fumigantes en general.
- Herbicidas.
- Fitorreguladores y productos afines.
- Molusquicidas, rodenticidas y varios.



- Específicos post-cosecha y simientes.
- Plaguicidas específicos varios.

Según el estado de presentación o sistema utilizado en su aplicación, características que determinan en buena medida la facilidad de penetración en el organismo del individuo expuesto:

- Gases o gases licuados.
- Fumigantes y aerosoles.
- Sólidos, excepto los cebos y preparados en forma de tableta.
- Líquidos.
- Cebos y tabletas.

Desde el punto de vista de su constitución química, los pesticidas pueden clasificarse en diversos grupos, siendo los más importantes los siguientes:

- Arsenicales.
- Carbamatos.
- Derivados de cumarina.
- Derivados de urea.
- Dinitrocompuestos.
- Organoclorados.
- Organofosforados.



- Organometálicos.
- Piretroides.
- Tiocarbamatos.
- Triazinas.

Algunos de estos grupos engloban varias estructuras diferenciadas, por lo que, en caso de interés, es posible efectuar una subdivisión de los mismos.

Atendiendo al grado de peligrosidad para las personas, los pesticidas se clasifican de la siguiente forma:

En cuanto a su grado de toxicidad en las siguientes categorías:

De baja peligrosidad: Los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea no entrañan riesgos apreciables.

Nocivos: Los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea puedan entrañar riesgos de gravedad limitada.

Tóxicos: Los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea, puedan entrañar riesgos graves, agudos o crónicos, e incluso la muerte.

Muy tóxicos: Los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea puedan entrañar riesgos extremadamente graves, agudos o crónicos, e incluso la muerte.



En cuanto a otros efectos:

Corrosivos: Los que en contacto con tejidos vivos pueden ejercer sobre ellos una acción destructiva.

Irritantes: Los no corrosivos que, por contacto directo, prolongado o repetido con la piel o las mucosas, pueden provocar una reacción inflamatoria.

Fácilmente inflamables: son aquellos plaguicidas que:

- A la temperatura normal al aire libre y sin aporte de energía pueden calentarse e incluso inflamarse.
- En estado sólido, pueden inflamarse fácilmente por la breve acción de una fuente inflamable y continúan quemándose o consumiéndose después de retirar la fuente inflamable.
- En estado líquido, tengan un punto de inflamación inferior a 21°C.
- Gaseosos, son inflamables al aire libre a la presión normal.
- En contacto con el agua o el aire húmedo desprenden gases fácilmente inflamables en cantidades peligrosas.

Explosivos: los que pueden explotar bajo el efecto de una llama o que son más sensibles a los choques o a la fricción que el dinitrobenzeno.

La clasificación toxicológica de los plaguicidas en las categorías de baja peligrosidad, nocivos, tóxicos o muy tóxicos se realiza atendiendo básicamente a su toxicidad aguda, expresada en DL50 (dosis letal al 50 por



100) por vía oral o dérmica para la rata, o en CL 50 (concentración letal al 50 por 100) por vía respiratoria para la rata, atendiendo principalmente a las vías de acción más importantes de cada compuesto.

4.1.2. Evolución histórica de los pesticidas

La historia del desarrollo y utilización de los plaguicidas es fundamental para entender cómo y por qué han representado una amenaza para el medio ambiente en los sistemas acuáticos, y por qué esta amenaza está disminuyendo en los países desarrollados, mientras que continúa siendo un problema en muchos países en desarrollo.

Stepheson y Solomon (1993) han esbozado la cronología presentada en la siguiente Tabla:

	Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)
	Contaminación por pesticidas y nutrientes

Tabla 5. Cronología del desarrollo de los plaguicidas entre 1800 y 1970 (Stephenson y Solomon, 1993)

Período	Ejemplo	Fuente	Características
1800-1920	Primeros plaguicidas orgánicos, nitrofenoles, clorofenoles, creosota, naftaleno, aceites de petróleo	Química orgánica, productos derivados de la elaboración de gas de carbón, etc.	Con frecuencia, carecen de especificidad y eran tóxicos para el usuario o para organismos que no eran los destinatarios
1945-1955	Productos orgánicos clorados, DDT, HCCH, ciclodien. clorados	Síntesis orgánica	Persistentes, buena selectividad, buenas propiedades agrícolas, buenos resultados en materia de salud pública, efectos ecológicos nocivos
1945-1970	Inhibidores de la colinesterasa, compuestos organofosforados, carbamatos	Síntesis orgánica, buena utilización de las relaciones estructura-actividad	Menor persistencia, cierta toxicidad para el usuario, algunos problemas ambientales
1970-85	Piretroides sintéticos, avermectinas, imitaciones de las hormonas juveniles, plaguicidas biológicos	Perfeccionamiento de las relaciones estructura-actividad, nuevos sistemas de selección de objetivos	Cierta falta de selectividad, resistencia, costos y persistencia variable
1985-	Organismos obtenidos por la ingeniería genética	Transferencia de genes para plaguicidas biológicos a otros organismos beneficiosos. Alteración genética de las plantas para que resistan mejor a los efectos no deseados de los plaguicidas	Posibles problemas con mutaciones y fugas, perturbación de la ecología microbiológica, monopolio de los productos

4.1.3. Comportamiento de los pesticidas en el medio ambiente:

Al cabo de un cierto tiempo suelen empezar a surgir problemas que disminuyen la utilidad de pesticidas como:



➤ Resistencia genética

La llamada resistencia genética se produce porque entre los muchos individuos que componen la población de una plaga algunos poseen genes que hacen que el pesticida no sea tóxico para ellos y estos individuos aguantan la acción del pesticida sin morir. Son precisamente éstos que no han muerto los que tienen descendencia y forman las nuevas poblaciones de la plaga que heredan el gen de resistencia y la acción del pesticida contra ellas será mucho menor.

Como en los insectos y, en general en los organismos de las plagas, las generaciones se suceden unas a otras con rapidez y el tamaño de las poblaciones es muy grande, la resistencia genética se extiende en unos pocos años. El número de especies de plaga con resistencia a los pesticidas ha aumentado de unas pocas (se contaban con los dedos de la mano) hace 50 años, a más de 700 en la actualidad.

➤ Alteraciones en el ecosistema

Otro de los principales problemas asociados al uso de pesticidas es el que estos matan no solo a la plaga, sino también a otros insectos beneficiosos como abejas, mariquitas y otros organismos. De esta forma pueden hacer desaparecer a los enemigos naturales de la plaga o provocar que estos se trasladen a otros lugares porque ya no encuentran alimento en ese campo y, después de un breve periodo, la población de la plaga rebrota y además en mayor cantidad que antes al no tener enemigos naturales.



Así, por ejemplo, en una investigación en la que se usó el insecticida dieldrin para matar a los escarabajos japoneses, los científicos encontraron que este insecticida provocaba además la muerte de un gran número de animales como pájaros, conejos, ardillas, gatos e insectos beneficiosos. Desde entonces el uso de dieldrin ha sido suprimido en algunos países.

➤ **Provocar la aparición de nuevas plagas**

Las alteraciones en el ecosistema citadas han provocado, en algunas ocasiones, que organismos que hasta ese momento no eran plagas, al desaparecer otras especies que mantenían controlado su número, se hayan convertido en nuevas plagas.

Así, por ejemplo, cuando se usó para DDT controlar unos insectos que destruían los limoneros, como consecuencia indirecta se originó una plaga nueva con un insecto chupador que ataca a las plantas y que no era problemático antes del tratamiento con DDT.

➤ **Acumulación en la cadena trófica (Bioacumulación)**

Algunos pesticidas tienen estructuras químicas muy estables y tardan años en descomponerse a formas menos tóxicas. En las zonas en las que se echan estas sustancias las concentraciones del insecticida son cada vez mayores y aunque haya pasado tiempo desde la última aplicación el pesticida seguirá presente impregnándolo todo.

En muchos casos estos productos son, además, difíciles de eliminar por los organismos porque son poco solubles en agua y tienden a acumularse en los

tejidos grasos. Cuando unos organismos van siendo comidos por otros el pesticida se va acumulando en mayores proporciones en los tramos finales de la cadena trófica. De esta forma un pesticida que se encuentra en concentraciones muy bajas, nada peligrosas, en un bosque o un lago, termina estando en concentraciones decenas o cientos de veces más altas en los tejidos grasos de los animales, como aves rapaces o peces o mamíferos depredadores que están situados en lo más alto de la cadena trófica.

➤ **Movilidad en el ambiente**

Otra fuente de problemas en el uso de pesticidas es que no permanecen en el lugar en el que se han depositado sino que se esparcen a través del agua, del suelo y del aire, a veces a grandes distancias.

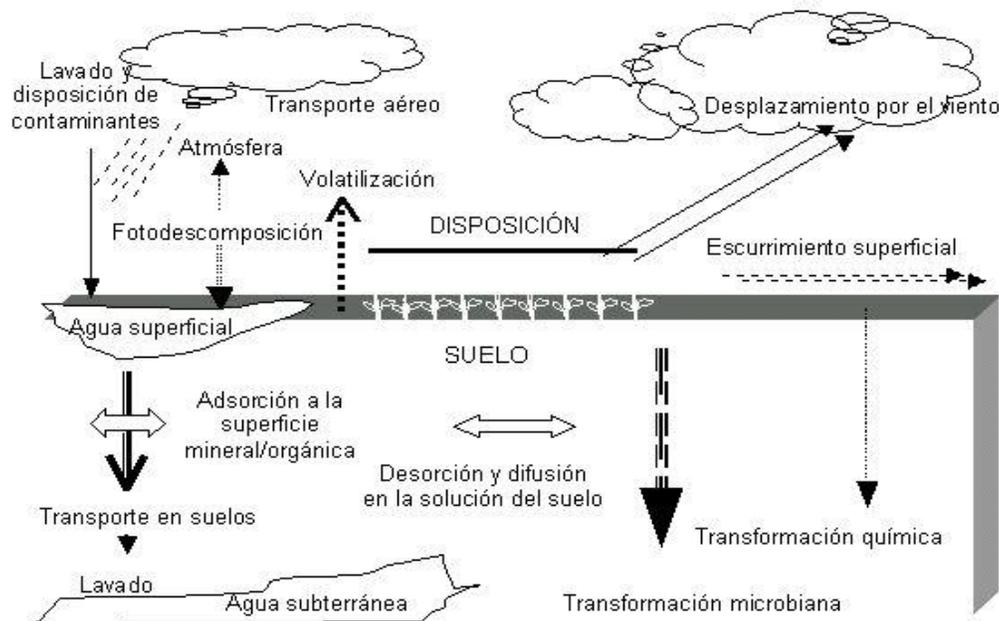


Figura 11. Comportamiento de los pesticidas en el medio ambiente (Cremllyn, 1990).



➤ **Riesgos para la salud humana**

El contacto con pesticidas puede dañar a las personas en algunas circunstancias. Si el contacto es con altas dosis de pesticidas puede producirse la muerte; pero dosis bajas con largos períodos de contacto también pueden provocar enfermedades como algunos tipos de cáncer u otras.

El número de personas que mueren por pesticidas es bajo pero decenas de miles de personas se envenenan con ellos todos los años padeciendo síntomas más o menos graves. La mayoría son agricultores u otras personas que trabajan en contacto con los pesticidas. Sobre todo personas poco entrenadas para su uso, en los países en vías de desarrollo, son las que sufren estos percances.

En la Figura 12 se puede observar los diferentes modos de penetración de los pesticidas y su comportamiento en los seres vivos.



Figura 12. Penetración de los pesticidas y comportamiento en los seres vivos

Como en el mundo actual todos estamos expuestos diariamente al contacto y a la ingestión de pequeñísimas cantidades de plaguicidas y otros productos artificiales, algunos autores sugieren que las consecuencias para la humanidad, a largo plazo, pueden ser serias. Hablan de disminución de la fertilidad, aumento en el número de cánceres, malformaciones congénitas, etc. Aunque no hay evidencia de que esto sea así, tampoco hay completa seguridad de que el efecto a largo plazo de todo este conjunto de sustancias que estamos poniendo en el ambiente sea totalmente inocuo.

4.1.4. Alternativas al uso de pesticidas químicas

Los pesticidas solos, dados los problemas que ocasionan, no son la solución ideal, a largo plazo, para la lucha contra las plagas. Por fortuna van



apareciendo otras armas. Algunas de las más prometedoras son el uso de métodos de cultivos que dificulten la extensión de la plaga, el control biológico y genético de las plagas, el uso de hormonas y feromonas, la radiación, etc. El uso combinado de estas técnicas complementado cuando es necesario con una utilización moderada de pesticidas, recibe el nombre de Control Integrado de Plagas. La FAO (Organismo de Naciones Unidas encargado de la alimentación) está impulsando programas de Control Integrado de Plagas y considera que es el método idóneo para llegar a una agricultura sostenible. A continuación estudiamos con más detalle algunos de estos medios:

➤ **Técnicas de cultivo**

Varias características del cultivo tienen importancia en la lucha contra la extensión de la plaga. El que las plantas estén sanas y robustas las hace mucho más resistentes contra los organismos que les atacan y elegir bien la época de plantación, riego o fertilización es de gran importancia para mantener cultivos sanos.

Otra técnica que se está usando con éxito, por ejemplo en los cultivos de alfalfa, es dejar una parte del campo sin cultivar. Esta zona no cultivada sirve para que los depredadores del organismo que causa la plaga vivan ahí. Ellos mismos controlan las plagas de la zona vecina cultivada.

La rotación de los cultivos también es eficaz en el control de plagas. Se ha visto, por ejemplo, que cuando no se planta todos los años el maíz en las mismas hileras de un campo, una plaga de esta planta llamada el gusano de la raíz, es eficazmente controlada.



➤ **Control biológico**

Consiste en usar las enfermedades, parásitos o depredadores naturales para controlar los organismos de la plaga. Se ha usado, por ejemplo, con éxito, cuando en una zona se ha introducido una plaga procedente de otra parte de la Tierra. El organismo recién llegado se encuentra en condiciones ideales para multiplicarse porque no tiene enemigos o competidores en el nuevo lugar que acaba de invadir. Una solución, que ha dado buen resultado en varias ocasiones, ha sido buscar en el lugar de origen de la plaga los organismos que allí la controlaban y llevarlos al nuevo lugar atacado.

➤ **Control genético**

En el control genético no se usa una especie distinta para controlar la plaga, sino que se modifica la misma especie.

Una de estas técnicas de control usa machos estériles. Se esteriliza un gran número de machos del insecto de la plaga que luego son liberados. Los estériles compiten con los normales en la fecundación de las hembras, por lo que muchas de las descendencias teóricamente posibles no se producen, con lo que va disminuyendo la población de la plaga de una generación a otra.

Otro de los procedimientos consiste en desarrollar, por diversas técnicas, variedades de cultivos resistentes a la plaga. Se puede hacer seleccionando ejemplares de la planta que han resistido a la plaga y cruzándolos entre sí, hasta obtener una variedad genética resistente. Este proceso suele durar



unos 10 o 20 años pero el resultado suele compensar con creces el esfuerzo y dinero empleados.

La ingeniería genética aporta técnicas muy interesantes para conseguir variedades de plantas resistentes a las plagas. Así, por ejemplo, un gen de la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis* (productora de un veneno que mata a los insectos) ha sido introducido en plantas de algodón. Las orugas que se alimentan de hojas de estas plantas genéticamente alteradas mueren o sufren graves alteraciones en su desarrollo.

El desarrollo de variedades resistentes ha tenido grandes éxitos en la lucha contra las plagas, pero no siempre ha sido un éxito total. En muchos casos los insectos, hongos o bacterias evolucionan rápidamente y pueden volver a convertirse en plaga de la variedad que era resistente.

➤ **Hormonas y feromonas**

Las feromonas son sustancias que los animales producen para atraer o provocar una respuesta en otros individuos de su misma especie. Son muy conocidas las que usan para atraer a los individuos del otro sexo y facilitar de esta manera la fecundación. Cada especie de insecto tiene sus propias feromonas específicas y por esto se pueden usar muy selectivamente para actuar sobre un organismo concreto. Así, por ejemplo, han sido usadas con éxito para atraer escarabajos japoneses a trampas en las que son matados.

Las hormonas que usan los insectos para controlar su desarrollo y su crecimiento también se pueden usar para luchar contra ellos. Estas hormonas



deben estar presentes en determinados momentos de la vida del insecto en las cantidades apropiadas y si están presentes en otros momentos no adecuados provocan graves deformaciones y la muerte del insecto. Se investiga para encontrar sustancias de este tipo, pero también ha surgido la preocupación de que pudieran provocar daños en otros organismos, incluso en los hombres.

➤ **Cuarentena**

Cuando hay riesgo de que la importación de una planta u animal de otro país introduzca una nueva plaga, los gobiernos prohíben su importación, o decretan la cuarentena de la explotación agraria en la que se haya producido la aparición de esta nueva plaga. Esta cuarentena puede suponer la destrucción de toda la cosecha o el ganado de esa explotación contaminada o la prohibición de vender sus productos durante un tiempo.

➤ **Control integrado de plagas**

Muchas plagas no pueden ser controladas eficazmente con una sola técnica, pero usando varios métodos de control combinados se obtienen buenos resultados. A esta combinación de técnicas de cultivo, controles biológicos y uso de productos químicos se le conoce como Control Integrado de Plagas. En este sistema se usan los pesticidas lo menos posible, sólo cuando otros métodos no son eficaces.

Este sistema forma parte muy importante de los nuevos métodos agrícolas que están siendo impulsados en todo el mundo como forma de asegurar una



agricultura eficaz y respetuosa con el ambiente. En algunos cultivos como los del algodón está teniendo ya especial influencia. El algodón es un cultivo en el que se emplean una gran cantidad de pesticidas. En Estados Unidos, por ejemplo, aunque sólo el 1% del terreno agrícola se emplea para este cultivo, consume casi el 50% del total de insecticidas empleados en ese país. El uso de técnicas tan sencillas como la plantación de hileras de alfalfa junto a los campos de algodón, reduce la necesidad de pesticidas químicos, porque provoca que *Lygus*, un insecto que provoca considerables daños en el algodón, se traslade a la alfalfa, a la que prefiere como alimento.

4.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS PESTICIDAS ESTUDIADOS

A continuación se va a estudiar las características de los pesticidas analizados en este proyecto.

Alacloro

Nombre inglés: **Alachlor**

Nombre químico: 2-Cloro-2',6'-dietil-N-(metoximetil) acetanilida

NºCAS: 15972-60-8

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 269,8

Fórmula química: $C_{14}H_{20}ClNO_2$

Se usa generalmente como herbicidas en ciertos cultivos, como pueden ser el maíz, la col y el algodón. Alacloro se presenta generalmente en dos tipos de formulaciones: como concentrado emulsionado, con un contenido del 60%, o



como granulado que contiene un 40% de la sustancia. Es una sustancia poco soluble en agua, pero aun así, tendremos que tener en cuenta la posibilidad de contaminación de las mismas.

El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel, el contacto con los ojos, puede producir enrojecimiento, dolor, tumefacción, lagrimeo, fotofobia. Puede tener efectos sobre el hígado y sangre, dando lugar a lesiones hepáticas y disminución de los eritrocitos y de la hemoglobina. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos. En la cadena alimentaría referida a los seres humanos tiene lugar bioacumulación, concretamente en peces.

Su utilización está prohibida en muchos estados miembros de la Comunidad Económica Europea; actualmente sólo tiene permiso para ser utilizado en cinco de ellos, entre los que se encuentra España, ya que parece ser un producto mejor adaptado a climas cálidos; a pesar de ello se fabrica en nuestro país.

Aldrín

Otros nombres: **Aldrina**

Nombre inglés: **Aldrín**

Nombre químico: Hexahidro-1,4,5,8-endo-hexodimetanonaftaleno

NºCAS: 309-00-2

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 364,9

Fórmula química: $C_{12}H_8Cl_6$



La aldrina es un insecticida de amplio espectro que se usa principalmente para combatir plagas del suelo y del algodón y en la lucha contra la langosta. Es un sólido de cristales incoloros con un leve olor a sustancia química. La aldrina se genera en el medio ambiente como producto de descomposición de la dieldrina; en los organismos vivos se transforma en dieldrina por efecto del metabolismo. En las aguas oceánicas, la aldrina se metaboliza para formar aldrindiol, ya sea directamente o después de transformarse en dieldrina. Tiene una alta toxicidad para los organismos acuáticos y una elevada persistencia en el agua, con lo cual se debería prestar especial atención con los peces y las aves acuáticas. A lo largo de la cadena alimentaria de los seres humanos, se produce bioacumulación, especialmente en los organismos acuáticos. La aldrina persiste en el suelo, de modo que un 50% de la misma desaparece transcurridos entre 4 y 7 años.

Las personas expuestas a cantidades muy altas de aldrina o que accidentalmente la ingieren, sufren convulsiones y otros efectos del sistema nervioso, pudiendo incluso sufrir daños en los riñones. Si la cantidad de aldrina ingerida es grande, provoca la muerte. La exposición prolongada a niveles moderados de aldrina produce dolores de cabeza, mareos, irritabilidad, vómitos o movimientos musculares sin control.

Se usó ampliamente entre los años 1950 y 1970, como insecticida en cosechas, en 1970 se prohibió su uso, pero posteriormente en 1972 la EPA aprobó el uso de la aldrina para combatir a las termitas.



Atracina

Nombre en inglés: **Atrazine**

Nombre químico: 2-Cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina

NºCAS: 1912-24-9.

Tipo de compuesto: Organonitrogenado.

Masa molecular: 215,7

Formula química: $C_8H_{14}ClN_5$

La atracina se utiliza como herbicida selectivo, por ejemplo, en el control de malezas del maíz y de los espárragos. Se aplica adicionalmente como herbicida total en caminos y espacios públicos así como en suelos no cultivados. La atracina inhibe la fotosíntesis y otros procesos metabólicos en las plantas. Aunque es muy estable y sólo ligeramente soluble en agua, debe considerarse la posibilidad de contaminación de las aguas. Puede ser peligrosa con el medio ambiente, debiéndose prestar especial atención con las plantas y con los organismos acuáticos y terrestres. No existen fuentes naturales de atracina. Se produce a partir del cloruro del ácido cianúrico con etilamina e isopropilamina. Toda la atracina producida es liberada al medio ambiente.

Los casos agudos de intoxicación con atracina en los mamíferos son muy pocos. Además, casi no se produce resorción a través de la piel debido a la baja solubilidad de esta sustancia. La atracina no irrita la piel ni los ojos. Es fácilmente resorbida después de la ingesta y, en el transcurso de las primeras 24 horas, más del 50% es eliminado a través de la orina. Durante su paso por el cuerpo, la atracina es completamente metabolizada, principalmente a través



de la desalquilación oxidativa del grupo amino y por reacción del átomo de cloruro con reactivos tiólicos endógenos. En experimentos con animales, no se han registrado efectos teratógenos ni mutágenos.

Como otros datos a destacar, tenemos que su utilización está permitida en Europa, excepto en Finlandia, Suiza, Dinamarca, Alemania y Austria.

Clorofenvinfos

Nombre inglés: **Chlorfenvinphos**

Nombre químico: Fosfato de 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil) vinilo y de dietilo

NºCAS: 470-90-6

Tipo de compuesto: Organofosforado

Masa molecular: 359,6

Fórmula Química: $C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$

Se usa como insecticida o aracnicida, es un líquido incoloro y de leve aroma. Se uso ampliamente para controlar plagas caseras tales como moscas, pulgas y ratones. El clorofenvinfos entra en el medio ambiente en flujos de agua después de lluvias y a través de la filtración de sitios con residuos peligrosos. Es una sustancia muy tóxica para los organismos acuáticos, pudiendo provocar efectos prolongados en el medio acuático, aunque no parece acumularse en plantas o en animales.

El efecto principal del clorofenvinfos es sobre el sistema nervioso. La ingestión de grandes cantidades puede causar náusea y vómitos, calambres estomacales, diarreas, dificultad para respirar y desmayo. Cantidades menores pueden causar dolores de cabeza, mareo, debilidad, confusión,



secreción nasal y visión borrosa. Estos síntomas pueden manifestarse dentro de 30-60 minutos y pueden ser máximos después de 6-8 horas. No hay ninguna evidencia de que la exposición de larga duración a pequeñas cantidades de clorofeninfos cause efectos nocivos en seres humanos. No se sabe si el clorofeninfos puede afectar a la reproducción o puede causar defectos de nacimiento en seres humanos. Los clorofeninfos están en el mercado y se producen dentro de la Unión Europea.

Cloropirifos

Nombre inglés: **Chlorpyrifos**

Nombre químico: Tiofosfato de o,o-dietilo y de o-3,5,6-tricloro-2-piridilo

NºCAS: 2921-88-2

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 350,6

Fórmula Química: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

El cloropirifos se usa como insecticida, aracnicida y nematocida. Es un sólido de color blanco de apariencia cristalina y de aroma fuerte. Se ha usado ampliamente en viviendas y en agricultura. En el hogar, se usa para controlar cucarachas, pulgas y termitas; también se utiliza en collares de animales domésticos para controlar pulgas y garrapatas. En agricultura, se emplea para controlar garrapatas en el ganado y en forma de rocío para el control de plagas de cosechas. No es muy soluble en agua, de manera que generalmente se mezcla con líquidos aceitosos antes de aplicarse a cosechas o animales.



El clorpirifos entra en el medio ambiente a través de la aplicación directa a cosechas, prados, viviendas y otros edificios, adhiriéndose firmemente a las partículas del suelo. No se disuelve mucho en agua, de manera que raramente pasa a sistemas de aguas. Una vez en el medio ambiente es degradado por la luz solar, bacterias u otros procesos químicos. Puede ser peligrosa para el medio ambiente; debiéndose prestar especial atención a los peces y los crustáceos.

Respirar aire en un área donde se roció clorpirifos recientemente puede producir una variedad de efectos sobre el sistema nervioso, incluyendo dolores de cabeza, visión borrosa, lagrimeo, excesiva salivación, secreción nasal, mareo, confusión, debilidad o temblores musculares, náusea, diarrea y cambios bruscos en el latido del corazón. El efecto depende de la cantidad y el tiempo de exposición. La exposición a niveles altos puede producir sudor profuso, pérdida del control intestinal, temblores musculares, convulsiones, pérdida de conocimiento (coma) o incluso la muerte.

Se utiliza en todos los Estados Miembros excepto en Finlandia y Suecia. En España no existen sustitutos a los clorpirifos para el control de plagas en los cítricos y en vinos.

DDT (Isómeros o,p' y p,p')

Nombre inglés: **Dichlorodiphenyltrichloroethane**

NºCAS: 50-29-3

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 354,5



Fórmula química: $C_{14}H_9Cl_5$

El DDT técnico contiene sobre todo p, p'-DDT (nºCAS: 50-29-3), pero también un 15% aproximadamente de o, p'-DDT (nºCAS: 789-02-6). Es un pesticida usado extensamente en el pasado para controlar insectos en agricultura e insectos que transmiten enfermedades como la malaria. Es un sólido blanco sin olor ni sabor. En EE.UU. se prohibió su uso en 1.972 por el daño causado a la vida silvestre, pero aún se sigue usando en algunos países.

El DDT es degradado rápidamente en el aire por acción de la luz solar, la mitad de cuanto existe en el aire se degrada en 2 días o menos. El DDT posee baja reactividad y baja solubilidad en agua, la bioconcentración en peces es elevada, de hecho muchos organismos acuáticos son muy sensibles al DDT. Es una sustancia que se adhiere firmemente al suelo, la mayor parte del DDT en el suelo es degradado lentamente a DDE y DDD por microorganismos. Puede tardar en degradarse de 2 a 5 años, dependiendo del tipo de suelo. Solo una pequeña cantidad pasará del suelo al agua.

El DDT afecta al sistema nervioso, la ingesta de grandes cantidades de DDT provoca excitabilidad, temblores y convulsiones. En mujeres el DDT puede llegar a aparecer hasta en la leche materna, además las mujeres con grandes cantidades de DDE en la leche materna tenían más posibilidades de tener hijos prematuros.



Dieldrina

Otros nombres: **HEOD**

Nombre inglés: **Dieldrin**

Nombre químico: 1,2,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-,endo,exo-51,2,3,4,10,10-hexa-8-dimetanonaftaleno

NºCAS: 60-57-1

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 381

Fórmula química: $C_{12}H_8Cl_6O$

Se ha usado principalmente como fitosanitario para combatir insectos del suelo y para prevenir enfermedades transmitidas por vectores. Actualmente es utilizado principalmente para combatir a los insectos de la madera. Es un sólido con cristales incoloros. La dieldrina de grado técnico se presenta en forma de escamas de color marrón claro de olor suave.

La dieldrina se acumula en el medio ambiente, se biodegrada un 50% transcurridos entre 4 y 7 años. Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente, se degrada en el agua muy lentamente con lo cual debería prestarse atención especial a las aves acuáticas y a los organismos acuáticos. A lo largo de la cadena alimentaria de interés para el ser humano, se produce una bioacumulación, se almacena en la grasa de los animales, y sale del cuerpo muy lentamente.

Las personas expuestas a cantidades muy altas de dieldrina o que accidentalmente la ingieren, sufren convulsiones y otros efectos del sistema



nervioso, pudiendo incluso sufrir daños en los riñones. Si la cantidad de dieldrina ingerida es grande, provoca la muerte. La exposición prolongada a niveles moderados de dieldrina produce dolores de cabeza, mareos, irritabilidad, vómitos o movimientos musculares sin control.

Al igual que la aldrina, se usó inicialmente como insecticida de las cosechas, se prohibió su uso y se volvió a aprobar su uso para combatir las termitas.

Endrin

Otros nombres: **Endrina**

Nombre inglés: **Endrin**

NºCAS: 72-20-8

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 380,9

Fórmula química: $C_{12}H_8Cl_6O$

Es un insecticida foliar utilizado como fitosanitario en cultivos extensivos como maíz y algodón, también ha sido utilizado como rodenticida y avicida. Es una sustancia sólida, blanca y casi sin olor. La endrina no se disuelve bien en el agua, aunque solo se ha encontrado en niveles muy bajos de concentración. Puede adherirse al sedimento de fondos de ríos, lagos y otras masas acuáticas. Generalmente no se encuentra en el aire, excepto cuando se aplica a cultivos durante su uso agrícola. La persistencia de la endrina en el medio ambiente depende en gran parte de las condiciones locales, pero ciertos cálculos indican que puede permanecer en el suelo por más de 10 años. Se puede degradar cuando se expone a altas temperaturas o a la luz, formando



cetona y aldehído de endrina, pero la cantidad de endrina degradada es muy pequeña.

La exposición a la endrina puede producir variedad de efectos nocivos entre los que se incluye lesiones graves al sistema nervioso (cerebro y médula espinal) y la muerte. Ingerir grandes cantidades de endrina puede provocar convulsiones y la muerte en unos pocos minutos u horas. El envenenamiento con endrina puede producir síntomas tales como dolores de cabeza, mareos, nerviosidad, confusión, náuseas, vómitos y convulsiones.

α -endosulfan

Nombre inglés: **Endosulfan**

Nombre químico: 3-Oxido de 6,7,8,9,10, 10-hexacloro-1,5,5^a,6,9,9^a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepina

NºCAS: 115-29-7

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 407

Fórmula Química: C₉H₆Cl₆O₃S

El α -endosulfan, es un plaguicida manufacturado. Es un sólido de color crema o pardo en forma de cristales o escamas, con olor similar a la trementina. Se usa para controlar una variedad de insectos en cosechas de alimentos tales como cereales, te, fruta y hortalizas y en cosechas de no comestibles como el algodón y el tabaco. Se suele aplicar a las cosechas mediante rociadores, con lo cual cierta cantidad de la sustancia puede movilizarse largas distancias antes de depositarse en las cosechas. Normalmente en las cosechas se



degrada en unas semanas, pero el que cae en el suelo, se queda adherido a él y tarda varios años en eliminarse. No se disuelve fácilmente en agua, y además se adhiere a partículas en suspensión o a sedimentos en el fondo, debiéndose prestar especial atención a los organismos acuáticos, ya que esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente y muy tóxica para algunas especies.

En personas que han estado expuestas a grandes cantidades de α -endosulfan o que la han ingerido accidentalmente, se han encontrado síntomas como dolor de cabeza, vértigo, náuseas, vómitos, debilidad, labios o uñas azuladas, convulsiones, diarrea, pérdida del conocimiento e incluso han llegado a provocar la muerte. Los efectos a la salud de la exposición más prolongada a cantidades pequeñas no se conocen aún. Con respecto a la capacidad de reproducción o la malformación en los seres humanos, aún no se conoce ningún caso.

Hexaclorociclohexano (Isómeros alfa, beta, delta y gamma)

Nombre inglés: **Hexachlorocyclohexane**

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 290.83

Fórmula Química: $C_6H_6Cl_6$

Nomenclatura: HCH | α , β , δ o γ 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano

Hay ocho formas químicas (llamadas isómeros) del hexaclorociclohexano (HCH). Los más comunes son los isómeros α , β , δ y γ , especialmente el último (conocido también como lindano). El lindano es un insecticida, que se



usa en frutas, hortalizas (incluso en tabaco y hortalizas cultivadas en invernaderos) y plantaciones forestales. También se emplea en medicamentos (lociones, cremas o champús) para tratar los piojos y la sarna en el cuerpo. Es un sólido blanco que puede evaporarse en el aire en forma de vapor incoloro y con leve olor a moho.

Las diferentes formas del HCH se han encontrado en suelos y aguas superficiales, cerca de los sitios de desechos. En el aire, el HCH pueden encontrarse en forma de vapor o adheridos a pequeñas partículas de polvo, pudiendo permanecer en el aire durante largo tiempo y moverse a grandes distancias. Las partículas pueden ser eliminadas del aire por la lluvia o ser degradadas por otras sustancias en la atmósfera. En las aguas, el HCH es degradado por algas, hongos y bacterias a sustancias menos tóxicas, aunque este proceso es lento. Es tóxico para peces y organismos acuáticos invertebrados.

Respirar aire contaminado con lindano puede provocar alteraciones en la sangre, mareos, dolores de cabeza y alteraciones de las hormonas sexuales. Puede llegar a provocar incluso la muerte. Todos los isómeros afectan al hígado y al riñón.

4.3. CONTAMINACIÓN POR NUTRIENTES

Un río, un lago o un embalse sufren eutrofización cuando sus aguas se enriquecen en nutrientes. Podría parecer a primera vista que es bueno que las aguas estén bien repletas de nutrientes, porque así podrían vivir más fácilmente los seres vivos. Pero la situación no es tan sencilla. El problema



está en que si hay exceso de nutrientes crecen en abundancia las plantas y otros organismos. Más tarde, cuando mueren, se pudren y llenan el agua de malos olores y le dan un aspecto nauseabundo, disminuyendo drásticamente su calidad.

El proceso de putrefacción consume una gran cantidad del oxígeno disuelto y las aguas dejan de ser aptas para la mayor parte de los seres vivos. El resultado final es un ecosistema casi destruido.

Eutrofización

La eutrofización consiste en forzar un sistema acuático desde el exterior, con la incorporación de más nutrientes, y también de materia orgánica, que alteran temporalmente las condiciones de equilibrio, induciendo desviaciones en las características del sistema, en su composición biótica y en su sucesión (Margalef et al. 1976). Estos procesos introducen cambios físicos, químicos y biológicos en la calidad del agua (Figura 13).

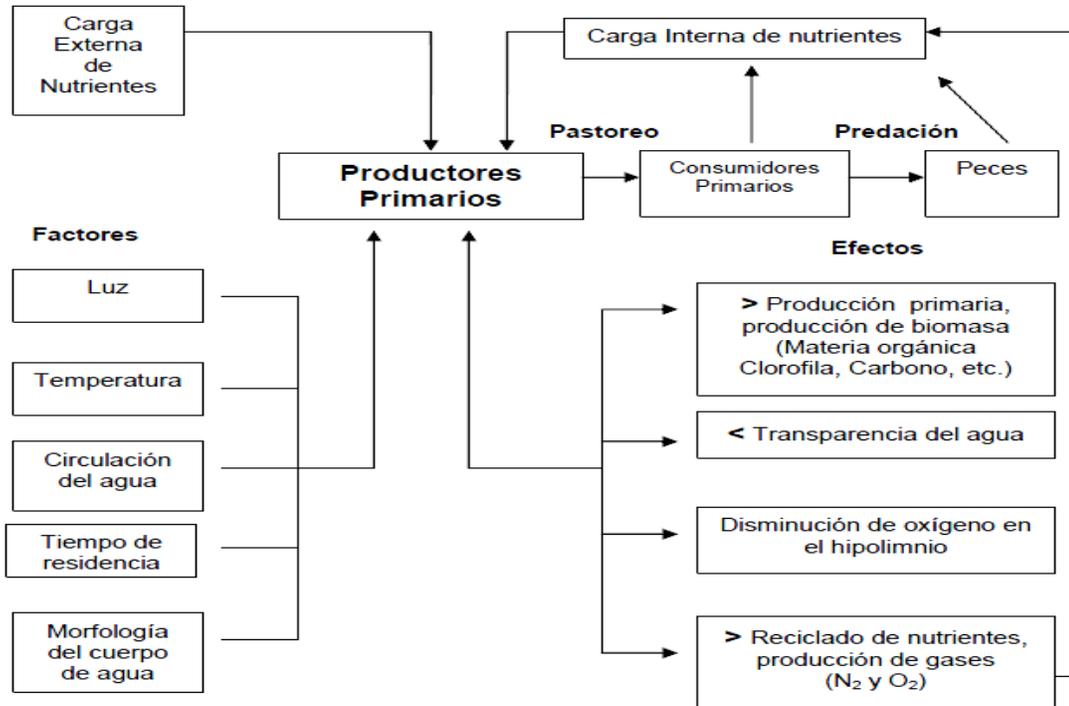


Figura 13. Cambios físicos, químicos y biológicos en la calidad del agua, causados por el proceso de eutrofización (Margalef et al. 1976)

Cuando un lago o embalse es pobre en nutrientes (oligotrófico) tiene las aguas claras, la luz penetra bien, el crecimiento de las algas es pequeño y mantiene a pocos animales. Las plantas y animales que se encuentran son los característicos de aguas bien oxigenadas como las truchas.

Al ir cargándose de nutrientes el lago se convierte en eutrófico (Ver Figura 14). Crecen las algas en gran cantidad con lo que el agua se enturbia. Las algas y otros organismos, cuando mueren, son descompuestos por la actividad de las bacterias con lo que se gasta el oxígeno. No pueden vivir peces que necesitan aguas ricas en oxígeno, por eso en un lago de estas

características encontraremos barbos y otros organismos de aguas poco ventiladas. En algunos casos se producirán putrefacciones anaeróbicas acompañadas de malos olores. Las aguas son turbias y de poca calidad desde el punto de vista del consumo humano o de su uso para actividades deportivas. El fondo del lago se va rellenando de sedimentos y su profundidad va disminuyendo.

Los nutrientes que más influyen en este proceso son los fosfatos y los nitratos. En algunos ecosistemas el factor limitante es el fosfato, como sucede en la mayoría de los lagos de agua dulce, pero en muchos mares el factor limitante es el nitrógeno para la mayoría de las especies de plantas.

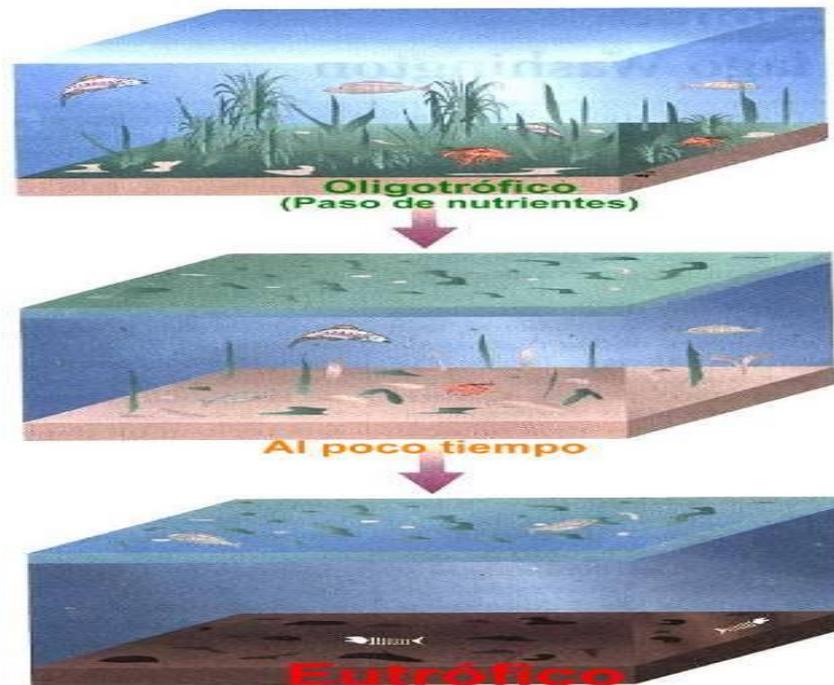


Figura 14. Esquema del proceso de eutrofización (Bernard J. Nebel y Richard T. Wright, 1999)



Nutrientes que eutrofizan las aguas

En los últimos 20 o 30 años las concentraciones de nitrógeno y fósforo en muchos mares y lagos casi se han duplicado. La mayor parte les llega por los ríos. En el caso del nitrógeno, una elevada proporción (alrededor del 30%) llega a través de la contaminación atmosférica. El nitrógeno es más móvil que el fósforo y puede ser lavado a través del suelo o saltar al aire por evaporación del amoníaco o por desnitrificación. El fósforo es adsorbido con más facilidad por las partículas del suelo y es arrastrado por la erosión o disuelto por las aguas de escorrentía superficiales.

Fuentes de eutrofización

➤ **Eutrofización natural:**

La eutrofización es un proceso que se va produciendo lentamente de forma natural en todos los lagos del mundo, porque todos van recibiendo nutrientes.

➤ **Eutrofización de origen humano:**

Los vertidos humanos aceleran el proceso hasta convertirlo, muchas veces, en un grave problema de contaminación. Las principales fuentes de eutrofización son:

- Los vertidos urbanos, que llevan detergentes y desechos orgánicos.
- Los vertidos ganaderos y agrícolas, que aportan fertilizantes, desechos orgánicos y otros residuos ricos en fosfatos y nitratos.



Medida del grado de eutrofización

Para conocer el nivel de eutrofización de un agua determinada se suele medir el contenido de clorofila en las algas en la columna de agua y este valor se combina con otros parámetros como el contenido de fósforo y de nitrógeno y el valor de penetración de la luz.

Medidas para evitar la eutrofización

Lo más eficaz para luchar contra este tipo de contaminación es disminuir la cantidad de fosfatos y nitratos en los vertidos, usando detergentes con baja proporción de fosfatos, empleando menor cantidad de detergentes, no abonando en exceso los campos, usando los desechos agrícolas y ganaderos como fertilizantes, en vez de verterlos, etc. En concreto:

- Tratar las aguas residuales en EDAR (estaciones depuradoras de aguas residuales) que incluyan tratamientos biológicos y químicos que eliminan el fósforo y el nitrógeno.
- Almacenar adecuadamente el estiércol que se usa en agricultura.
- Usar los fertilizantes más eficientemente.
- Cambiar las prácticas de cultivo a otras menos contaminantes. Así, por ejemplo, retrasar el arado y la preparación de los campos para el cultivo hasta la primavera y plantar los cultivos de cereal en otoño asegura tener cubiertas las tierras con vegetación durante el invierno con lo que se reduce la erosión.
- Reducir las emisiones de NOx y amoníaco.



4.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS PARAMETROS ANALIZADOS

Para el estudio de la calidad de las aguas, se han analizado diversos parámetros relacionados con las características de las aguas y con la posible contaminación por nutrientes y materia orgánica.

Por ello, en los apartados sucesivos se detallan los parámetros que han sido objeto de estudio en este proyecto.

➤ TURBIDEZ

La turbidez de las aguas es provocada por materia insoluble, en suspensión o dispersión coloidal. Es un fenómeno óptico que consiste esencialmente en una absorción de la luz combinada con un proceso de difusión. Las partículas insolubles responsables de la turbidez pueden ser aportadas tanto por procesos de arrastre como de remoción de tierras y también por vertidos urbanos en industriales (Orozco et al. 2003)

De este modo, cuantos más sólidos en suspensión haya en el agua más sucia parecerá ésta y más alta será la turbidez. La turbidez es considerada una buena medida de la calidad del agua, cuanto más turbia menor será su calidad.

La turbidez se mide en Unidades Nefelométricas de turbidez, o Nefelometric Turbidity Unit (NTU).



Causas de la turbidez de las aguas

Hay varios parámetros que influyen en la turbidez del agua. Algunos de estos son:

- Presencia de fitoplancton, y/o crecimiento de las algas.
- Presencia de sedimentos procedentes de la erosión.
- Presencia de sedimentos resuspendidos del fondo (frecuentemente revueltos por peces que se alimentan por el fondo, como la carpa)
- Descarga de efluentes, como por ejemplo escorrentías urbanas, mezclados en el agua que se analiza

Efectos de una alta turbidez de las aguas

Las partículas suspendidas absorben calor de la luz del sol, haciendo que las aguas turbias se vuelvan más calientes, y reduciendo así la concentración de oxígeno en el agua (el oxígeno se disuelve mejor en el agua más fría). Además algunos organismos no pueden sobrevivir en agua más caliente. Mientras que se favorece la multiplicación de otros.

Las partículas en suspensión dispersan la luz, de esta forma decreciendo la actividad fotosintética en plantas y algas, que contribuye a bajar la concentración de oxígeno más aún.

Desde el punto de vista del agua de consumo humano, se suelen correlacionar valores altos de turbidez con la aparición de bacterias y virus. Por otro lado, los compuestos orgánicos productores de la turbidez poseen un



notable efecto absorbente sobre los posibles plaguicidas pesticidas, dificultando de esta forma su eliminación, además de poder formar quelatos con metales, incrementando la resistencia a la reducción de éstos en el posterior tratamiento del agua.

En las aguas naturales, la turbidez suele evolucionar en el mismo sentido al del aporte de aguas de escorrentías al medio hídrico, a su vez provocada por la existencia de precipitaciones. Si el medio acuático es suficientemente profundo, los fenómenos de sedimentación natural provocarán el descenso del valor de la turbidez como un efecto dilatado respecto al término de los periodos de lluvia.

Cuando se trata de aguas residuales, éstas presentan altos valores de turbidez motivados por el contenido en diferentes sustancias en suspensión en gran parte de carácter orgánico. En este caso no se usa la medida de turbidez, sino la de sólidos (sedimentables o en suspensión) para indicar el contenido en sustancias orgánicas y/o minerales presentes en el medio (Marín, 2003).

➤ pH

El pH de un agua, que indica el comportamiento ácido o básico de la misma, es una propiedad de carácter químico de vital importancia para el desarrollo de la vida acuática. Tiene influencia sobre determinados procesos químicos y biológicos, la naturaleza de los iones que se encuentran en su seno, el potencial redox del agua, el poder desinfectante del cloro, etc. Es un buen



parámetro de carácter general para determinar la calidad de un agua. (Orozco et al. 2003).

Importancia del pH en aguas

El pH de un agua se debe sobre todo al equilibrio carbónico y a la actividad vital de los microorganismos acuáticos. Respecto a lo primero, la secuencia de equilibrios de disolución de CO_2 en un agua altera drásticamente su pH. Así mismo, la actividad fotosintética reduce el contenido de CO_2 mientras que la respiración de organismos heterótrofos produce dióxido de carbono causando un efecto contrario con respecto al pH del medio acuático.

Por otro lado, el aporte de ácidos que naturalmente podría acceder a un medio hídrico lo podría acidificar. Tampoco debe olvidarse el fenómeno de la lluvia ácida.

En cualquier caso, el valor de pH de las aguas superficiales se encuentra en el intervalo de 6,0 a 8,5 pudiendo las aguas subterráneas presentar más bajos valores que las superficiales.

Con relación al agua de consumo, las aguas con valores extremos de pH pueden provocar irritaciones de las mucosas y órganos internos, incluso procesos de ulceración. Asimismo, aguas con $\text{pH} < 7$ favorecen procesos corrosivos en la red de distribución de aguas y la aparición de condiciones fisicoquímicas que favorecen la formación de HS_2 en casos extremos, mediante concurso microbiano. Finalmente, otro efecto asociado al pH de un agua de consumo es que valores altos se encuentran generalmente asociados



a aguas coloreados y/o con presencia de olores/sabores, siendo, no agradables para el consumidor.

Respecto a los vertidos de aguas residuales, sus valores de pH pueden oscilar mucho. Así, aguas residuales domésticas exhiben pHs algunas décimas inferiores a los del agua potable de procedencia; los vertidos industriales, por el contrario, presentan diferentes valores en función de la actividad industrial que lo genera: aguas de minería, industrias metalúrgicas e industrias químicas suelen tener carácter ácido, mientras que las aguas de minas calcáreas o aguas de industrias de bebidas no alcohólicas exhiben carácter básico (Marín, 2003).

➤ **CONDUCTIVIDAD**

La conductividad eléctrica es la capacidad de un cuerpo para permitir el paso de los electrones, los mismos que forman a su paso una corriente eléctrica. La conductividad es la inversa de la resistividad, por tanto $\sigma = 1/\rho$, y su unidad es el S/m (Siemens por metro) o $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$.

La conductividad del agua da una buena apreciación de la concentración de los iones en disolución y una conductividad elevada se traduce en una salinidad elevada o en valores anómalos de pH. La conductividad también está relacionada con el parámetro Residuo Seco (Orozco et al. 2003).

Conductividad en el medio acuoso

La conductividad en un agua natural está mediatizada por el terreno que atraviesa y por las posibilidades de disolución de rocas y materiales, el tipo de



sales presentes, el tiempo de disolución de rocas y materiales, el tipo de sales presentes, el tiempo de disolución, temperatura, gases disueltos, pH, E_H y toda series de factores que pueden afectar a la solubilidad de un soluto.

Un agua residual presenta un valor de conductividad superior al del agua de consumo de la que procede; en general, hasta un orden de magnitud más alta si tiene un componente residual doméstico mayoritario. Si se trata de un agua residual industrial, la conductividad se incrementaría mucho más: por ejemplo, aguas de industrias metalúrgicas, papeleras y vertidos no tratados de mataderos (Marín, 2003).

➤ **SALINIDAD**

La salinidad representa el contenido iónico total del agua. Es un parámetro utilizado habitualmente en las aguas salobres, se identifica como el parámetro total de sólidos disueltos o residuo seco a 105°C, aunque se suele expresar en g/kg. Como en las aguas salobres las proporciones relativas de las especies iónicas se mantienen casi constantes, se suelen relacionar los valores de salinidad con el contenido de alguno de los iones más característicos de las mismas, como por ejemplo con el ión cloruro (Orozco et al. 2003).

Causas y efectos de la salinidad en aguas no marinas

El aumento de la salinidad en aguas no marinas puede deberse a las siguientes causas:

- Efluentes industriales.



- Escorrentías de las aguas de regadío.
- Aguas salobres de minas.
- Depósitos de aerosoles salinos oceánicos.
- Utilización de sal en carreteras en países con fuertes nevadas.

Los niveles elevados de salinidad causan problemas en el regadío y en la vida acuática, además de convertir las aguas en no aptas para beber.

Los problemas ocasionados en la vida acuática están relacionados con los procesos osmóticos y la tendencia del agua a salir de las células y pasar al medio circundante, cuando éstas se encuentran en el seno de una disolución con una presión osmótica superior a la suya.

Al utilizar aguas salobres en regadío se originan problemas por los desequilibrios que causan en el suelo. Además, no solo tiene influencia el contenido total en sales, sino también la naturaleza de cada uno de los componentes. Por ejemplo, las aguas municipales e industriales previamente ablandadas se enriquecen en cationes sodios, lo que afecta de forma adversa a los suelos y a las plantas, al romper los agregados del suelo y producir impermeabilización de los mismos (Orozco et al. 2003).

➤ **OXÍGENO DISUELO**

El Oxígeno Disuelto (OD) es la cantidad de oxígeno que está disuelta en el agua y que es esencialmente importante para que los ríos y lagos permanezcan en buenas condiciones. El nivel de oxígeno disuelto puede ser



un indicador de cuán contaminada está el agua y cuán bien puede dar soporte esta agua a la vida vegetal y animal. Generalmente, un nivel más alto de oxígeno disuelto indica agua de mejor calidad. Si los niveles de oxígeno disuelto son demasiado bajos, algunos peces y otros organismos no podrán sobrevivir.

Gran parte del oxígeno disuelto en el agua proviene del oxígeno en el aire que se ha disuelto en el agua y otra parte es el resultado de la fotosíntesis de las plantas acuáticas. Otros factores también afectan los niveles de OD; por ejemplo, en un día soleado se producen altos niveles de OD en áreas donde hay muchas algas o plantas debido a la fotosíntesis. La turbulencia de la corriente también puede aumentar los niveles de OD debido a que el aire queda atrapado bajo el agua que se mueve rápidamente y el oxígeno del aire se disolverá en el agua.

Además, la cantidad de oxígeno que puede disolverse en el agua (OD) depende también de la temperatura. Así, el agua más fría puede retener más oxígeno en ella que el agua más caliente. Puede observarse diferencia en el nivel de oxígeno disuelto si se toma una muestra a primera hora de la mañana, cuando el agua está fría y otra al caer la tarde de un día soleado, cuando la temperatura del agua haya aumentado. De igual forma, también puede encontrarse diferencia en los niveles de oxígeno disuelto con el cambio térmico producido entre los meses de invierno y de verano. Así mismo, pueden detectarse cambios en la concentración de oxígeno disuelto con la profundidad, siempre y cuando exista un cambio de temperatura significativa en el agua.



Otro parámetro que influye en la cantidad de OD es la cantidad de sales disueltas y de la presión atmosférica. En términos generales, la solubilidad del O_2 en agua es directamente proporcional a la presión e inversamente proporcional a la temperatura y a la concentración de sales disueltas.

Los niveles de oxígeno disuelto típicamente pueden variar de 0 – 18 partes por millón (ppm) aunque la mayoría de los ríos y riachuelos requieren un mínimo de 5 – 6 ppm para soportar una diversidad de vida acuática. Además, los niveles de OD a veces se expresan también en términos de Porcentaje de Saturación.

Las principales causas de desoxigenación de un agua son las actividades de oxidación biológica y respiración de los seres vivos. El primer aspecto es el más importante y está relacionado con la presencia en el agua de los llamados “residuos con requerimiento de oxígeno”, que por un proceso de oxidación biológica van a consumirlo, degradándose en otra sustancia distinta. Los compuestos oxidables pueden ser sustancias inorgánicas tales como nitritos, sulfuros, etc., pero la mayor parte son compuestos orgánicos biodegradables (Orozco et al. 2003).

Causas y efectos del oxígeno disuelto en el medio acuoso

Las aguas corrientes superficiales no contaminadas suelen estar bien oxigenadas, e incluso sobresaturadas ($>7-8$ mg/l O_2) debido, como se comentó anteriormente, tanto al intercambio gaseoso atmósfera-agua, como a la actividad fotosintética. De forma que la oxigenación de un agua natural es más acusada durante el día que en la noche, puesto que la ausencia de



iluminación cesa la fotosíntesis, mientras que el consumo de O_2 en funciones respiratorias se mantiene.

En aguas de consumo humano, si bien puede ser conveniente su riqueza en oxígeno a fin de evitar fenómenos de anaerobiosis en la red de distribución, por el contrario, una alta tasa de O_2 en tuberías de distribución puede contribuir a fenómenos de corrosión de materiales metálicos, que sirven a su vez de mecanismo de retroalimentación para el desarrollo de bacterias de Fe y del Mn que pueden provocar efectos de coloración y turbidez (Marín, 2003).

➤ **TEMPERATURA**

La temperatura del agua se establece por la absorción de radiación en las capas superiores del líquido, estando ligada a la energía cinética media de sus moléculas (Marín, 2003).

La temperatura es una variable física que influye notablemente en la calidad de un agua. Afecta a parámetros o características como:

- Solubilidad de gases y sales (ley de Henry y curvas de solubilidad).
- Cinética de las reacciones químicas y biológicas (aumento de la velocidad de reacción con la temperatura - ley de vant'Hoff -).
- Desplazamientos de equilibrios químicos (un aumento de temperatura los desplaza en el sentido en que son endotérmicos - principio de Le Chatelier-).
- Tensión superficial.



- Desarrollo de organismos presentes en el agua.

La influencia más interesante va a ser la disminución de la solubilidad del oxígeno al aumentar la temperatura y la aceleración de los procesos de putrefacción.

La contaminación por calor se debe, fundamentalmente, al uso de agua como medio de refrigeración en procesos industriales. Deben aportarse soluciones como torres de refrigeración o la construcción de albercas o lagos de retención del agua caliente, antes de la devolución al cauce receptor (Orozco et al. 2003).

Efecto de la temperatura en aguas

Desde el punto de vista del consumo humano, el agua es más agradable cuanto menor es su temperatura, con un óptimo situado entre 12°C y 16°C. Por otro lado, una más baja temperatura dificulta la coagulación, sedimentación y filtración de un agua en fase de potabilización. De forma opuesta, una temperatura más alta favorece la esterilización.

Por último, la temperatura de un efluente a un cauce natural puede afectar drásticamente su biología y microbiología induciendo cambios dramáticos de poblaciones bacterianas y organismos superiores. Efluentes industriales con temperaturas altas suelen ser los de industrias del sector alimentario y otras como fábricas de papel, industrias químicas, textiles, etc. (Marín, 2003).



➤ SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN

Se puede definir como sólido todo aquel elemento o compuesto presente en el agua y que no es el agua.

El contenido total de materia sólida contenida en el agua constituye los Sólidos Totales (ST), comprendiendo los sólidos tanto orgánicos como inorgánicos; su valor queda definido por toda la materia que permanece como residuo de evaporación a 105°C. Estos Sólidos Totales pueden encontrarse como:

- Sólidos Disueltos (SD) que no sedimentan encontrándose en el agua en estado iónico o molecular. Comprenden sólidos en solución verdadera y sólidos en estado coloidal, no retenidos en la filtración, ambos con partículas inferiores a un micrómetro (1 μ).
- Sólidos en Suspensión (SS). Corresponden a los sólidos presentes en un agua residual, exceptuados los solubles y los sólidos en fino estado coloidal. Se considera que los sólidos en suspensión son los que tienen partículas superiores a un micrómetro y que son retenidos mediante una filtración en el análisis de laboratorio. Pueden ser:
 - Sedimentables (SSs), que por su peso pueden sedimentar fácilmente en un determinado período de tiempo (2 horas en cono Imhoff).
 - No sedimentables (SSn), que no sedimentan tan fácilmente por su peso específico próximo al del líquido o por encontrarse en estado coloidal.
 - Los sólidos en suspensión sedimentables constituyen una medida de la cantidad de fango que se depositará durante el proceso de decantación en las Depuradoras.



Tipos de sólidos

A su vez, cada una de estas clases de sólidos puede clasificarse de nuevo en base a su volatilidad a 500°C. La fracción orgánica se oxidará y será expulsada como gas, permaneciendo la fracción inorgánica como ceniza. Por tanto los términos de Volátiles y Fijos aplicados tanto a los sólidos totales como a los disueltos, en suspensión, sedimentables y no sedimentables, se refieren a su parte orgánica e inorgánica, respectivamente.

Es necesario aclarar que las pruebas analíticas para determinar las formas de los residuos no determinan sustancias químicas específicas y solo clasifican sustancias que tienen propiedades físicas similares y comportamiento semejante frente a las diferentes condiciones ambientales.

En líneas generales, los efectos sobre el medio receptor son:

De los sólidos en suspensión:

- Producción del color aparente de las aguas.
- Disminución de la fotosíntesis.
- Depósitos sobre plantas y branquias de peces.
- Sedimentación en el fondo de los cauces receptores.

De los sólidos disueltos:

- Aumento de la salinidad.
- Variación de la solubilidad del oxígeno en el medio.
- Aunque no sean tóxicos, pueden inducir la toxicidad de otros compuestos.



El total de sólidos disueltos puede tener efectos significativos en el sabor del agua de consumo humano. Según las guías de la OMS, se piensa, por lo general, que con concentraciones inferiores a 600 miligramos por litro, el agua tiene un sabor agradable, que se deteriora progresivamente con concentraciones mayores a 1.200 miligramos por litro. Los niveles elevados de sólidos disueltos pueden provocar quejas de los consumidores, ya que pueden causar incrustaciones en las tuberías y los aparatos domésticos. Concentraciones muy bajas, por otro lado, pueden resultar inaceptables debido a su falta de sabor.

El origen de los sólidos disueltos puede ser múltiple, orgánico e inorgánico, tanto en aguas subterráneas como superficiales; están relacionados con el grado de mineralización del agua, ya que son iones de sales minerales que el agua ha conseguido disolver a su paso, y con la conductividad del agua, ya que un aumento de estos iones aumenta la capacidad conductiva. Aunque para las aguas potables se indica un valor máximo deseable de 500 ppm, el valor de los sólidos disueltos no es por sí solo suficiente para determinar la bondad del agua. En los usos industriales la concentración elevada de sólidos disueltos puede ser objeccionable por la posible interferencia en procesos de fabricación, o como causa de espuma en calderas.

Los procesos de tratamiento son múltiples en función de la composición, incluyendo la precipitación, intercambio iónico, destilación, electrodiálisis y ósmosis inversa.

Los sólidos en suspensión son indeseables en las aguas de proceso porque pueden causar depósitos en las conducciones, calderas, equipos, etc. Las



aguas subterráneas suelen tener menos de 1 ppm, pero en las superficiales varían mucho en función del origen y las circunstancias de captación.

Los sólidos sedimentables son sólidos de mayor densidad que el agua, se encuentran dispersos debido a fuerzas de arrastre o turbulencias. Cuando estas fuerzas y velocidades cesan y el agua alcanza un estado de reposo, precipitan en el fondo. Son los causantes de la turbidez debido a que producen dispersión de la luz que atraviesa la muestra de agua. Suelen eliminarse fácilmente por cualquier método de filtración.

Los sólidos en suspensión (no sedimentables) se mantienen en el agua debido a su naturaleza coloidal que viene dada por las pequeñas cargas eléctricas que poseen estas partículas que las hacen tener una cierta afinidad por las moléculas de agua. Este tipo de sólidos como tales son difíciles de eliminar siendo necesaria la adición al agua de agentes coagulantes y floculantes que modifican la carga eléctrica de estas partículas consiguiendo que se agrupen en flóculos de mayor tamaño para así poder separarlos mediante filtración. Ciertos sistemas de tratamiento de agua como la ozonización ya suponen de por sí un buen método floculante ya que se produce la oxidación del hierro, manganeso y aluminio, óxidos que son los que verdaderamente ejercen un fuerte poder floculante en el agua aumentando la eficacia del filtro y mejorando la transparencia del agua.

➤ CLOROFILA

Las clorofilas son una familia de pigmentos que se encuentran en diversos eucariotas que poseen cloroplastos (algas, plantas) y algunas procariotas:



bacterias (cianobacterias, bacterias verdes y púrpuras), las cuales no poseen cloroplastos, por lo tanto, sus pigmentos se encuentran dispuestos en Sistemas de membrana Internos: Vesículas, Lamelas, Cromatóforos.

Estructura química de la molécula de clorofila

La estructura de la molécula de clorofila tiene dos partes:

Un anillo de porfirina (sustituida con pequeños grupos enlazados) y una cadena larga llamada fitol. El anillo de porfirina es un tetrapirrol, con cuatro anillos de pentagonales de pirrol enlazados para formar un anillo mayor que es la porfirina. La hemoglobina de la sangre y otras proteínas contienen también una porfirina, que en ese otro caso constituye lo principal de un grupo hemo; y también se encuentra porfirina en la estructura de la vitamina B12. El grupo hemo contiene un átomo de hierro (Fe); la porfirina de la clorofila lleva en lugar equivalente un átomo de magnesio (Mg^{2+}). La absorción de determinados picos del espectro de radiación es una propiedad de aquellas moléculas orgánicas que contienen dobles enlaces conjugados (dobles enlaces alternando con enlaces simples); el anillo porfirínico es rico en tales enlaces.

El fitilo (o resto de fitol; llamamos resto o residuo a la parte de una molécula incorporada a la estructura de otra mayor) es una cadena hidrocarbonada con restos de metilo ($-CH_3$) a lo largo. Tiene, como todas las cadenas orgánicas basadas solo en C e H, un carácter “hidrófobo”; es decir que repele el agua. La cadena del fitilo sirve para anclar la molécula de clorofila en la estructura afipática de los complejos moleculares en que residen las clorofilas.



➤ NITRÓGENO TOTAL

El nitrógeno orgánico es debido a contaminación orgánica, casi siempre de origen residual. Este nitrógeno se transforma sucesivamente en nitrógeno amoniacal, nitroso y nítrico, en función del tiempo y de la capacidad de oxidación del medio. En aguas muy contaminadas la evolución puede bloquearse en el nitrito y en condiciones anaerobias, es decir, en ausencia de oxígeno, los nitratos pueden evolucionar en sentido contrario.

Nitratos → Nitritos → Amoniaco → Nitrógeno Gaseoso

Contaminación por nitrógeno

La contaminación por nitrógeno inorgánico es debida principalmente al lavado de suelos ricos en nitratos como consecuencia de prácticas agrícolas. Esta contaminación en forma de nitratos suele ser bastante estable y difícilmente reversible.

En las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses...) el nitrógeno puede encontrarse formando parte tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos.

La aplicación en exceso de fertilizantes inorgánicos (fósforo y nitrógeno) es una práctica normal, debido al desconocimiento del nivel de nutrientes en el suelo y a la idea de obtener un mejor cultivo. Dado que la velocidad que se aportan estas sustancias es mayor que la velocidad con la que se dregadan, se produce una contaminación del suelo, con el consiguiente riesgo de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas.



La forma amoniacal se absorbe fuertemente por el suelo salvo en los calcáreos; en cambio, los nitratos son muy móviles y se disuelven fácilmente por lavado. El problema se complica con la nitrificación permanente del nitrógeno amoniacal, es decir, con su paso a nitrato y nitrito en función del tiempo.

En los vertidos urbanos, el nitrógeno tiene principalmente por origen la orina, que está compuesta por 25 g/l de urea, 0,6 g/l de ácido úrico, 1,5 g/l de creatinina y 0,6 g/l de nitrógeno amoniacal. La mayor parte de estos compuestos dan muy rápidamente amoniaco por hidrólisis. En general, se admite que, en las aguas residuales urbanas, se eliminan 13 g de nitrógeno por habitante y día.

Los desechos industriales son también una fuente importante de nitrógeno sobre todo los procedentes de instalaciones agrícolas, alimentarias o industrias químicas. Así, resulta que según el mayor o menor grado de industrialización de la zona, la aportación de nitrógeno a las aguas debida a los vertidos domésticos industriales, agrícolas y ganaderos, será extremadamente variable.

Los principales problemas medioambientales asociados a la contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos son:

- Acidificación de ríos y lagos con baja o reducida alcalinidad.
- Eutrofización de las aguas dulces y marinas (con el problema adicional de las algas tóxicas).



- Toxicidad directa de los compuestos nitrogenados para los animales acuáticos.

Además, la contaminación por nitrógeno inorgánico podría inducir efectos perjudiciales sobre la salud humana.

En base a diferentes criterios de calidad del agua, consideramos que niveles máximos de nitrógeno inorgánico disuelto dentro del rango 0,5 – 1,0 mg NID/l (o mejor aún de nitrógeno total dentro del rango 0,5-1,0 mg NT/l) pueden ser adecuados para prevenir los procesos de acidificación y eutrofización en los ecosistemas acuáticos (al menos por nitrógeno) y, al mismo tiempo, proteger a los animales acuáticos de los efectos tóxicos de los compuestos nitrogenados NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- .

Este rango de concentraciones no sería aplicable a aquellos ecosistemas que, de manera natural, presentan niveles altos de nitrógeno. Se concluye indicando que los problemas comentados pueden agudizarse en aquellas regiones donde se esperan disminuciones de los recursos hídricos y aumentos de las temperaturas ambientales como consecuencia del cambio climático en curso.

➤ **NITRÓGENO AMONIACAL**

El amoníaco es uno de los componentes transitorios en el agua puesto que es parte del ciclo del nitrógeno y se ve influido por la actividad biológica. Es el producto natural de descomposición de los compuestos orgánicos nitrogenados.



En el agua puede aparecer en forma molecular o como ión amonio, dependiendo del pH.

Las aguas superficiales no deben contener normalmente amoniaco. En general, la presencia de amoniaco libre o ión amonio es considerado como una prueba química de contaminación reciente y peligrosa. Si el medio es aerobio, el nitrógeno amoniacal se transforma en nitritos.

El origen de la contaminación por nitrógeno amoniacal de las aguas se puede deber a:

- Aguas residuales industriales (fábricas de gas, hielo, etc.).
- Aguas de lluvia, tras un periodo de sequía, en zonas industriales.
- Aguas residuales agrícolas (excrementos de animales, basuras, fertilizantes).
- En ciertas aguas con hierro que pueden reducir los iones nitrato.
- Descomposición de productos nitrogenados orgánicos en el suelo.
- Putrefacción de plantas.

Algunos de los efectos producidos en las aguas por la contaminación de este compuesto son:

- Sabor desagradable.
- Dificulta la cloración.



- Altera el cobre de las conducciones por formación de complejos solubles.
- Da colores extraños al agua por formación de complejos.

El amoníaco, junto con los nitritos y nitratos, es el típico indicador de contaminación del agua. La presencia de amoníaco indica una degradación incompleta de la materia orgánica.

Las aguas superficiales bien aireadas generalmente contienen poco NH_3 (no más de 0,1 mg/l). Por el contrario, las aguas contaminadas por vertidos residuales domésticos exhiben concentraciones mucho más elevadas, de hasta 50 mg/l de NH_3 (Marín, 2003).

➤ NITRITOS

Los nitritos pueden encontrarse de forma natural en las aguas, aunque generalmente en pequeñas concentraciones. Proviene o de una oxidación incompleta del amoníaco o de una reducción de los nitratos bajo la influencia de una acción desnitrificante. Al igual que en el caso de los nitratos, es frecuente su uso como aditivo autorizado en la industria alimentaria.

La presencia de nitritos se ha puesto de manifiesto en las aguas de lluvia y en aquellas procedentes de la fundición de las nieves. Son también susceptibles de formarse bajo la acción de determinadas bacterias, a temperaturas elevadas, a partir del amoníaco que proviene de las cloraminas originadas durante la desinfección con compuestos clorados. En las estaciones de tratamiento de aguas puede usarse como inhibidor de la corrosión. Los



nitratos, nitritos y el amoníaco, entre otras sustancias, se consideran como indicadores indirectos de contaminación fecal. Un agua que contiene nitritos puede considerarse sospechosa desde el punto de vista sanitario. Sin embargo, para interpretar correctamente los resultados, será necesario tener en cuenta los contenidos de nitratos, de nitrógeno amoniacal, de materias orgánicas y el examen microbiológico.

Por otro lado, hay que señalar que las aguas que están en contacto con ciertos terrenos y conducciones pueden contener nitritos de forma natural, al igual que aquellas que son pobres en oxígeno al haber sido captadas en sondeos profundos.

Así pues, en aguas superficiales bien oxigenadas, la concentración de NO_2^- no suele superar los 0,1 mg/l; sin embargo, en ríos contaminados por aguas residuales urbanas y/o industriales pueden medirse niveles muy superiores al anterior.

Por otro lado, desde el punto de vista fisiológico, es importante citar que los NO_2^- , al igual que los NO_3^- , pueden ser tóxicos debido a su poder de transformar la hemoglobina de la sangre en metahemoglobina incapaz de fijar el oxígeno y realizar correctamente la respiración celular. Además los nitritos reaccionan dentro del organismo con aminas y amidas secundarias y terciarias, formando nitrosaminas de alto poder cancerígeno (Marín, 2003).

➤ NITRATOS

La presencia de NO_3^- en aguas procede de la disolución de rocas y minerales (muy frecuentemente), de la descomposición de materias vegetales y



animales, de efluentes industriales y del lixiviado de tierras de labor donde se utilizan abonos que los contienen (Marín, 2003).

Los nitratos (al igual que los fosfatos) son sustancias solubles en agua que las plantas necesitan para su desarrollo, pero si se encuentran en cantidad excesiva inducen el crecimiento desmesurado de algas y otros organismos provocando la eutrofización de las aguas. Cuando estas algas y otros vegetales mueren, al ser descompuestos por los microorganismos, se agota el oxígeno y se hace imposible la vida de otros seres vivos. El resultado es un agua maloliente e inutilizable.

En general, las aguas naturales de superficie no suelen contener más de unos 10 mg/l e incluso con frecuencia no pasan de 1,0 mg/l. Sin embargo, desde hace unos 20 años se ha comprobado un gran incremento del contenido en NO_3^- en muchas aguas, sobre todo subterráneas, relacionado con el uso ya antes comentado de fertilizantes nitrogenados.

Aunque en la presencia de aguas residuales la presencia de NO_3^- es mínima, sí puede ser elevada en aguas ya depuradas procedentes de estaciones depuradoras, convirtiendo al compuesto en factor limitante para el crecimiento en sistemas acuáticos si existe abundancia de fósforo, y promoviendo fenómenos indeseables de eutrofización de las aguas naturales.

Los nitratos también pueden estar implicados en la metahemoglobinemia y en la generación de nitrosaminas, así como en la aparición de diversos tipos de cánceres gástricos, según evidencias comprobadas (Marín, 2003).



➤ ORTOFOSFATOS

El ciclo del fósforo

El ciclo del fósforo, en particular en el sistema acuático, es de especial interés para los científicos e ingenieros ambientales. El fósforo, un elemento indispensable para el crecimiento, con mucha frecuencia se encuentra en cantidades limitadas en ríos y lagos, en tanto que el carbono y el nitrógeno están disponibles en mayor abundancia. Por consiguiente, el crecimiento excesivo de algas y plantas acuáticas en ríos y lagos en muchos casos se puede reducir o impedir limitando solo la provisión de fósforo. Por tanto el fósforo es un factor limitante.

El fósforo es un componente de los ácidos nucleicos, los fosfolípidos y también de numerosos compuestos fosforilados. Se ha observado que la proporción de fósforo respecto a otros elementos en los organismos tiende a ser considerablemente mayor que en fuentes externas como el suelo o el agua, lo cual indica que la provisión de fósforo es de importancia crítica para el crecimiento biológico en los lagos. Para su nutrición, las plantas y bacterias necesitan fósforo en forma de fosfatos (disuelto), generalmente como ortofosfato (PO_4^{3-}). Estos organismos lo asimilan de manera directa, y convierten en su protoplasma el PO_4^{3-} en forma orgánica (insoluble). La descomposición de estos organismos disuelve y libera (mineraliza) el fósforo para su nueva utilización. No obstante, en los lagos gran parte del fosfato es extraído del agua por el sedimento, y más tarde eliminado de la circulación estacional. En la Figura 15 se muestra un ciclo de fósforo simplificado (las

flechas continuas representan flujos importantes y las discontinuas indican movimientos de menos importancia)

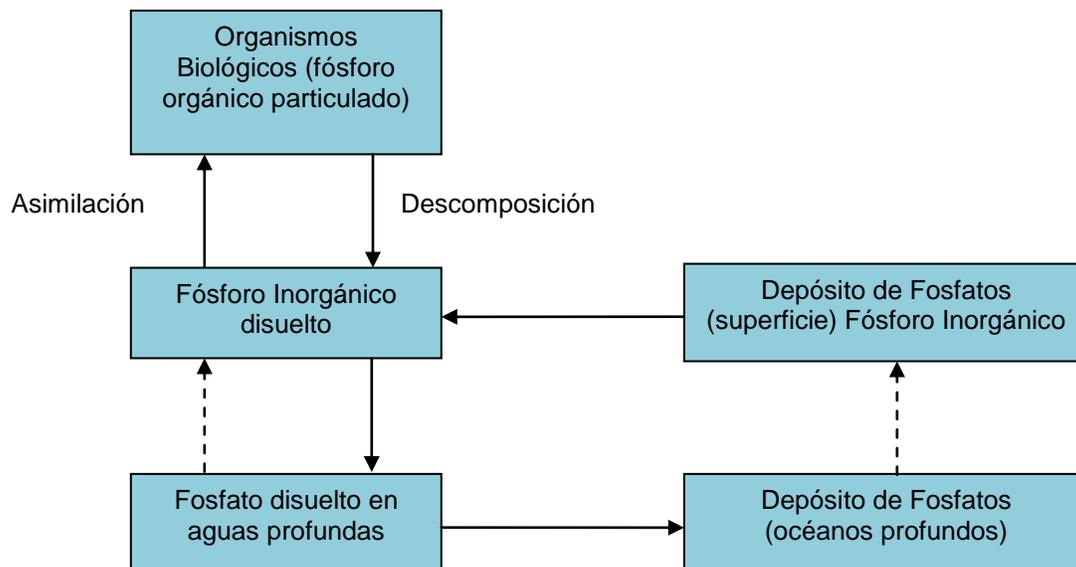


Figura 15. Ciclo del Fósforo

Tanto las células muertas como las vivas contienen fósforo orgánico particulado, y una parte del fósforo inorgánico disuelto en el agua procede de este material orgánico por excreción y descomposición. Rigler (1064) encontró que predominan los patrones de cambio del fósforo:

- El fósforo inorgánico es bajo durante gran parte del año, pero aumenta de diciembre a abril a causa de la limitada actividad geológica.
- El fósforo orgánico particulado no muestra patrones estacionales consistentes, aunque se produce un aumento pequeño en invierno.



El fitoplancton de las aguas lacustres asimila el fósforo inorgánico de manera muy activa en primavera, por lo cual se produce un rápido descenso en la concentración de fósforo disuelto (Henry et al. 1999).

Origen del fósforo presente en las aguas

El fósforo está presente en los suelos y rocas como fosfato de calcio $[Ca_3(PO_4)_2]$ y como hidroxiapatita $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$. Puesto que la roca fosfórica es solo ligeramente soluble, por lixiviación se disuelven cantidades muy pequeñas, lo cual originan contenidos en P total en aguas naturales no contaminadas del orden de 0,1999 mg/l a 1,0 mg/l (Marín, 2003).

La aportación de fósforo por actividades humanas puede ser mayor que la de fuentes naturales. Las aguas residuales domésticas contienen fósforo de las heces y de los detergentes comerciales, en los cuales se utilizan fosfatos (como agentes humectantes), aunque en gran medida, esta última contribución se ha reducido en muchos lugares a causa de la legislación. El vertido de las aguas agrícolas que han recibido fertilizantes (que normalmente contienen nitrógeno, fósforo y potasio) pueden ser otra fuente importante. Por consiguiente, el fósforo soluble puede alcanzar concentraciones altas en ciertas aguas contaminadas. Este fósforo, fácilmente disponible, en muchos casos da origen al crecimiento de organismos perjudiciales, como las algas filamentosas que causan problemas de sabor y olor al agua y obstruyen los filtros de las plantas de tratamiento.

Las lluvias también contribuyen con una cantidad importante del fósforo total presente en las aguas superficiales. Holtan et al. (1988) encontró que la



concentración de P en aguas de lluvia varía en el tiempo y en el espacio, reportando concentraciones más altas en zonas industriales y agrícolas durante la estación del verano.

➤ **CARBONO ORGÁNICO TOTAL**

Carbono Orgánico Total (COT) o TOC por su nombre en inglés (Total Organic Carbon) es la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico y se usa frecuentemente como un indicador no específico de calidad del agua. Se mide por la cantidad de dióxido de carbono que se genera al oxidar la materia orgánica en condiciones especiales (mg C/l).

Un análisis típico del COT mide tanto el carbono total (CT) presente como el carbono inorgánico total (CIT). Restando el Carbono inorgánico total del Carbono total obtenemos el Carbono orgánico total.

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT}$$

Otra variante común de los análisis de COT implica eliminar la fracción de carbono inorgánico en primer lugar y luego medir el Carbono restante que será el COT.

Cerca del 75% de los sólidos en suspensión y del 40% de los sólidos filtrables de un agua residual de concentración media son de naturaleza orgánica. Son sólidos que provienen de los reinos animal y vegetal, así como de las actividades humanas relacionadas con la síntesis de compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos están formados normalmente por combinaciones de carbono, hidrógeno y oxígeno, con la presencia, en determinados casos,



de nitrógeno. También pueden estar presentes otros elementos como azufre, fósforo o hierro. Los principales grupos de sustancias orgánicas presentes en el agua residual son las proteínas (40-60%), hidratos de carbono (25-50%) y grasas y aceites (10%).

Para poder evaluar el daño que pueden llegar a producir las aguas residuales, se emplean diversas técnicas. Para aguas negras, que tienen una composición más o menos constante, se emplea la cantidad de carbono presente en las mismas, ya sea directamente, midiendo el carbono orgánico total (COT) o indirectamente, midiendo la capacidad reductora del carbono existente en dichas aguas. Estas últimas son la Demanda Química de Oxígeno (DQO), y la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO). Así, con estas técnicas podemos determinar la cantidad de materia orgánica degradable que está en el agua contaminada. La medida del COT está menos sujeta a interferencias que la medida de la DQO, más particularmente en presencia de materia nitrogenada (Orozco et al., 2003)



5. MATERIALES Y MÉTODOS

A la hora de realizar un estudio dónde intervienen métodos de análisis es necesario desempeñar con cuidado todo el proceso que esto conlleva, desde la preparación del material y la toma de muestras hasta la realización de los ensayos y el posterior análisis y discusión de los resultados obtenidos.

Es por ello, por lo que en este capítulo se resume el modo de proceder en referencia a lo anteriormente mencionado.

5.1. TOMA Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS

La toma de muestras en aguas es una operación delicada, que debe llevarse a cabo con extremo cuidado ya que condiciona los resultados analíticos y su posterior interpretación (Rodier, 1981).

El objetivo principal de esta operación es obtener una porción de material, cuyo volumen sea lo suficientemente pequeño como para que pueda ser transportado y manipulado con facilidad, sin que por ello, deje de representar al material del que procede. Por ello, éstas deben ser tratadas de forma que no se produzcan alteraciones significativas en su composición, antes de que se realicen los análisis correspondientes (Krajca, 1989).

La toma y preservación de las muestras se han realizado de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 5667-3:2003 y con recomendaciones recogidas en el "Standard Methods for the Examination of Wastewater".

5.1.1. Envases de toma de muestra

El tipo de envase a utilizar en la toma de muestras, es de vital importancia. En general, los recipientes son de plástico o vidrio, y según los parámetros que se determinen, puede resultar preferible uno u otro material. Asimismo, dichos envases requieren de un tratamiento previo de limpieza y desinfección en función de los parámetros a analizar y en cualquier caso, los recipientes utilizados deben asegurar la estabilidad de la muestra y su protección ante cualquier tipo de contaminación (Krajca, 1989).

Así, para el caso que nos concierne, se han utilizado tres frascos de vidrio color topacio por cada punto de toma de muestra, de los cuales uno ha sido preservado con 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado.

5.1.2. Procedimiento y toma de muestras

Las muestras se han tomado en cuatro puntos a lo largo del río Loukkos a una profundidad de un metro. En la siguiente Tabla, se indican las coordenadas de los puntos de muestreo.

Tabla 6. Coordenadas de los cuatro puntos de muestreo

Punto de muestreo	L1	L2	L3	L4
Coordenadas	34°56'45.72"N 5°51'5.76"O	35°0'53.52"N 5°57'24.84"O	35°0'58.38"N 5°57'22.09"O	35°9'14.28"N 6°5'21.14"O

Las fechas de muestreo han sido las siguientes:

- Muestreo 1: Las muestras fueron tomadas el día 18 de Mayo del 2010.

- Muestreo 2: Las muestras del río se tomaron el día 14 de Diciembre del 2010.

Como puede observarse, los muestreos fueron realizados en diferentes épocas del año, intentando que las condiciones ambientales fueran lo más dispares posibles. Las primeras fueron tomadas en un periodo de altas temperaturas y sin lluvia, por el contrario el segundo muestreo se realizó en un periodo de lluvias en la zona de Larache, con el fin de desarrollar un análisis comparativo de resultados para las diferentes épocas del año.



Figura 16. El punto L3 del primer muestreo



Figura 17. El punto L4 del segundo muestreo

Las Figuras 18 y 19 muestran respectivamente la localización de la región de Loukkos y la localización de los puntos donde se ha realizado la toma de muestras.

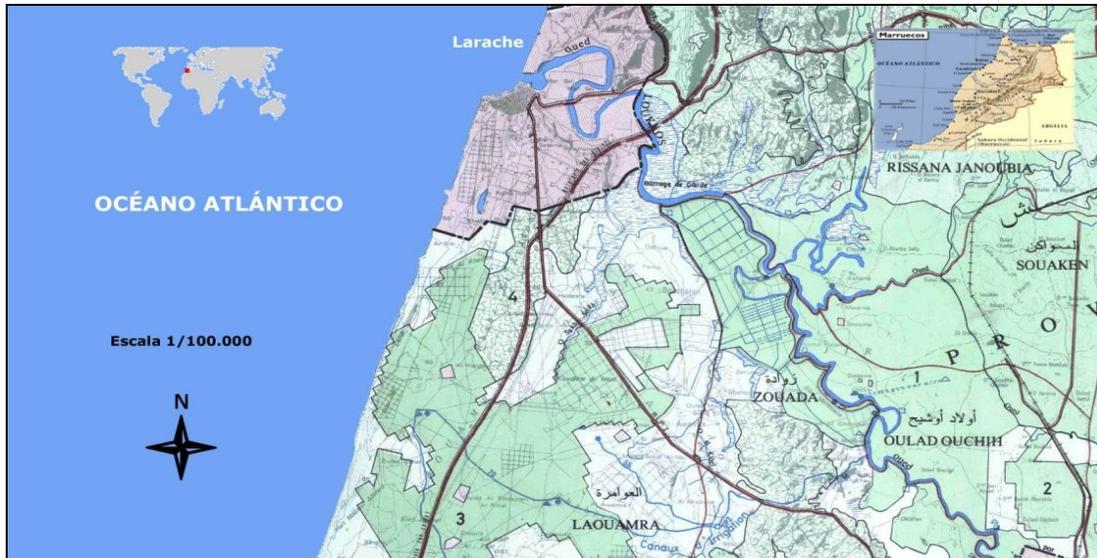


Figura 18. Localización geográfica de la región de Loukkos

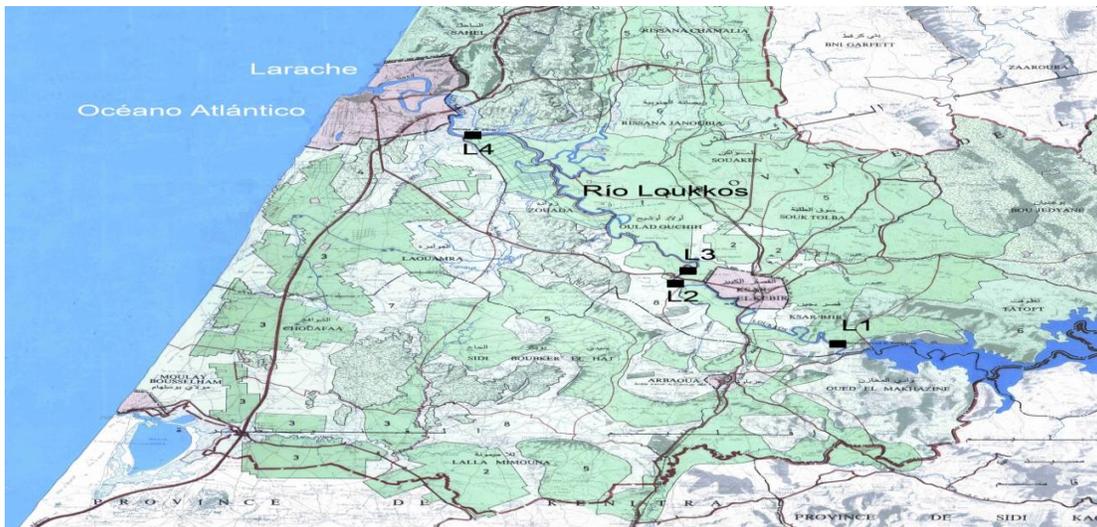


Figura 19. Localización de los puntos de muestras

	Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)
	Materiales y métodos

5.1.3. Conservación de muestras

Frecuentemente no es posible realizar los análisis de manera inmediata; en estos casos, la muestra se debe mantener a la menor temperatura posible sin que llegue a congelarse y en la oscuridad para minimizar la volatilización o biodegradación de sus componentes. Los conservantes químicos deben utilizarse una vez que se haya demostrado que no interfieren en la determinación analítica posterior. En caso de que se utilicen, se añaden al recipiente antes de la muestra en cuestión, con objeto que el volumen completo de la misma entre en contacto con el conservante en el momento de la toma (ISO 5667-3:2003).

Actuando conforme a la norma UNE-EN ISO 5667-3:2003, las muestras han sido trasladadas al laboratorio en neveras y se han mantenido en frío para una mejor conservación de éstas. No obstante, ciertos parámetros deben ser determinados dentro de las 24 horas siguientes de la toma de muestras, por lo que se ha tenido que actuar en consecuencia.

En la Tabla 7 se enumeran, entre otros, los métodos de conservación, los envases recomendados y el tiempo máximo aconsejado hasta el análisis, en base a los parámetros a determinar según la norma UNE-EN ISO 5667-3:2003.



Tabla 7. Técnicas para la conservación de muestras (I)

Parámetros	Tipo de recipiente	Vol. y técnica de llenado	Técnica de conservación	Tiempo máximo de conservación recomendado antes del análisis	Observaciones
Carbono Orgánico Total (COT)	P o V	100 ml	Acidificar a pH entre 1 y 2 con H_2SO_4 , refrigerar entre $1^{\circ}C$ y $5^{\circ}C$	7 días	Es adecuado acidificar a pH entre 1 y 2 con H_3PO_4 . Si pueden estar presentes compuestos orgánicos volátiles no es adecuado acidificar. Analizar en las primeras 8 h
Conductividad	P o VB	100 ml ;Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Refrigerar entre $1^{\circ}C$ y $5^{\circ}C$	24 h	Es preferible realizar el análisis "in situ"
Fósforo total	V o VB o P	250 ml	Acidificar a pH entre 1 y 2 con H_2SO_4	1 mes	
Nitrato	P o V	250	Refrigerar entre $1^{\circ}C$ y $5^{\circ}C$	24 h	
Nitrato	P o V	200	Refrigerar entre $1^{\circ}C$ y $5^{\circ}C$	24 h	Es preferible realizar el análisis "in situ"



Tabla 7. Técnicas para la conservación de muestras (II)

Parámetros	Tipo de recipiente	Vol. y técnica de llenado	Técnica de conservación	Tiempo máximo de conservación recomendado antes del análisis	Observaciones
Nitrógeno Total	P o V	500	Acidificar a pH entre 1 y 2 con H ₂ SO ₄	1 mes	
Oxígeno	P o V	300 Es conveniente llenar completamente el recipiente		4 días	Fijar el oxígeno "in situ" y mantener la muestra en oscuridad. También puede utilizarse el método electroquímico "in situ"
pH	P o V	100 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Refrigerar entre 1°C y 5°C	6 h	Es conveniente realizar el ensayo cuanto antes y preferiblemente "in situ" de inmediato tras el muestreo
Turbidez	P o V	100	Refrigerar entre 1°C y 5°C. Mantener las en oscuridad	24 h	Es conveniente realizar determinaciones de campo

P: Plástico (por ejemplo: PTFE, PVC, PET)

V: Vidrio

VB: Vidrio borosilicatado



5.1.4. Sonda multiparamétrica

Resulta sumamente complicado conseguir la estabilidad completa de todos los componentes de la muestra; en el mejor de los casos las técnicas de conservación retrasan los cambios químicos y biológicos que se producen tras la toma de la muestra (Hellman, 1987).

Este hecho ha creado la necesidad de determinar ciertos parámetros del agua “in situ” por lo que se ha empleado una sonda multiparamétrica para la determinación de parámetros como la temperatura, la turbidez, la clorofila o el oxígeno disuelto.

5.2. METODOS DE ANÁLISIS

Para la determinación de los parámetros de interés se han llevado a cabo diversos métodos de análisis diferentes entre sí. Es por ello, por lo que se dedica este apartado a su descripción de forma resumida.

En la Tabla 8 se describen los métodos empleados en el análisis de aguas. Las determinaciones se realizaron sobre muestra total, salvo carbono orgánico total que se analizó sobre muestra decantada y ortofosfatos, amonio, nitratos y nitritos que se realizaron sobre muestra filtrada.



Tabla 8. Los métodos empleados en el análisis de aguas.

PARÁMETRO	MÉTODO DE ANÁLISIS
Oxígeno disuelto	Electroquímico con electrodo de membrana, (UNE-EN 25814:1994).
pH	Potenciometría directa, (SM 4500-H+ B).
Conductividad	Conductimetría directa (SM 2510 B).
Temperatura	Termometría de resistencia, con medidor digital equipado con sonda de platino (SM 2550 B).
Salinidad	Método de la conductividad eléctrica (SM 2520 B)
Turbidez	Método nefelométrico (SM 2130 B)
Clorofila	Determinación por fluorescencia molecular (PEE)
C.O.T.	Analizador automático con detector de infrarrojos, (UNE-EN 1484:1998).
Nitratos	Espectrofotometría de absorción molecular con salicilato sódico (PEE)
Nitritos	Espectrofotometría de absorción molecular (UNE-EN 2677:1994)
Nitrógeno amoniacal	Espectrometría de absorción molecular con azul de indofenol (SM 4500-NH3 H).
Nitrógeno total*	Analizador por pirólisis oxidativa con detección por quimioluminiscencia.
Ortofosfatos	Espectrofotometría de absorción molecular con molibdato amónico, (UNE-EN-ISO 6878:2005, capítulo 4).
Sólidos en suspensión	Filtración con filtros Whatman GFC, secado a 105°C y pesada, (UNE-EN 872:2006).
Pesticidas	Extracción en fase sólida y cromatografía de gases y espectrometría de masas (PEE)

*. El nitrógeno total se corresponde con la suma del nitrógeno orgánico, el amoniacal, nitratos y nitritos.

SM = Standard Methods APHA-AWWA-WEF (Ed. 21).

PEE= Procedimiento Específico de Ensayo desarrollado en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

5.2.1. Parámetros determinados “in situ “

Como se indicó en el apartado anterior se ha empleado la sonda multiparamétrica “YSI 6-Series” (Figura 20) para aquellos parámetros que deben medirse “in situ”. En este apartado se describe el fundamento empleado para cada uno de los parámetros determinados mediante este equipo según el manual del mismo.



Figura 20. Sonda Multiparamétrica YSI 6-Serie

➤ Temperatura

La sonda utiliza un termistor de óxido metálico sintetizado que predice las variaciones de temperatura a partir de los cambios de resistencia. El algoritmo para la conversión de resistencia a temperatura se basa en el software de la sonda, de modo que la lectura de la temperatura (en grados Celsius, Kelvin o Fahrenheit) se proporciona de forma automática.



➤ **Conductividad**

Para la determinación de la conductancia, la sonda utiliza una celda con cuatro electrodos de níquel puro. Dos de los electrodos transmiten la corriente, mientras que los otros dos se utilizan para medir la caída de tensión. Posteriormente, la caída de tensión medida se convierte a un valor de conductancia (mili-Siemens) y para convertir éste a mS/cm, la conductancia es multiplicada por la constante celular (cm^{-1}) de la célula de conductividad de la sonda. Este método ha sido desarrollado siguiendo la recomendación “56-1981 de la Organization International De Metrologie Legale (OILM)”s

➤ **Salinidad**

La salinidad se determina automáticamente a partir de la conductancia y la temperatura leídas por la sonda de acuerdo a los algoritmos que se encuentran en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1989”

➤ **Turbidez**

La turbidez es la medida del contenido de sólidos en suspensión en el agua y por lo general se determina a partir la medida de la luz que es dispersada por las partículas presentes en la muestra. Los sistemas que miden la turbidez en campo normalmente usan como fuente de luz un LED de infrarrojo y como detector, un fotodiodo de alta sensibilidad.

El sistema de turbidez del que dispone la sonda se ajusta a las recomendaciones de la ISO 7027:1999, usando una fuente de luz con una longitud de onda entre 830 y 890 nm y un ángulo de 90 grados entre la radiación emitida y la detectada.



Finalmente, la salida del sensor de turbidez es procesada por el software de la sonda para proporcionar las medidas en unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

➤ **Oxígeno disuelto**

La sonda utiliza una tecnología patentada para la medición del oxígeno disuelto (OD). El uso de esta tecnología ofrece ventajas importantes para el control del OD, sin comprometer significativamente la precisión del muestreo. Los detectores electroquímicos estándar son fuertemente dependientes del flujo y por tanto requieren de agitación externa del medio que se evalúa. Este inconveniente es resuelto por la tecnología de “Rapid Pulse” de oxígeno disuelto asociada a la sonda, ya que no requiere de agitación para obtener lecturas precisas. Además, debido a la naturaleza de esta tecnología, algunos de los efectos de la suciedad del sensor se reducen al mínimo.

El sistema “Rapid Pulse” utiliza un sensor tipo Clark que es similar a otras membranas de sondas para la detección de oxígeno disuelto en estado estacionario. El sistema mide la corriente asociada a la reducción del oxígeno que se difunde a través de una membrana de teflón que es proporcional a la presión parcial del oxígeno en la solución que se evalúa.

➤ **Clorofila**

En general, la cantidad de clorofila en una muestra de agua se utiliza como una medida de la concentración de fitoplancton en suspensión, cuya magnitud puede afectar significativamente la calidad general del agua.

YSI ha desarrollado el sensor ISY 6025 para la determinación de clorofila “in situ” con monitoreo continuo. Se basa en un método alternativo al recomendado



por el Apartado 10200 H del Standard Method, que supera alguno de sus inconvenientes aunque puede conllevar una pérdida de precisión. En este procedimiento la clorofila se determina sin alterar las células y su uso permite la obtención de una gran cantidad de datos en un muestreo “in situ” o en aplicaciones de monitoreo continuo

Una de las características de la clorofila es que es fluorescente, por lo que al irradiar luz con una longitud de onda determinada, ésta emite luz con una longitud de onda mayor. Los fluorómetros se basan en esta característica de la clorofila, por lo que le inducen fluorescencia al emitir un rayo de longitud de onda adecuada y midiendo posteriormente la longitud de onda emitida como resultado de su fluorescencia.

La sonda dispone de un sistema parecido a los fluorómetros empleados en otras sondas de este tipo, pero mucho más pequeño. La salida del sensor se procesa de forma automática a través del software de la sonda para proporcionar una lectura en unidades de fluorescencia radiactiva (RFU) o mg/l de clorofila

Son todo tipo de sustancias en suspensión de tipo orgánico e inorgánico en las aguas residuales. Pueden ser sólidos flotantes.

➤ pH

La sonda emplea un electrodo de pH para determinar la concentración de iones H^+ , el cual consta de un electrodo de vidrio, como electrodo indicador, y un electrodo de referencia de $Ag/AgCl$. El electrodo de vidrio contiene una solución tampón donde se encuentra sumergido un alambre de plata, que a su vez se conecta a través de un cable externo a un Terminal del dispositivo para la medida del potencial. Los protones a ambos lados del cristal interactúan de



forma selectiva con el vidrio, creando un gradiente potenciométrico a través de la membrana de vidrio. Puesto que la concentración de protones en la solución interna es invariable, la diferencia de potencial será proporcional al pH del medio.

➤ **Sólidos en suspensión**

Los sólidos en suspensión es la fracción de los sólidos totales que quedan retenidos en el filtro.

- La muestra se agitará fuertemente hasta lograr su homogeneización.
- Coger un filtro de análisis de sólidos y colocarlo en un crisol de porcelana.
- El conjunto se introducirá en una estufa a 105°C durante dos horas. Una vez pasadas las dos horas se sacará el filtro con el crisol de porcelana y se enfriará en el desecador.
- El filtro con el crisol una vez enfriado se pesará hasta conseguir un peso constante.
- Seguidamente se filtra un volumen conocido (V) de la misma, utilizando para ello un equipo de filtración, constituido por un matraz de recepción del líquido filtrado, un porta filtros para colocar el filtro y un embudo de filtración donde se adicionará la muestra. El equipo de filtración se conectará a una bomba de vacío. El filtro utilizado para este análisis se caracteriza por presentar dos superficies bien diferenciadas, una más rugosa que será la que se colocará encima del porta filtro.
- Una vez filtrada la muestra se recogerá el filtro y se colocará en el crisol de porcelana.
- El filtro utilizado anteriormente será secado a 105°C durante 1 hora.



- Posteriormente se deja enfriar en el desecador y se pesa, hasta conseguir peso constante. Si el depósito sobre el filtro es inferior a 2,5 mg/l se filtrará un volumen mayor.
- El contenido en sólidos en suspensión se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Sólidos en suspensión (mg/l)} = (\text{Pd}-\text{Pa})/\text{V}$$

Donde:

Pd: peso del filtro-vidrio después de evaporar el agua, en mg.

Pa: peso del filtro-vidrio antes de añadir la muestra, en mg.

V: volumen de muestra utilizado, en litros.

5.2.2. Determinación de Ortofosfato. Método espectrofotométrico con molibdato amónico.

➤ Fundamento

La reacción de los iones ortofosfatos con una solución ácida que contiene iones molibdato y antimonio, da lugar a la formación de un complejo antimonil-fosfomolibdato que, al reducirse con ácido ascórbico, produce un complejo de molibdeno con un color azul intenso, adecuado para mediciones fotométricas (UNE-EN ISO 6878:2005).

➤ Procedimiento operatorio

Toma y conservación de la muestra

La muestra ha sido tomada en un recipiente de vidrio de color topacio, posteriormente filtrada y refrigerada en un recipiente de polietileno hasta la realización del análisis.



Determinación

Se toman 40 ml. de muestra o su dilución y se añaden 1 ml. de ácido ascórbico y 1 ml. de solución de tiosulfato, se mezclan bien y a continuación, se añaden 2 ml. de solución de molibdato ácido II

Por último, se deja reposar 10 minutos, pero no más de 30, y se procede a la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro, según las instrucciones del mismo, a una longitud de onda de 880 nm.

5.2.3. Determinación de Carbono Orgánico Total

La determinación del Carbono Orgánico Total se ha llevado a cabo conforme al procedimiento del Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental “PEE-Q-004”, basado, a su vez, en la norma UNE-EN 1484:1998.

➤ Fundamento

Según Skoog et al. (2000), la muestra de agua se inyecta en una cámara de reacción, a 680°C, rellena con un catalizador oxidante. El agua se vaporiza y el carbono (orgánico e inorgánico) se oxida a CO₂. Este CO₂ se transporta, en corriente de aire, y se mide en un analizador de infrarrojos no dispersivo.

Dado que con el procedimiento anteriormente descrito se determina carbono total (CT), se debe medir también el carbono inorgánico (CI), para obtener el carbono orgánico total (COT) por diferencia.

El CI se mide inyectando la muestra en la misma cámara de reacción, la cual contiene ácido fosfórico. Bajo condiciones ácidas todo el CI se convierte en CO₂, que se mide en el analizador de infrarrojos. En estas condiciones el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el CI (Figura 21).

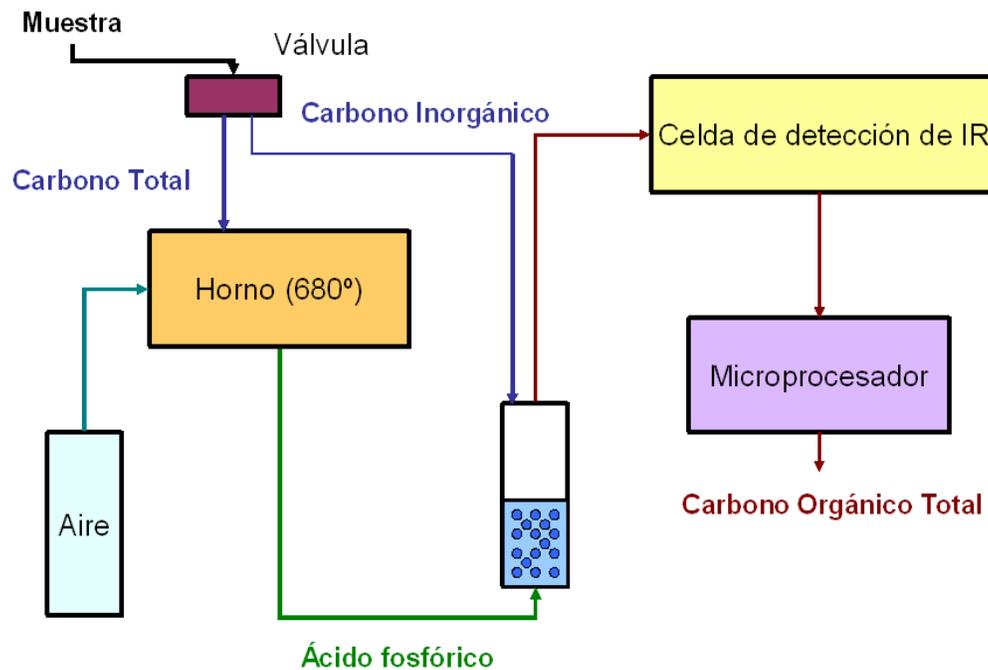


Figura 21. Determinación Carbono Orgánico Total

➤ Procedimiento operativo

Toma y conservación de la muestra

Dado que únicamente se ha determinado el Carbono Orgánico Total, la muestra se ha tomado en un frasco de color topacio al que se añadió 2 ml. de H_2SO_4 concentrado ($pH < 2$) para su conservación.

Determinación

La concentración de COT se ha determinado a partir de las instrucciones del fabricante del equipo TOC-5000 (Figura 22).



Figura 22. Analizador de carbono orgánico total (Shimadzu Corporation TOC-5000)

5.2.4. Determinación de Nitrito. Método de espectrofotometría de absorción molecular

➤ Fundamento

El nitrito presente en el volumen de muestra reacciona con el reactivo, 4-aminobenceno sulfonamida en presencia de ácido ortofosfórico, a pH 1.9, para formar una sal de diazonio que produce un compuesto coloreado con dihidrocloruro de N-(1-naftil)-1,2-diaminoetano susceptible de una determinación colorimétrica (espectrofotometría de absorción molecular) (UNE-EN 6777:1994).

	Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)
	Materiales y métodos

➤ **Procedimiento operatorio**

Toma y conservación de la muestra

Las muestras han sido tomadas en recipientes de vidrio de color topacio y filtradas (con un filtro de fibra de vidrio) al llegar al laboratorio de análisis. A la hora de la realización del ensayo se ha tenido en cuenta que el volumen máximo a emplear por cada muestra no debe superar los 40 ml.

Determinación

Se añaden hasta 40 ml. de muestra, o diluciones de la misma, en un matraz aforado de 50 ml, a continuación se añade 1 ml. de reactivo de color, se agita y se enrasa.

Tras esperar 20 minutos para permitir el desarrollo completo de color, se efectúa la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro, según instrucciones del mismo, a 540 nm (PEE-Q-017)

5.2.5. Determinación de Nitrato. Método del salicilato sódico

Para el desarrollo de este análisis se ha tenido en cuenta el procedimiento de laboratorio “PEE-Q-016”.

➤ **Fundamento**

En presencia de salicilato sódico, los nitratos dan el paranitro salicilato sódico de color amarillo, susceptible de una determinación colorimétrica.

	Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)
	Materiales y métodos

➤ **Procedimiento operatorio**

Toma y conservación de la muestra

Las muestras han sido tomadas en recipientes de vidrio de color topacio, se han filtrado antes de la realización del ensayo y han sido conservadas en frío en recipientes de polietileno.

Determinación

Previamente al comienzo del análisis es necesario que todo el material a emplear haya sido tratado con H_2SO_4 .

Se introducen 10 ml. de muestra, o dilución de la misma, en una cápsula de evaporación, se añade 1 ml de salicilato sódico y se evapora a sequedad en una estufa.

El residuo que se obtiene se trata con 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y, tras esperar 10 minutos, se añaden 15 ml de agua y 15 ml. de la solución de hidróxido sódico y de tartrato doble de sodio y potasio.

Tras desarrollar un color amarillo, la solución obtenida se transfiere a un matraz aforado de 50 ml. y se enrasa.

Finalmente, en el espectrofotómetro se mide la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 420 nm.

5.2.6. Determinación de Nitrógeno amoniacal. Método del azul indofenol

➤ **Fundamento**

En un medio alcalino y en presencia de nitroprusiato, que actúa como catalizador, los iones amonio tratados por una solución de hipoclorito sódico y

	Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)
	Materiales y métodos

de fenol, dan azul de indofenol susceptible de una determinación colorimétrica. (Rodier, 1981)

➤ **Procedimiento operatorio**

Toma y conservación de la muestra

Las muestras se han tomado en recipientes de vidrio de color topacio. Una vez en el laboratorio han sido filtradas y se han mantenido refrigeradas en recipientes de polietileno hasta la su análisis.

Determinación

Según el procedimiento “PEE-Q-008” del Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, el proceso a seguir para la determinación de nitrógeno amoniacal es el que sigue:

Se introducen 50 ml. de muestra, o dilución de la misma, en un matraz aforado de 100 ml. y se añade la cantidad de agua necesaria hasta llegar a los 50 ml, posteriormente se añaden 2 ml. de solución de fenol, otros 2 ml. de solución de nitroprusiato y por último 5 ml. de solución oxidante.

Se dejan reposar, tanto las muestras como el blanco, durante una hora a temperatura ambiente. A continuación, se efectúan las lecturas de absorbancia a 640 nm. frente al blanco en el Espectrofotómetro de UV-Visible PERKIN-ELMER. Lambda 2 (Figura 23).



Figura 23. Espectrofotómetro UV-Visible (PERKIN-ELMER. Lambda 2)

5.2.7. Determinación de los pesticidas

Para el análisis de estos parámetros se ha seleccionado la técnica de cromatografía gaseosa acoplada con espectrómetro de masas, que actúa como detector. Como técnica de pretratamiento de las muestras se ha seleccionado la denominada Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) seguido de una desorción térmica.

Este método de pretratamiento de las muestras permite el análisis simultáneo de un amplio grupo de microcontaminantes en aguas con niveles de detección inferiores a 20 ng/l. Otra ventaja de este método es que la preparación de las muestras no necesita solventes para la extracción ni el enriquecimiento de los compuestos orgánicos en las matrices acuosas empleadas en la extracción.



En el método seleccionado se realiza la extracción de los analitos en agua con una barra magnética (stir bar) recubierta de un polímero llamado polidimetilsiloxano (PDMS) que se conoce comercialmente con el nombre de Twister™. El Twister™ se introduce en la muestra de agua y se tiene durante unas horas con agitación magnética para favorecer la difusión de los analitos al polímero. Después de este periodo de extracción, los analitos se separan del Twister en una unidad de desorción térmica, denominada TDU, que se conecta al inyector del cromatógrafo de gases.

➤ **Materiales y reactivos**

Los materiales usados para la preparación, tanto de los patrones con los que se calculan las rectas de calibración, como para el análisis de las muestras en sí, son:

- Matracas Erlenmeyer de 100 ml. de clase A con tapón de vidrio.
- Pipetas graduadas de 2, 5, 10, 20, 25 y 50 ml. de clase A.
- Matracas aforados de 100, 250 y 1000 ml. de clase A.
- ClNa suministrado por la empresa Merck.
- Probetas graduadas de 100 ml. de clase A.
- Agitador magnético multiposición con velocidad regulable (Gerstel multistirrer).
- Twisters de 20 mm. x 0,5 mm. para llevar a cabo la extracción de los analitos de las muestras.
- Equipo de producción de agua ultrapura Millipore-Q System.
- Soluciones concentradas estándar suministradas por la empresa Dr. Ehrenstorfer de concentración 10 ppm.

Esto en cuanto a lo que se refiere al material de laboratorio, además de este, se cuenta con un equipo cromatográfico que consta de las siguientes partes:

- Unidad de desorción térmica TDU (Thermal Desorption Unit) de la marca comercial Gerstel.
- Inyector de Twisters MPS-2 de Gerstel.
- Inyector CIS-4 de Gerstel.
- Cromatógrafo de gases Agilent 6890 (Agilent Technologies) conectado a un espectrómetro de masas Agilent 5973 Inert. (Agilent Technologies).
- Columna cromatográfica (HP-5MS) de longitud de 30 m, diámetro interno de 0.25 mm y una capa estacionaria de 0.25 μm , de composición 5% de fenil y 95% de popolidimestilsiloxano.



Figura 24. Equipo cromatográfico.



➤ Preparación de las muestras

Antes de comenzar a usar el material, éste deberá ser tratado siguiendo un sencillo esquema. Primeramente se sumerge todo el material en mezcla crómica y se mantiene sumergido durante unas horas. La composición de dicha mezcla es de 500 ml. de agua destilada, 500 ml. de ácido sulfúrico y un 10% p/p de dicromato potásico. La misión de esta mezcla crómica es eliminar todos los restos posibles de materia orgánica. Acto seguido se enjuaga abundantemente con agua ultrapura hasta eliminar todos los restos de mezcla crómica. Una vez enjuagado, se deja secar y se trata con metanol, cuya misión es también la de eliminar los restos de materia orgánica que hayan podido quedar, ya que en la columna cromatográfica no puede entrar materia orgánica ya que desvirtuaría los análisis. Cuando el material esté seco de metanol, se guardará de tal forma que quede lo más resguardado de la intemperie ya que podría contaminarse por restos de sustancias que hayan quedado en el aire.

Una vez limpio el material, ya se puede proceder a la preparación de las muestras. Primeramente se han preparado soluciones estándar de los siguientes pesticidas: alacloro, atracina, clorofenvinfos, cloropirifos, α -endosulfan, α -HCH, β -HCH, δ -HCH, o,p'-DDT, p,p'-DDT, aldrina, dieldrina y endrina. Las concentraciones a las que se prepararon las soluciones estándar fueron 10, 20, 50 y 100 ng/l. Para evitar en lo posible errores en la preparación de dichas soluciones estándar, ya que las concentraciones son muy bajas, se siguió el esquema de disoluciones que aparece en la Figura 25 que a partir del segundo nivel (0,2 ppm en metanol), ya están todas las sustancias

mezcladas en un mismo matraz, y a partir de ese nivel se irá haciendo las disoluciones tal y como se muestra en dicha Figura.

Como puede observarse se ha querido, en lo posible, usar volúmenes grandes para minimizar los posibles errores en el uso de pipetas y en el enrase de los matraces. Las disoluciones muy bajas (ppt) se realizan con agua ultrapura. Cada solución estándar se mide dos veces para obtener la recta de calibración del equipo.

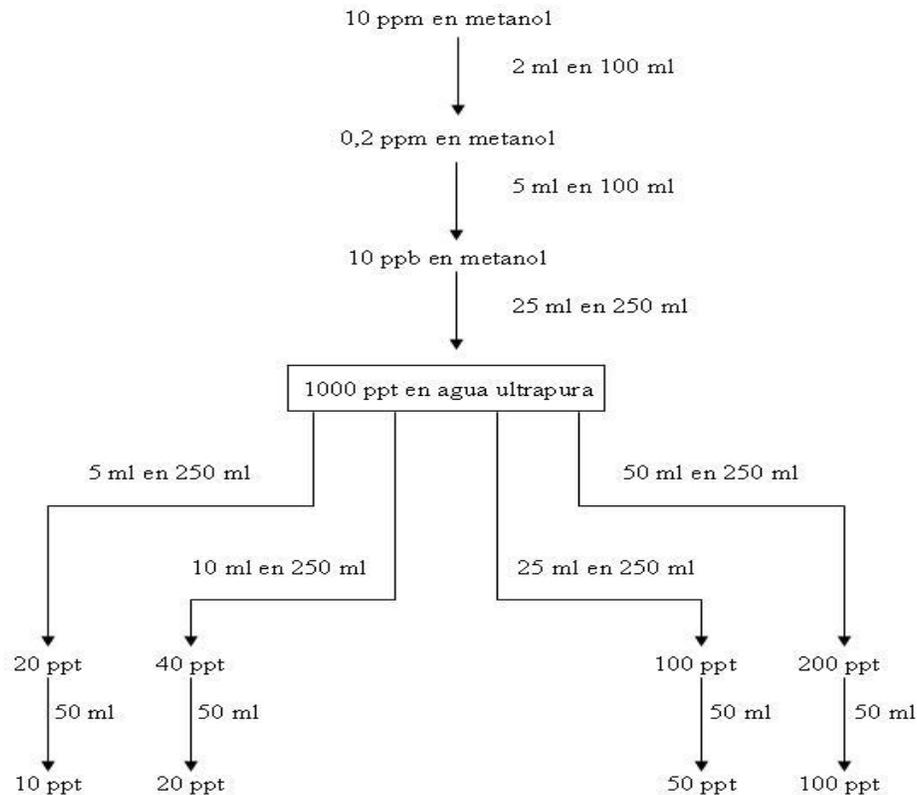


Figura 25. Esquema de disoluciones para la preparación de patrones.



Una vez preparadas las soluciones estándar, el proceso de preparación de las muestras a analizar será más fácil, basta con añadir 100 ml. de la muestra en un matraz Erlenmeyer con 20 gr. de cloruro sódico.

➤ **Método de análisis**

En este apartado se describe el método utilizado para la extracción y el análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y pesticidas. Las condiciones óptimas para el análisis, es decir, tiempo de agitación, temperaturas de desorción, rampa de temperaturas en el horno...etc.; se obtuvieron de las recomendaciones de Agilent, Gerstel y de las investigaciones llevadas a cabo por el laboratorio Labaqua S.A. de Alicante (León et al. 2003). El método de análisis se divide en tres pasos:

Extracción y concentración de las muestras

Se introducen 100 ml. de muestra o solución estándar en los matraces Erlenmeyer y se añaden 20 gr. de cloruro sódico (ClNa) con el fin de incrementar la fuerza iónica de la solución con el objeto de favorecer la extracción de los compuestos más polares (Arthur et al. 1992). Una vez disuelto el cloruro sódico, se introduce el Twister en el Erlenmeyer, se tapa y se agita en el agitador magnético durante 14 horas a 800 r.p.m.

Tras estas 14 horas se retira el Twister del matraz con ayuda de una varilla recoge imanes y unas pinzas. Se lava el Twister con agua ultrapura y se seca con papel tisú. Se introduce el Twister en el tubo de cristal y se coloca en la posición (numérica) deseada del sistema inyector MPS-2.



Desorción e inyección de muestras

La desorción de los compuestos orgánicos adsorbidos por el Twister se lleva a cabo en dos etapas, primero en el TDU y después en el CIS-4. La introducción en el TDU se realiza mediante el inyector MPS-2. El sistema de inyección consta de un brazo automático encargado de manejar los tubos de cristal que contienen los Twister. En una primera fase el brazo automático lleva el tubo de cristal al TDU. En esta unidad se lleva a cabo una primera desorción. Se aumenta la temperatura desde los 40 °C iniciales hasta los 280 °C a una velocidad de 60 °C/min manteniéndose la temperatura final durante 6 minutos. Este incremento de temperatura provoca la desorción de los compuestos orgánicos adheridos al Twister que son arrastrados por una corriente de helio elevada hasta la unidad CIS-4. El TDU trabaja en modo splitless, es decir, inyección sin división. Este método consiste en inyectar, en el bloque de inyección, un volumen relativamente grande de disolución diluida (1-5 µl), donde se evapora y se dirige hacia el CIS-4. En este punto se utiliza el llamado “efecto del disolvente”, que consiste en mantener el CIS-4 a una temperatura inicial de 10-30 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente, de forma que este condensa a la entrada del CIS-4, preconcentrándose la muestra (Estefani, 2004).

El CIS-4 consiste en un tubo de cristal (liner) relleno de un material en el que se condensan y adsorben los compuestos orgánicos desorbidos del Twister en el TDU. Este material puede ser lana de vidrio, un polímero como “Tenax” o una parte de lana de vidrio y otra de Tenax. El material de relleno usado en el CIS-4 en el presente proyecto es una mezcla de lana de vidrio y tenax. Durante el proceso de desorción de los compuestos orgánicos en el TDU, el



CIS-4 permanece a 30 °C enfriado por un sistema Peltier lo que le permite retener los compuestos desorbidos que le llegan transportados por el helio.

Una vez terminado el ciclo de trabajo del TDU, el brazo automático del inyector MPS-2 retira el tubo de vidrio que contiene el Twister y sella la unidad TDU con otro tubo vacío (sin Twister). A continuación comienza el ciclo de calentamiento en la unidad CIS-4 que se calienta hasta 300 °C con una rampa de 10 °C/s. y se mantiene 7 minutos a esa temperatura final. Este calentamiento provoca la segunda desorción de los compuestos orgánicos, que son arrastrados por una pequeña corriente de helio y son introducidos en la columna cromatográfica. El CIS-4 trabaja en modo *split*, ya que es la técnica más adecuada para introducir la muestra en una columna capilar. Se inyecta una cantidad relativamente grande de muestra (0,1-1 µl), la cual se vaporiza y se mezcla con el gas portador, en este caso helio. Dicha corriente se divide en dos partes muy desiguales, la más grande va a desecho y la menor pasa por la columna (Estefani, 2004). El tiempo de trabajo o “runtime” del TDU y del CIS-4 es de 53 minutos en total.

Separación cromatográfica y detección

Cuando el CIS-4 ha terminado su programa de temperatura los analitos pasan a la columna donde las condiciones de temperatura están optimizadas para obtener la separación de los compuestos orgánicos. La separación se produce debido a las interacciones físico-químicas de los analitos con el material de la columna y se favorece con unas rampas de temperatura. La columna se mantiene a 70 °C durante 2 minutos, después una primera rampa con una velocidad de 25 °C/min. hasta 150 °C, a continuación se desarrolla una

segunda rampa a 3 °C/min hasta 200 °C y nuevamente una tercera rampa de 8 °C/min hasta 260 °C; esta temperatura se mantiene durante 21 minutos (León et al. 2003).

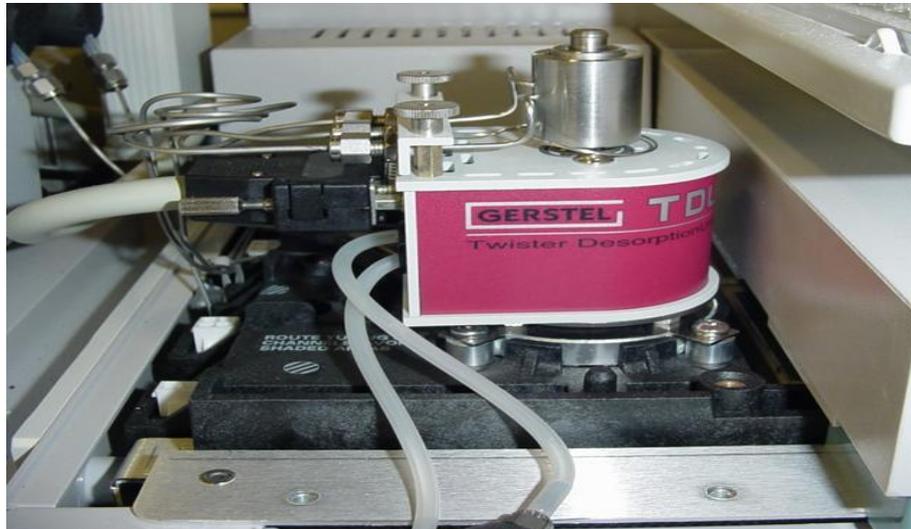


Figura 26. Thermal Desorption Unit (TDU)

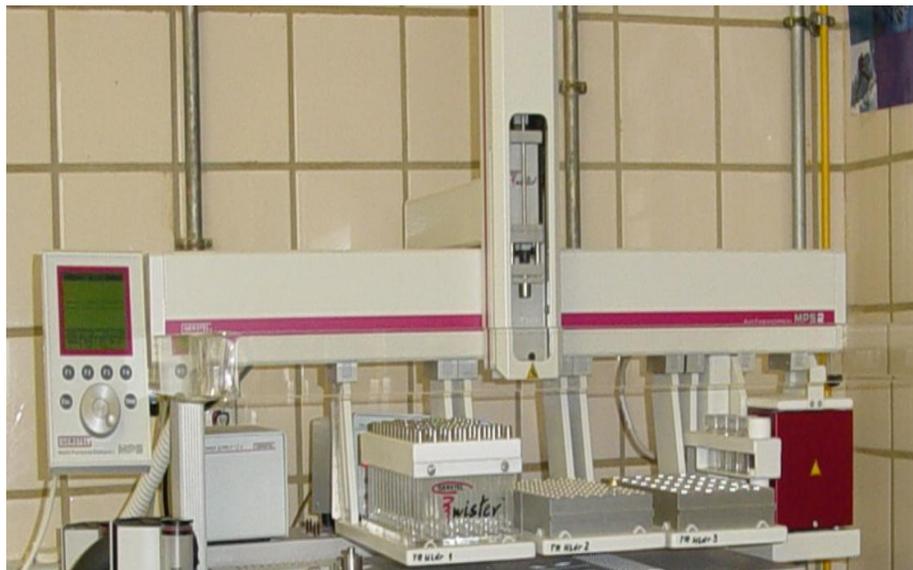


Figura 27. Sistema inyector MPS-2.

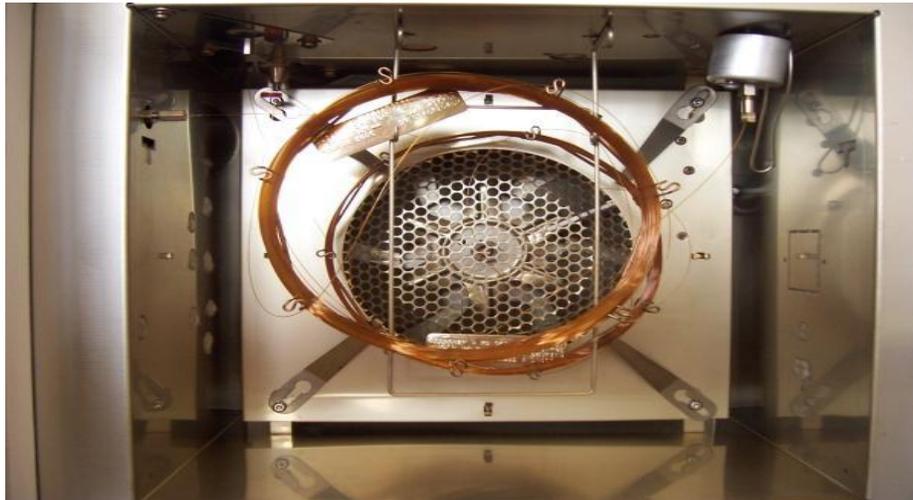


Figura 28. Columnas cromatográficas.

La detección se llevo a cabo usando un espectrómetro de masas con ionización por impacto de electrones en el modo de trabajo SCAN y SIM. Ambos métodos, trabajan en modo solvent vent. En dicho modo, la inyección permanece en modo split mientras dura la operación de venteo, pasando a modo splitless después del venteo (Estefani, 2004). El método SCAN se uso para cualificar, es decir, detectar si hay o no una sustancia determinada. El rango usado de m/z (relación masa/carga) fue de 40 a 400. Una vez hecha una réplica con el método SCAN se mide una segunda réplica con el método SIM para cuantificar la cantidad exacta de componente que tiene cada muestra. El método SIM es exactamente igual que el SCAN salvo que se han hecho grupos en función del tiempo de retención de las sustancias y de los iones característicos de las mismas. En la siguiente Tabla se muestra los grupos que se han implementado en el método SIM.

Tabla 9. Iones analizados por el método SIM (I)

GRUPO	INTERVALO DE INTEGRACIÓN (min)	T _{ion}	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
1	4 – 5.47	129	128	127	-	-	-
2	5.47 – 7.45	225	227	190	-	-	-
3	7.45 – 9.56	250	252	248	-	-	-
4	9.56 – 10.93	135	107	206	-	-	-
5	10.93 – 11.88	306	264	307	-	-	-
6	11.88 – 12.20	181	219	183	-	-	-
7	12.20 – 12.63	284	286	288	-	-	-
8	12.63 – 13.05	201	186	44	-	-	-
9	13.05 – 13.78	181	183	200	202	215	219
10	13.78 – 14.32	178	76	139	-	-	-
11	14.32 – 14.84	181	219	183	-	-	-
12	14.84 – 16.50	107	220	108	-	-	-
13	16.50 – 17.66	160	188	45	-	-	-
14	17.66 – 18.85	263	66	265	-	-	-
15	18.85 – 19.65	197	199	314	-	-	-
16	19.65 – 20.40	193	195	263	-	-	-

Tabla 9. Iones analizados por el método SIM (II)

GRUPO	INTERVALO DE INTEGRACIÓN (min)	Tlon	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
17	20.40 – 21.23	202	203	201	-	-	-
18	21.23 – 22.07	267	323	269	-	-	-
19	22.07 – 23.23	241	195	239	-	-	-
20	23.23 – 24.25	79	263	277	-	-	-
21	24.25 – 25.23	317	263	315	-	-	-
22	25.23 – 29.86	235	237	165	-	-	-

Como puede verse en la Tabla anterior, en cada intervalo de integración solo se analizarán los iones que vienen en la Tabla y no el espectro completo (desde 40 a 400), como se hace en el método SCAN. En todos los grupos se analizan 3 iones, ya que en cada uno de ellos solo hay una sustancia. Como casos particulares, hay que reseñar que en el grupo 9 (atracina, α -HCH y lindano) se analizan 6 iones, esto es debido a que los tiempos de retención de dichas sustancias están muy juntos y además tienen muchos de sus iones característicos en común. Los otros tres casos particulares son el del grupo 22 (o,p'-DDT y p,p'-DDT)

La librería RTLpest es una librería especial que solo incluye pesticidas. Su peculiaridad es que está diseñada para trabajar con RTL para facilitar la identificación de los pesticidas. La librería Nist es más general e incluye la práctica totalidad de compuestos orgánicos conocidos. En ambas librerías se incluyen los espectros de los compuestos orgánicos, este espectro se



compara con el espectro reconstruido de nuestra muestra de tal forma que se obtiene un dato que es el cualificador. Cuanto más alto es este cualificador mayor es la seguridad en la identificación (valores mayores del 90% son recomendables).

El software del equipo muestra otros parámetros aparte del cualificador, que también sirven al analista para saber el grado de concordancia entre el espectro de su muestra y el espectro de referencia de la librería.

Una vez identificado el pico cromatográfico, únicamente se tendrá que cuantificar la muestra analizada por el método SIM, con lo que se obtiene la respuesta de la sustancia y mediante las rectas de calibración se obtiene la concentración de la misma, que tiene la muestra y con la certeza que efectivamente es la sustancia que el software dice que es. La identificación de los picos cromatográficos y las concentraciones depende de la habilidad del analista que esté operando el software. En el software de Agilent hay que fijar algunos parámetros que afectan al inyector y al flujo a través de la columna. Los más importantes son el modo de trabajo, la presión de trabajo en cabeza y el flujo total. La presión de trabajo es un parámetro muy importante ya que según su valor los tiempos de retención de los compuestos varían. Por ejemplo si un compuesto sale a un tiempo de retención con una presión, si se aumenta esa presión de cabeza el compuesto es arrastrado más rápidamente y saldrá en un tiempo de retención menor.

Como el tiempo de retención es el dato crucial para el análisis cualitativo, es importante fijar la presión correctamente. El equipo utilizado, permite una forma de trabajo (RTL) que calibra la presión en cabeza de forma que el



tiempo de retención de los compuestos orgánicos se ajuste al teórico que aparece en la librería RTLpest.

RTL son las iniciales de “Retention Time Locking”, literalmente cierre del tiempo de retención. El objetivo es ajustar la presión en cabeza para conseguir los tiempos de retención deseados. Con el método RTL cualquier cromatógrafo de Agilent que trabaje en las mismas condiciones y con la misma columna puede usar las librerías RTL. Este ajuste se consigue fijando las condiciones de un compuesto del que se conozca exactamente su tiempo de retención. Se puede utilizar el alacloro con un tiempo de retención de 17,03 minutos. El software de Agilent fija la presión en cabeza para que el tiempo de retención de ese compuesto sea de 17,03 minutos, de esta forma el resto de los compuestos se liga a éste. Si se usa el método RTL conviene ajustar y calibrar la presión en cabeza antes de cada tanda de muestras a analizar usando la herramienta RT-Lock del software de Agilent (Estefani, 2004).



6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se aborda la exposición de los resultados obtenidos en este trabajo para el río Loukkos. Se realizará un estudio teniendo en cuenta la legislación aplicable, un análisis comparativo de los dos muestreos, así como un estudio de la correlación existente entre los diferentes parámetros.

6.1. CALIDAD DE LAS AGUAS

En este apartado se clasifica la calidad de las aguas que presenta el río estudiado conforme a la legislación vigente en Marruecos y los parámetros medidos. Los resultados se han interpretados según el Decreto N ° 2-97-787 de 6 Shawal 1418 (4 de Febrero de 1998) sobre las normas de calidad del agua y el inventario del grado de contaminación del agua (Ver apartado 2.6), también se estudiará de manera individual los dos muestreos para una interpretación más detallada.

6.1.2. Resultados y discusión del primer muestreo

Parámetros físico-químicos

El primer muestreo se realizó en Mayo, en la Tabla 10 se pueden observar los resultados obtenidos.

Tabla 10. Resultados analíticos de los parámetros físico-químicos (muestreo I)

Parámetros	L1	L2	L3	L4
pH	7.86	7.68	7.84	8.17
Conduct. ($\mu\text{S/cm}$) 25°C	372	450	445	697
Salinidad (‰)	0.2	0.2	0.2	0.2
Clorofila a (mg/m^3)	1.5	1.6	0.7	3.0
Turbidez (NTU)	20	92	100	27
Temperatura (°C)	16.5	19.9	20.1	26.7
Oxígeno (mg/l)	8.7	8.1	8.4	8.6
Oxígeno (%)	89	89	92	108
Sólidos en suspensión (mg/l)	13	42	40	21

Del estudio de los citados resultados, se deducen las siguientes conclusiones:

- El pH muestra un valor medio de 7.8 en el río. Ese valor es admisible ya que no sobrepasa el valor establecido por la legislación marroquí para aguas superficiales ya que está entre 7.5 y 8.5.
- La salinidad en los 4 puntos se mantiene constante en 0.2‰.; según la normativa de la calidad del agua en Marruecos el valor obtenido es más bajo del que está establecido por la legislación y por lo tanto la calidad de agua es excelente.
- Apenas se aprecia diferencia en los niveles de clorofila en los puntos 1 y 2. Posteriormente podemos observar una gran oscilación en los dos últimos puntos de muestreo; siendo bajo en L3 y alto en L4 alcanzando

un valor de 3 mg/m^3 . En L1 y L2 Según los valores establecidos por Marruecos, la calidad del agua es excelente ya que es inferior a 20 mg/m^3 , sin embargo en L3 y L4 los valores obtenidos son superiores a 20 mg/m^3 (Entre 20 y 30 mg/m^3) y por lo tanto se puede decir que la calidad del agua es buena.

- La turbidez en el primer y último punto presentan valores similares. Esta equivalencia no se mantiene al ser comparada con los valores de L2 y L3 los cuales casi quintuplican las medidas de L1 y L4, la legislación no se cumple en este caso ya que el valor obtenido es superior a 5 NTU . Los sólidos en suspensión adoptan el mismo comportamiento. Podemos observar como los valores más altos se presentan en L2 y L3 y los más bajos en L1 y L4; como los resultados obtenidos son inferiores a 50 mg/l entonces podemos decir que la calidad del agua es excelente en los 4 puntos.
- La legislación marroquí exige que La temperatura debe mantenerse por debajo de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, requisito que se cumple en L1 y L2, y por lo tanto la calidad de agua en dichos puntos es excelente sin embargo en L2 y L3 superior a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y por lo tanto la calidad de agua es buena.

➤ **Nutrientes**

En la Tabla 11 se indican los valores obtenidos en el análisis del contenido en nutrientes.

Tabla 11. Resultados analíticos de los nutrientes (muestreo I)

Parámetros	L1	L2	L3	L4
Ortofosfatos (mgP/L)	0.006	0.047	0.041	0.016
Amonio (mgN/L)	Nd ¹	0.29	0.31	Nd ¹
Nitratos (mgN/L)	0.65	0.74	0.76	0.59
Nitritos (mgN/L)	0.002	0.042	0.045	0.075
Nitrógeno Total (ngN/L)	0.71	0.99	1.1	0.65
C.O.T (mg/L)	2.1	1.9	2.2	2.8

1.- Nd: no detectado. El límite de detección en el análisis de amonio es 0.01 mgN/L.

Del estudio de los citados valores, se deducen las siguientes conclusiones:

- Los ortofosfatos presentan un valor relativamente alto en los puntos L2 y L3 en comparación con L1 y L4. la legislación se cumple en los cuatro puntos estudiados ya que no supera el valor de 0.2 mg/l por lo que la calidad del agua se puede considerar excelente.
- La concentración del amonio es inferior al límite de detección en L1 y L4, sin embargo en L2 y L3 es detectable y presenta un valor de 0.3 mgN/l. Según los resultados, la calidad del agua en estos puntos es buena porque se encuentra en un intervalo de 0.1 y 0.3 mg/l ya que para tener una calidad excelente debe de tener una concentración inferior a 0.1 mg/l.
- Los valores de nitratos son relativamente altos en los cuatro puntos de muestreo (aunque el menor valor se presenta en L4 que tiene 0.59



mgN/L) dichos puntos tienen una calidad de agua excelente de acuerdo con la legislación marroquí ya que no superan los 10 mg/l.

- Los nitritos existen en poca cantidad en el L1 con 0.002 mgN/L pero se aumentan considerablemente en el resto de los puntos de muestro hasta un 0.075 mgN/L en L4. Como las concentraciones obtenidas en los cuatro puntos de muestreo son inferiores a 0.1mg/l podemos concluir que el agua tiene una mayor calidad.
- El nitrógeno total en general, según los resultados, tiene un valor alto en los cuatro puntos de muestreo aunque en L3 alcanza su concentración máxima de 1.1 mgN/l.
- La mayor concentración de C.O.T se presenta en L4 que tiene un valor de 2.8 mg/l.

Pesticidas

Es de señalar que los métodos empleados en este trabajo de investigación para el análisis de los pesticidas objeto de este estudio, permiten alcanzar unos límites de detección y cuantificación notablemente inferiores a los valores legislados en la Unión Europea y en Marruecos (concentración máxima permisible para pesticidas individuales en aguas potables de 0.1 µg/L y de 0.5 µg/L para la suma de los pesticidas). Estos límites se muestran en la Tabla 12:

Tabla 12. Límites de detección y cuantificación de los pesticidas, en µg/L

Pesticida	Límites de detección	Límites de cuantificación
Alacloro	0.005	0.015
Aldrín	0.005	0.015
Atrazina	0.01	0.03
Clorfenvifos	0.005	0.015
Clorpirifos	0.01	0.03
2,4-DDT	0.02	0.05
4,4-DDT	0.02	0.05
Dieldrín	0.005	0.015
α-Endosulfán	0.01	0.03
Endrina	0.005	0.015
α-HCH	0.005	0.015
β-HCH	0.005	0.015
δ- HCH	0.005	0.015
-γ-HCH (lindano)	0.007	0.02

En la Tabla 13 se muestran los valores obtenidos tras el análisis de los 15 pesticidas estudiados en el río Loukkos.

Tabla 13. Resultados analíticos de los pesticidas, en µg/L (muestreo I)

Pesticida	L1	L2	L3	L4
Alacloro	Nd	Nd	Nd	Nd
Aldrín	Nd	Nd	Nd	Nd
Atrazina	Nd	Nd	Nd	Nd
Clorfenvifos	Nd	Nd	Nd	Nd
Clorpirifos	Nd	Nd	Nd	Nd
2,4-DDT	Nd	Nd	Nd	Nd
4,4-DDT	Nd	Nd	Nd	Nd
Dieldrín	Nd	Nd	Nd	Nd
α-Endosulfán	Nd	Nd	Nd	Nd
Endrina	Nd	0.3	0.2	0.1
α-HCH	Nd	Nd	Nd	Nd
β-HCH	Nd	Nd	Nd	Nd
δ- HCH	Nd	Nd	Nd	Nd
γ-HCH (lindano)	Nd	Nd	Nd	Nd

Nd: No se detecta (inferior al límite de detección)

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que:

- La endrina presenta niveles de concentración en las muestras superiores a los límites de cuantificación. Los mayores niveles de contaminación en las aguas de Loukkos se presentan en las muestras

tomadas en los puntos L2 y L3, ya que presentan respectivamente unas concentraciones de 0.3 $\mu\text{g/l}$ y 0.2 $\mu\text{g/l}$ y por lo tanto superan el máximo valor de 0.1 $\mu\text{g/L}$ fijados en las legislaciones de Marruecos y de la Unión Europea para aguas potables, lo que indica que la calidad del agua en esos dos puntos es mala. En relación a este pesticida, la existencia de endrina es debido a su uso en el cultivo de arroz y de caña de azúcar en terrenos próximos a los puntos de muestreo. La endrina puede ser retenida en los sedimentos del río y también puede ser acumulada en tejidos de seres vivos que habitan este río.

- Los pesticidas que no superan en ningún caso el límite de detección son: alacloro, Aldrín, Atrazina, Clorfenvífos, Clorpirifos, 2,4-DDT, 4,4-DDT, Dieldrín, α -Endosulfán, α -HCH, β -HCH, δ -HCH y γ -HCH (lindano).

6.1.2. Resultados y discusión del segundo muestreo

En este apartado se estudian los resultados obtenidos en el segundo muestreo realizado en diciembre:

Parámetros fisicoquímicos

La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos tras el análisis de los parámetros físico-químicos en los cuatro puntos del segundo muestreo:

Tabla 14. Resultados analíticos de los parámetros físico-químicos (Muestreo II)

Parámetro	L1	L2	L3	L4
pH	7.9	7.9	7.9	7.9
Conduct. ($\mu\text{S/cm}$)	440	460	460	490
Salinidad (‰)	0.21	0.22	0.22	0.24
Clorofila a (mg/m^3)	<1	<1	<1	<1
Turbidez (NTU)	57	81	84	97
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	15.8	15.5	15.6	16.2
Oxígeno (mg/l)	9.6	8.0	8.0	8.8
Oxígeno disuelto (%)	97	81	81	98
Sólidos en suspensión (mg/l)	32	81	81	92

Del estudio de los citados resultados, se deducen las siguientes conclusiones:

- El pH se mantiene constante con un valor de 7.9 en los cuatro puntos de muestreo. La estabilidad del pH se debe a los equilibrios químicos de los constituyentes principales disueltos (básicamente al equilibrio de las especies del dióxido de carbono). El valor obtenido se encuentra entre 6.5 y 8.5 por lo cual la calidad del agua se puede considerar excelente.

- La salinidad también se mantiene estable aunque se observa un leve incremento en L4. La legislación se cumple en los cuatro puntos de muestreo estudiados ya que en ningún caso superó el 1 ‰.
- La conductividad a lo largo del río aumenta progresivamente pasando de L1 a L4. En cada punto de muestreo se cumple la legislación y no supera en ningún caso los 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- La clorofila en los 4 puntos del muestreo presenta una concentración inferior a 1 mg/m^3 . Se puede concluir que la calidad del agua en relación a este parámetro es excelente ya que no supera el valor de 2.5 mg/m^3 .
- Los sólidos en suspensión presentan un incremento considerable. Al descender por el río, elevando su nivel en L2 manteniéndose constante en L3 para posteriormente volver a aumentar en L4 alcanzando un valor de 92 mg/l . De la misma manera actúa la turbidez y alcanza un máximo de 97 mg/l en L4.
- La turbidez en ningún punto de muestreo cumple con la legislación por que los valores obtenidos son superiores a 5 NTU. En el caso de los sólidos en suspensión y según la legislación establecida por Marruecos, el agua en L1 es excelente porque es inferior a 50 mg/l sin embargo en los tres otros puntos de muestreo se considera el agua como buena ya que los valores están entre 50 y 100 mg/l .
- Referente a la temperatura, ésta deber ser inferior a 20 °C; requisito que se cumple en los 4 puntos de muestreo; en L1, L2 y L3 es

prácticamente constante, con un pequeño aumento en el punto 4 hasta 16.2 °C.

- El oxígeno disuelto en L1 tiene un valor relativamente alto. En L2 manifiesta una disminución y se mantiene estable en L3 en 8 mg/l y finalmente en el último punto aumenta hasta un valor de 8.8 mg/l. Todos los valores obtenidos superan el límite de 7 mg/l, lo que indica que la calidad del agua es excelente. Esto también lo corrobora la tasa de saturación en todos los puntos que presentan valores superiores a 40%.

Nutrientes

La Tabla 15 muestra los resultados obtenidos tras el análisis de los nutrientes en el río Loukkos.

Tabla 15. Resultados del análisis de los nutrientes en el agua (Muestreo II)

Parámetro	L1	L2	L3	L4
Ortofosfatos (mgP/L)	0.02	0.02	0.02	0.02
Amonio (mgN/L)	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Nitratos (mgN/L)	0.52	0.58	0.45	0.48
Nitritos (mgN/L)	0.008	0.009	0.007	0.011
Nitrógeno Total (mgN/L)	0.54	0.58	0.47	0.49
C.O.T (mg/L)	4.8	2.4	7.9	2.4



Del estudio de dichos resultados se deducen las siguientes conclusiones:

- Los ortofosfatos presentan la misma concentración en los cuatro puntos de muestreo, la cual se puede considerar baja y por lo tanto no presenta ningún riesgo de contaminación para el río; al igual que el amonio ya que se mantiene inferior a 0.04 mg/l a lo largo del río. La legislación se cumple en los cuatro puntos estudiados ya que las concentraciones de los ortofosfatos y del amonio son inferiores a los límites que son respectivamente 1 mgP/l y 0.1 mgN/l.
- Las concentraciones de nitratos en L1 y L2 son más elevadas que las de L3 y L4. En general la calidad del agua es excelente ya que no sobrepasa el límite de 10 mg/l; a diferencia del nitrógeno total que presenta concentraciones en L1 y L2 más altas que en L3 y L4. La legislación se cumple en ambos parámetros en los cuatro puntos estudiados ya que son valores que son inferiores a 1 mg/l para los nitratos y 10 mgN/l para el nitrógeno total, y por lo tanto el agua se clasifica como excelente.
- La legislación exige que la concentración de nitritos en el agua para una mayor calidad, debe de ser inferior a 0.1 mg/l, requisito que se cumple en los cuatro puntos aunque presentan un valor que, en general, aumenta levemente de L1 pasando a L4 pero en muy pocas concentraciones.
- El Carbono orgánico total alcanza su mayor concentración de 7.9 mg/l en L3 y su menor valor en L2 y L4 de 2.4 mg/l.

Pesticidas

En el segundo muestreo (Ver Tabla 16), se puede observar claramente que ningún pesticida supero el límite de detección en los cuatro puntos de muestreo, esto es debido a la época del año que se caracteriza por fuertes lluvias y por lo tanto provoca una dilución importante.

Tabla 16. Análisis de los pesticidas estudiados en el agua (Muestreo II)

Pesticida	L1	L2	L3	L4
Alacloro	Nd	Nd	Nd	Nd
Aldrín	Nd	Nd	Nd	Nd
Atrazina	Nd	Nd	Nd	Nd
Clorfenvifos	Nd	Nd	Nd	Nd
Clorpirifos	Nd	Nd	Nd	Nd
2,4-DDT	Nd	Nd	Nd	Nd
4,4-DDT	Nd	Nd	Nd	Nd
Dieldrín	Nd	Nd	Nd	Nd
α-Endosulfán	Nd	Nd	Nd	Nd
Endrín	Nd	Nd	Nd	Nd
α-HCH	Nd	Nd	Nd	Nd
β-HCH	Nd	Nd	Nd	Nd
δ- HCH	Nd	Nd	Nd	Nd
γ-HCH (lindano)	Nd	Nd	Nd	Nd

Nd: No se detecta (inferior al límite de detección)

6.2. ESTUDIO COMPARATIVO

El objetivo de este apartado es determinar si los parámetros estudiados se ven afectados por la época en la que se realiza la toma de muestras, para ello se ha calculado los valores medios de ambos muestreos (Tabla 17). A continuación se exponen las conclusiones más importantes del estudio comparativo realizado.

Tabla 17. Los valores medios de los dos muestreos

Parámetros	VM1	VM2
pH	7.9	7.9
Conduct. (mS/cm) 25°C	491	462
Salinidad (‰)	0.20	0.22
Turbidez (NTU)	59.8	79.8
Temperatura (°C)	20.8	15.8
Oxígeno (%)	94.5	89.3
Sólidos en susp (mg/l)	29	71
Ortofosfatos (mgP/L)	0.03	0.02
Nitratos (mgN/L)	0.68	0.50
Nitritos (mgN/L)	0.008	0.009
Nitrógeno Total (mgN/L)	0.86	0.52
C.O.T (mg/L)	2.3	4.4

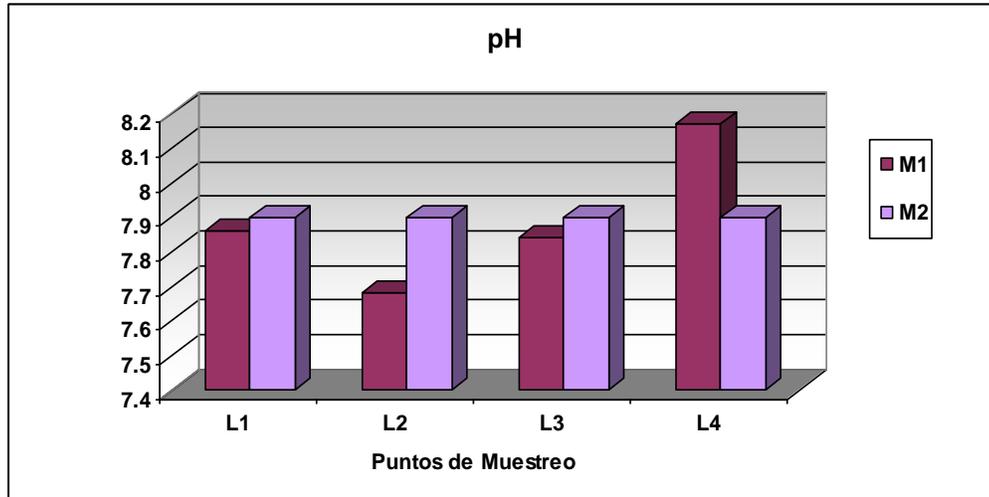


Figura 29. Comparación de los valores obtenidos del pH en ambos muestreos

- Se observa que los valores del pH (Figura 29) se mantienen prácticamente constantes en el segundo muestreo, mientras que en el primero existe un descenso en el punto L2 y una subida en L4.
- Respecto a la conductividad (Figura 30) en L2 y L3 en los dos muestreos son muy similares pero, en el primer muestreo, la conductividad en L1 es considerablemente baja respecto al valor obtenido en el segundo y en L4 pasa lo contrario y obtenemos el valor más alto en el primer muestreo.

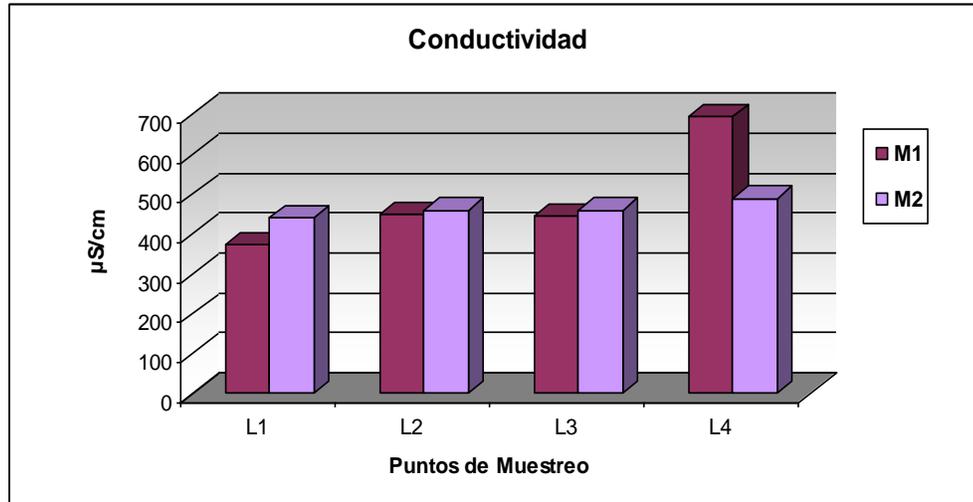


Figura 30. Comparación de los valores obtenidos de la conductividad en ambos muestreos

Referente a la comparación de los valores obtenidos de la temperatura y del oxígeno disuelto en ambos muestreos, podemos destacar según las Figuras 31, 32 y la Tabla 17 que:

- En general, las temperaturas del agua en el primer muestreo son más elevadas que las del segundo muestreo. Las diferencias son más importantes en el punto L4, con una temperatura de 15.5 °C en Diciembre y de 26.7 °C en Mayo, lo que indica que este parámetro se ve muy afectado por la época del año.

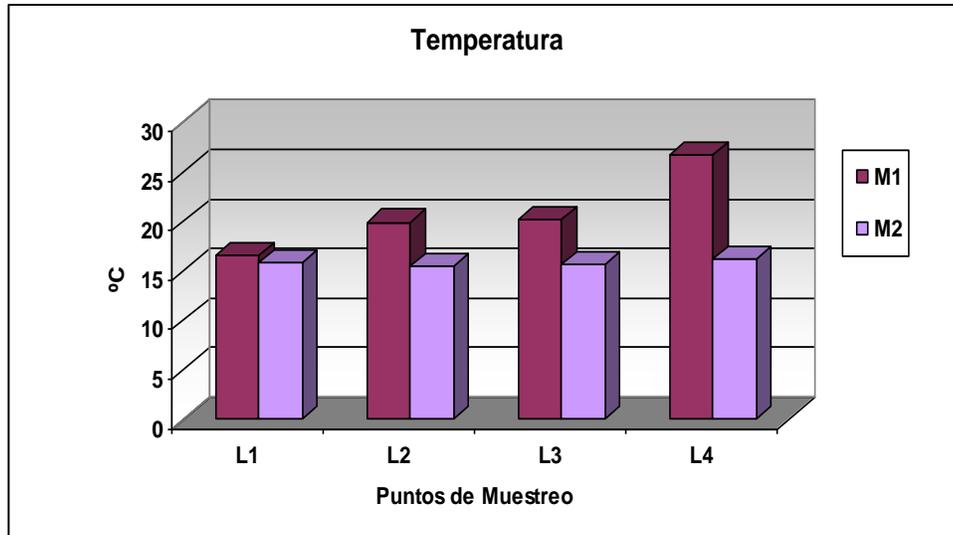


Figura 31. Comparación de los valores obtenidos de la temperatura en ambos muestreos

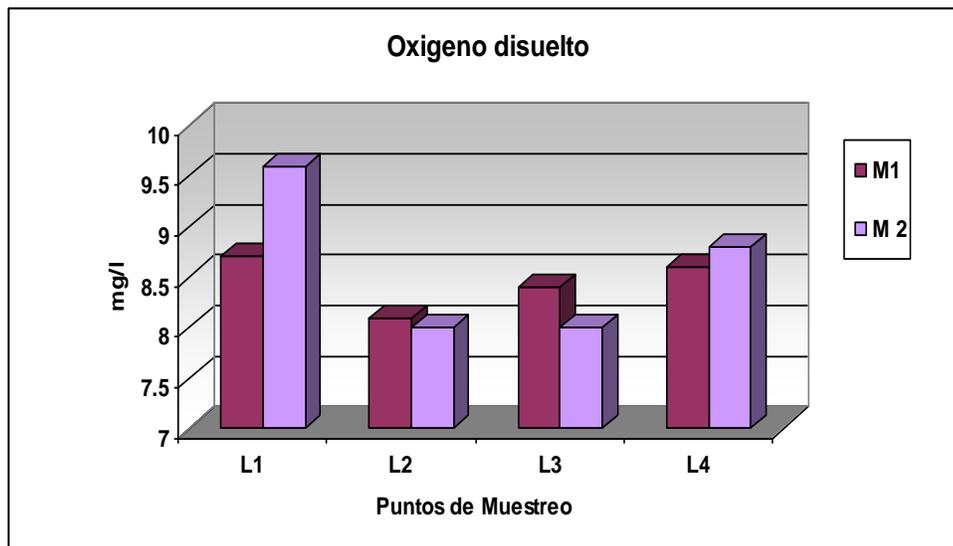


Figura 32. Comparación de las concentraciones obtenidas del oxígeno disuelto en ambos muestreos

- Respecto al oxígeno disuelto, en general, los valores en el primer muestreo son más altos que en el primero, este aumento puede ser

debido a una mayor actividad fotosintética en Mayo, relacionada con una menor turbidez del agua y una mayor radiación solar, lo que está de acuerdo con las temperaturas más altas en esta época del año.

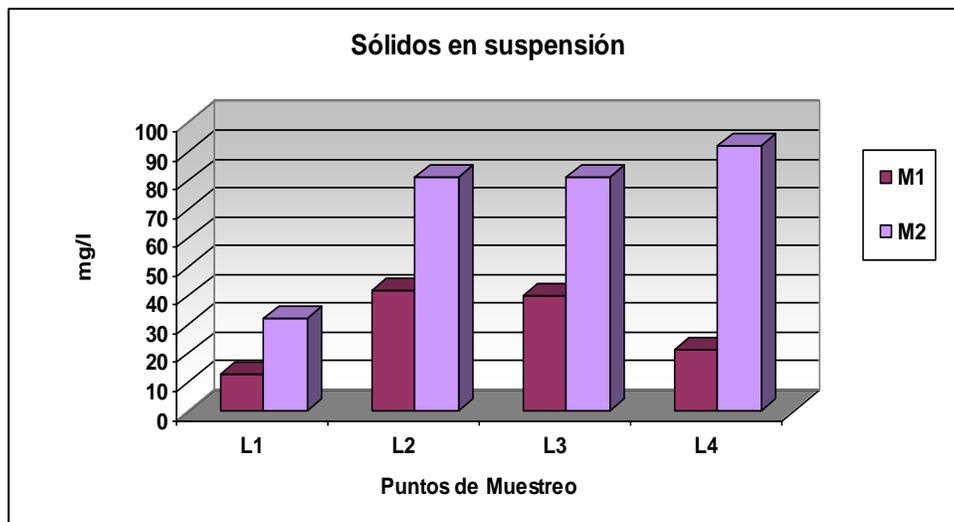


Figura 33. Comparación de las concentraciones de los sólidos en suspensión en ambos muestreos

- La Figura 33 muestra que la concentración de los sólidos en suspensión encontrada en el segundo muestreo es muy alta respecto al primero. Lo que indica que este parámetro se ve muy influenciado por los efectos de la erosión después de las fuertes lluvias de Diciembre, También como consecuencia de las actividades agrícolas y del transporte de partículas terrestres existentes por escorrentía al río Loukkos. Este aumento de los sólidos en suspensión suele ir acompañado por el aumento de la turbidez, lo que corrobora la Tabla 17.

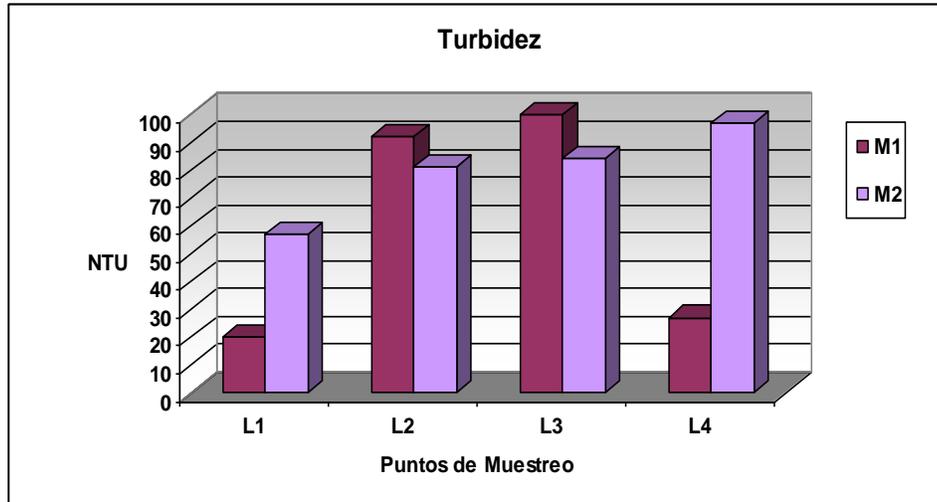


Figura 34. Comparación de los valores obtenidos de la turbidez en ambos muestreos

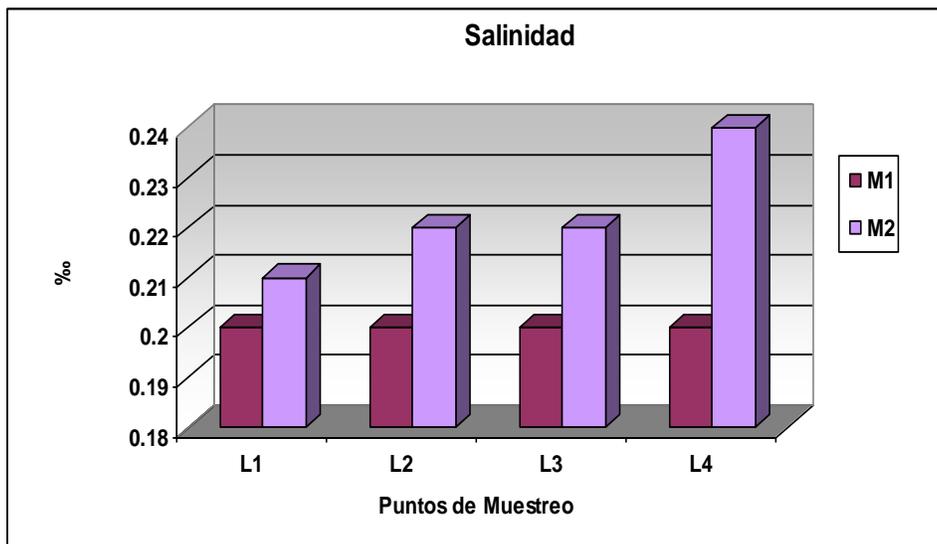


Figura 35. Comparación de los valores obtenidos de la salinidad en ambos muestreos

- En el grafico anterior, se puede ver claramente que los valores obtenidos de salinidad en el segundo muestreo son más altos que de los del primero en los 4 puntos. Estos resultados pueden ser debidos a

que el segundo muestreo se realizó tras un periodo de lluvias, los cuales pudieron disolver sales del terreno.

- Según las Tablas 10 y 14, los valores más altos de clorofila se presentan en el primer muestreo. Este hecho es lógico si se tienen en cuenta que, de una parte se ha encontrado mayores niveles de nutrientes, en el primer muestreo, lo que favorece el crecimiento vegetativo, por otra parte en esta época la actividad fotosintética se ve favorecida por una mayor radiación solar y una menor turbidez del río.
- Como se puede observar en la Figura siguiente, la concentración de C.O.T en el estudio realizado en Diciembre es más alta que en el primer muestreo.

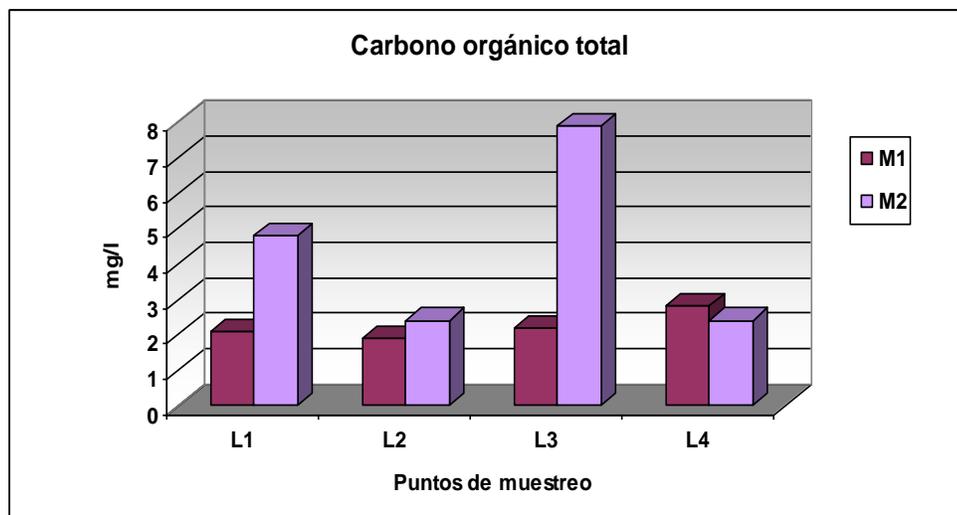


Figura 36. Comparación de las concentraciones del carbono orgánico total en ambos muestreos

- La Figura 37 muestra que el contenido de los ortofosfatos en el primer muestreo presenta valores superiores en L2 y L3 ya que en el segundo

se mantiene constante a 0.2 mg/l. Estos valores más altos pueden ser debidos a la contaminación producida por aguas residuales urbanas y la utilización de abonos minerales en la agricultura.

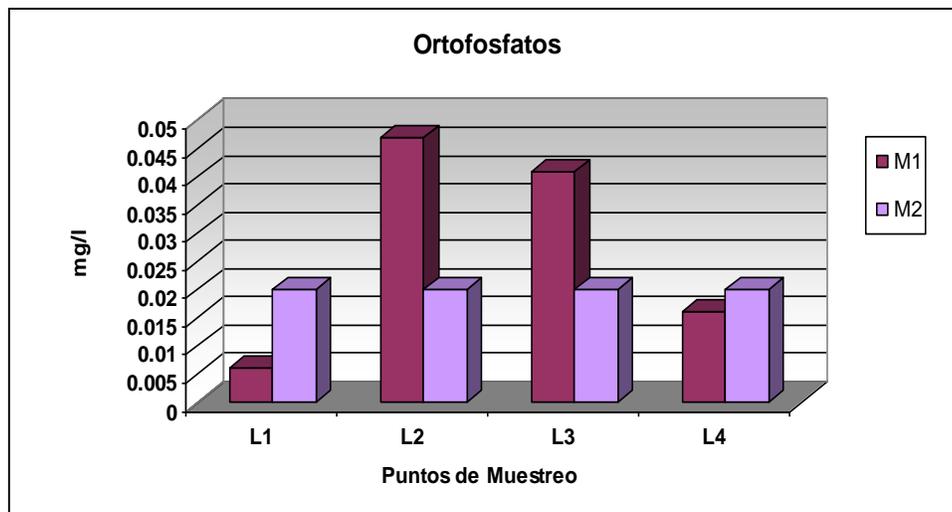


Figura 37. Comparación de los ortofosfatos en ambos muestreos

- Referente al nitrógeno total y los nitratos (Ver las Figuras 38 y 39), se puede observar que sus concentraciones en el primer muestreo son más altas que en el segundo. Un resultado similar se encuentra para el amonio ya que en los dos únicos puntos en las que se ha detectado en el primer muestreo presenta una concentración más alta que en el segundo (los 4 puntos estudiados fueron inferior a 0.04 mg/l). Este resultado puede ser debido a la utilización de fertilizantes y el vertido de aguas residuales urbanas. Es de señalar que el primer muestreo se realizó en un periodo de escasas lluvias por lo que la dilución de contaminantes es menor.

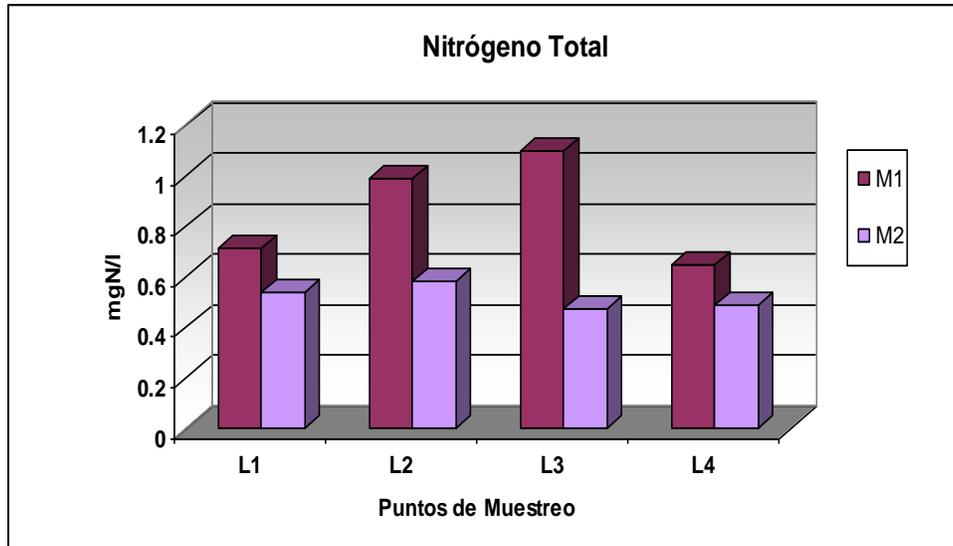


Figura 38. Comparación de las concentraciones del nitrógeno total en ambos muestreos

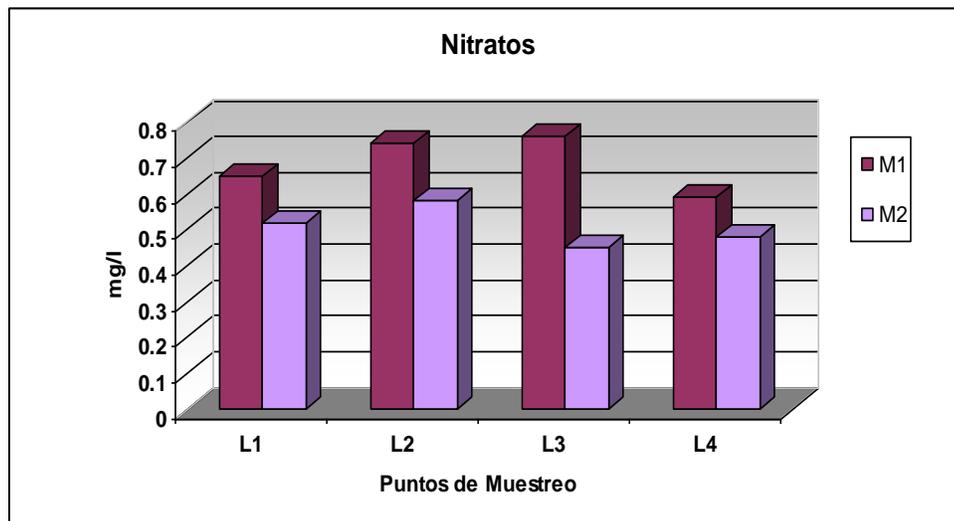


Figura 39. Comparación de las concentraciones de los nitratos en ambos muestreos

- Por último, y según los resultados obtenidos tras la comparación de los valores en ambos muestreos (Ver Figura 40), la concentración de los nitritos en L2, L3 y L4 del primer muestreo es más alta que en el

segundo, aunque la diferencia de la concentración en L1 en ambas épocas no fue tan importante.

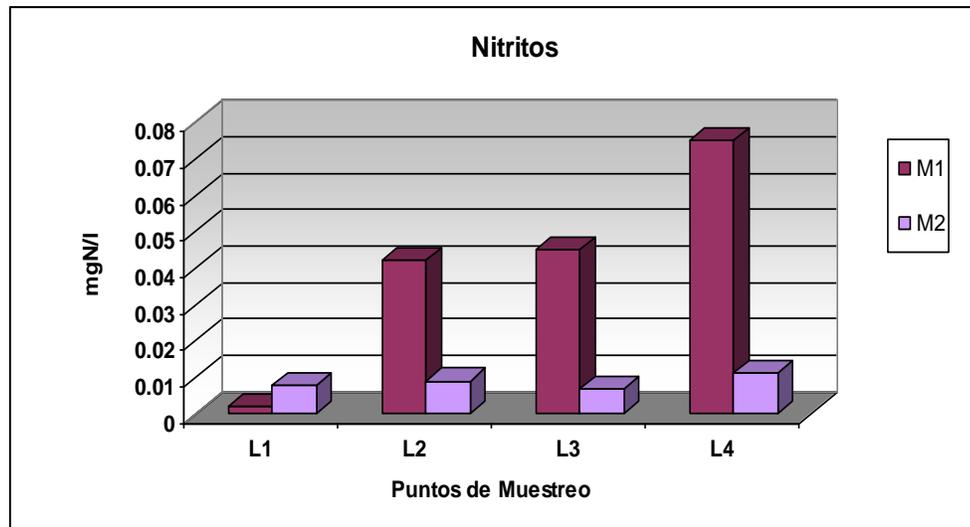


Figura 40. Comparación de las concentraciones de los nitritos en ambos muestreos

6.3. CORRELACIÓN ENTRE PARAMETROS

En este apartado se ha estudiado la correlación entre los diferentes parámetros analizados en el río, en los dos muestreos (Tabla 18 y 19).

Los sólidos en suspensión y la turbidez están correlacionados entre sí con un nivel de confianza superior al 95%. La existencia de los sólidos en suspensión modifica las características físico-químicas del agua reduciendo su transparencia y dificultando la penetración de la luz en el agua y por lo tanto es lógico que aumente la turbidez del agua.



Para el caso de los compuestos nitrogenados, cabe destacar que el nitrógeno total es un indicador que refleja la cantidad total de nitrógenos en el agua analizada, suma del nitrógeno orgánico, nitrato, nitrito y amonio. Los nitratos son la forma de nitrógeno más común en las aguas de los ríos, como consecuencia del uso de fertilizantes lo que se cumple también en el río Loukkos. Este hecho explica la correlación significativa que se ha encontrado entre el nitrógeno total y el contenido en nitratos.

Los ortofosfatos se correlacionan con un nivel de confianza superior al 95% con los sólidos en suspensión y la turbidez. Esto puede ser debido a los vertidos domésticos procedentes de la zona, que aumentan la concentración de los ortofosfatos, de los sólidos en suspensión y de la turbidez.

Como era de esperar la conductividad y la salinidad están correlacionadas dado que a mayor salinidad de un agua, mayor es su conductividad.

Tabla 18. Tabla de correlación entre los parámetros (muestreo I)

	pH	Conductividad	Temperatura	Clorofila	Turbidez	Oxígeno	Oxígeno %	Sólidos en susp.	Ortofosfatos	Nitrato	Nitrito	Nitrógeno total	C.O.T
pH	1*	0.82	0.76	0.75	-0.64	0.67	0.93	-0.57	-0.61	-0.83	0.55	-0.7	0.98*
Conductividad (µS/cm)	0.82	1*	0.98*	0.83	-0.28	0.15	0.97*	-0.12	-0.05	-0.62	0.89	-0.45	0.89
Temperatura	0.76	0.98*	1*	0.76	-0.14	0.04	0.95*	0.01	-0.61	-0.83	0.55	-0.7	0.98*
Clorofila	0.75	0.83	0.76	1*	-0.6	0.3	0.83	-0.5	-0.2	-0.9	0.55	-0.8	0.74
Turbidez	-0.64	-0.28	-0.14	-0.64	1*	-0.84	-0.43	0.97*	0.98*	0.92	0.16	0.97*	-0.51
Oxígeno (mg/l)	0.67	0.15	0.04	0.3	-0.84	1*	0.37	-0.91	-0.99	-0.73	-0.21	-0.73	0.55
Oxígeno %	0.93	0.97*	0.95	0.83	-0.43	0.37	1*	-0.3	-0.28	-0.72	0.8	-0.56	0.97*
Sólidos en susp.	-0.57	-0.12	0.01	-0.47	0.97*	-0.91	-0.3	1*	0.99*	0.84	0.31	0.9	-0.42
Ortofosfatos	-0.61	-0.05	-0.61	-0.22	0.98*	-0.99	-0.28	0.99*	1*	0.79	0.28	0.92	-0.48
Nitrato	-0.83	-0.62	-0.83	-0.86	0.92	-0.73	-0.72	0.84	0.79	1*	-0.21	0.97*	-0.75
Nitrito	0.55	0.89	0.55	0.55	0.16	-0.21	0.8	0.31	0.28	-0.21	1*	-0.01	0.68
Nitrógeno total	-0.7	-0.45	-0.7	-0.8	0.97*	-0.73	-0.56	0.9	0.92	0.97*	-0.01	1*	-0.59
C.O.T	0.98*	0.89	0.98*	0.74	-0.51	0.55	0.97*	-0.42	-0.48	-0.75	0.68	-0.59	1*

* Correlación significativa ($r > 0.95$)

Tabla 19. Tabla de correlación entre los parámetros (muestreo II)

	Conductividad	Temperatura	Salinidad	Turbidez	Oxígeno (mg/l)	Oxígeno %	Sólidos en susp.	Nitrato	Nitrito	Nitrógeno total	C.O.T
Conductividad	1*	0.63	0.99*	0.95*	-0.3	0.18	0.84	-0.3	0.78	-0.42	-0.42
Temperatura	0.63	1*	0.7	0.36	0.53	0.86	0.13	-0.4	0.74	-0.43	-0.37
Salinidad	0.99*	0.7	1*	0.9	-0.2	0.27	0.8	-0.31	0.81	-0.42	-0.44
Turbidez	0.95*	0.36	0.9	1*	-0.58	-0.14	0.97*	-0.32	0.57	-0.44	-0.23
Oxígeno (mg/l)	-0.3	0.53	-0.2	-0.58	1*	0.88	-0.75	-0.01	0.15	0.07	-0.15
Oxígeno %	0.18	0.86	0.27	-0.14	0.88	1*	-0.36	-0.16	0.53	-0.13	-0.35
Sólidos en susp.	0.84	0.13	0.8	0.97*	-0.75	-0.36	1*	-0.2	0.44	-0.32	-0.2
Nitrato	-0.3	-0.4	-0.31	-0.32	-0.01	-0.16	-0.2	1*	0.16	0.99*	-0.65
Nitrito	0.78	0.74	0.81	0.57	0.15	0.53	0.44	0.16	1*	0.07	-0.85
Nitrógeno total	-0.42	-0.43	-0.42	-0.44	0.07	-0.13	-0.32	0.99*	0.07	1*	-0.58
C.O.T	-0.42	-0.37	-0.44	-0.23	-0.15	-0.35	-0.2	-0.65	-0.85	-0.58	1*

* Correlación significativa ($p > 0.95$)

7. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Las aguas del río Loukkos tienen una calidad en todos los casos “excelente” o “buena” de acuerdo con las normas de calidad establecidas en Marruecos.
- Las concentraciones de los pesticidas analizados han sido siempre inferiores a los límites de detección de los métodos empleados, a excepción de la endrina. Para este pesticida, se ha obtenido un valor medio de 0.2 µg/L en el primer muestro, probablemente como consecuencia de su uso en la agricultura.
- En el primer muestreo se han obtenido las concentraciones más elevadas de nitrógeno y nitratos. Este resultado puede ser debido a la utilización de fertilizantes y el vertido de aguas residuales urbanas en un período de escasas lluvias.
- Los contenidos más altos de clorofila se obtuvieron en el primer muestreo, como consecuencia de una mayor actividad fotosintética favorecida por mayores niveles de nutrientes, menor turbidez del agua y una radiación solar más alta.
- Respecto a los parámetros físico-químicos, también se obtuvieron los valores medios más altos de conductividad, temperatura y de oxígeno disuelto en el primer muestreo. Este resultado se puede explicar si se tiene en cuenta que el primer muestreo se realizó en un periodo menos



lluvioso lo que da lugar a una menor dilución de iones disueltos. Por otra parte los contenidos más altos de clorofila de esta época explican los mayores niveles de oxígeno disuelto.

- En el segundo muestreo los valores medios más elevados son de la turbidez, de los sólidos en suspensión. Este resultado se explica si se tiene en cuenta que este muestreo se realizó después de un periodo de fuertes lluvias las cuales provocan la erosión del terreno y el arrastre de sólidos.
- Se ha encontrado una correlación significativa entre el contenido total de nitrógeno y la concentración de nitratos, debido a que este compuesto es el que se encuentra en mayor proporción entre los nutrientes nitrogenados en este río.
- Cabe destacar también la correlación encontrada entre sólidos en suspensión y turbidez de 0.97, lo que pone de manifiesto la gran influencia que en este caso la presencia de sólidos en suspensión tiene en la turbidez del agua.



BIBLIOGRAFÍA

- Arthur, C.L., Killam, L.M., Buchholz, K.D., Pawliszyn, J.B. Automation and optimization of solid-phase microextraction. *J. Analytical Chemistry*. 64, 1960; 1992.
- Bartual Sánchez, J. y Berenguer Subils, M. J. Pesticidas: Clasificación y riesgos principales. Centro de investigaciones y asistencia técnica, Barcelona; 2004.
- Bernard, J. Nebel y Richard T. Wright. *Ciencias Ambientales - Ecología y Desarrollo Sostenible*. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A., México; 1999.
- Bouhmadi, B., Benavente, J., Cruz-Sanjulian, J. Caracterización hidrodinámica e hidroquímica de los acuíferos de la cuenca baja del río Loukkos (Marruecos), *Boletín Geológico y Minero*, Vol. 106-2; 1995.
- Brock, T. y Madigan, M. *Microbiología*. Prentice Hall Hispanoamericana S.A. México; 1991.
- C.S.E. Estado de la calidad de los recursos de agua en la región de Loukkos. Reino de Marruecos. Ministerio de trabajos públicos y de formación profesional. Publicación de la administración hidráulica, P7; 1991.
- Cremlyn, R. *Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica*. Limusa, 356 pag. México; 1990.



Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)

Bibliografía

- Dakki, M. y El Agbani, M.A. Jornadas científicas sobre bases ecológicas para la restauración de humedales en la cuenca mediterránea, La Rábida (Huelva); 1993.
- DRPE. Dirección de la Planificación del Agua. Estado de calidad de los recursos del agua en la zona hidráulica de Loukkos. Informe del ministerio de trabajo publico de la formación profesional; 1991.
- El Moghit M. Elementos trazes metálicos, incidencias ecotoxicológicas sobre los diferentes componentes de un ecosistema estuario (Loukkos). Tesis doctoral; 2009.
- Estéfani Morales. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos y pesticidas en aguas mediante la técnica SBSE-GC/MS. Proyecto fin de carrera, Universidad de Sevilla, España; 2004.
- Estrada, J. Código internacional de conducta sobre la distribución y uso de plaguicidas, Uso Moderado de Plaguicidas en México. Memorias, Ciclo de conferencias "Hacia una renovación ambiental en México". Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Cuernavaca, Morelos, México, 1986; 1998
- Estrada, Latasa, Van Lenning, M., Garrido, R. Scharek, F., Rodriguez, M. Zapata Losses of chlorophylls and carotenoids in aqueous acetone and methanol extract prepared for RPHPLC anaylysis of pigments Chromatographia, 53, 385-391; 2001.



Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)

Bibliografía

- Ewing, Galen. Instrumental Methods of Chemical Analysis. 3^a Edition. Graw-Hill. USA; 1969.
- Fernández Díaz, M. Medida de contaminantes orgánicos ambientales. Ciemat (Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas). Editorial Ciemat; 1995.
- Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. N. Atmospheric chemistry: fundamental and experimental techniques, John Wiley & Sons; 1986.
- Galvín, R. Tratamiento y control de calidad de aguas. Ediciones Díaz de Santos, S.A Madrid; 2003.
- Giddings, J.C. Dynamics of Chromatography Part I. Marcel Dekker. USA; 1965.
- Giddings, J.C. Unified separation science. Wiley-Interscience. USA; 1991.
- Hellman, H. Analysis of surface waters. Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester; 1987.
- Henry, J., Glynn, Heinke, Gary, W. Ingeniería Ambiental. Prentice Hall, México; 1999.
- Holler, Skoog, Douglas, A., West, Donald, M., James F. Fundamentos de química analítica. Reverté, Barcelona; 2000.
- Holtan, H., Kamp-Nielson, L., Stuanes, A. Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. Hydrobiologia, 170:19-34; 1988.



<http://www.chguadalquivir.es/opencms/portalchg/marcoLegal/planHidrologicoCuenca/> (12/02/2011).

- Keith, L.H. Practical guide for environmental sampling and analysis. Lewis Publishers, Chelsea; 1990.
- Kessabi, M., Abdennebi, E., Larajae, R., Lhafi, A. Contamination of eggs, poultry liver and bovine liver and kidney by chlorinated pesticides in Morocco, The Science of the Total Environment; 1990.
- Kessabi, M., Elhraiki, A, Nader, B. Contamination of urban, industrial and continental waters by chlorinated hydrocarbon pesticides along the Mediterranean coast of Morocco, The Science of the Total Environment. 209-214; 1988.
- Krajca, J.M. Water Sampling. Ellis Horwood Limited, Chichester; 1989.
- La Orden de MARA (Antiguo Ministerio de la Agricultura y de los Recursos Animales) 466/84 del 19 de marzo de 1984 (Reino de Marruecos, p158, 18 de Abril del 1984).
- León, V. M., Álvarez, B., Cogollo, M. A., Muñoz, S. y Valor, I. Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. I. Method optimisation. J. Chromatogr. A., 999, 91-101; 2003.
- López-López, J.A., García Vargas, M., Moreno, C. A. Chemometric approach to the evaluation of atmospheric and fluvial pollutant inputs in



Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)

Bibliografía

- aquatic systems: the Guadalquivir River estuary as a case study. Environmental Pollution 159; 2011.
- Margalef, Planas, D., Armengol, J, Vidal, Prat A, Guiset, A., Toja J. & Estrada M. Limnología de los embalses españoles. Serv. Publ. Direc. Gral. Obras Hidráulicas. M.O.P. Madrid; 1976.
 - Marín, R. Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas. Ediciones Díaz de Santos, S.A; 2003.
 - Monedero, M.A., Bedmar, E.J. Ecological Engineering 37. Memoria Plan Hidrológico del Guadalquivir. Julio 1995. Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medioambiente; 2011.
 - Neal, C., Davies, H., Neal, M. Water quality, nutrients and the Water Framework Directive in an agricultural region: The Lower Humber Rivers, Northern England. Journal of Hydrology 350, 232-245; 2008.
 - Normativas de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas en Marruecos. http://www.minenv.gov.ma/2_cadre_juridique/normes.htm
 - OIML R 56. Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes. Organisation Internationale de Métrologie Légale; 1981.
 - ONEP. Office National de L'Eau Potable. Página web: <http://www.onep.ma>; 2010.



Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)

Bibliografía

- ORMVAL Oficina Regional de Revalorización Agrícola del Loukkos (Office Régional de la Mise en Valeur Agricole du Loukkos) <http://www.agriculture.gov.ma/pages/organismes-sous-tutelle/ormval>
- Orozco, C., Pérez, A., González, M^a.N., Rodríguez, F.J., Alfayate, J.M. Contaminación Ambiental. Una visión desde la química. Thomson Editores. Madrid; 2003.
- Rigler, Tortosa, G., Correa, D., Sánchez-Raya, A. J., Delgado, J. Tratamiento y control de calidad de aguas. Ediciones Díaz de Santos, S.A.; 1064.
- Rodier, J., Análisis de las aguas. Ediciones Omega, Barcelona; 1981.
- Secretaria del ministerio de Energía, Minas , Aguas y del Medioambiente www.water.gov.ma
- Simeonov, V., Stratis, J.A., Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, A., Sofoniou, M., Kouimtzis, T. Assessment of the surface water quality in Northern Greece. Water Research 37, 4119–4124; 2003.
- Skoog, Douglas, A., West, Donald, M., Holler, F. James, Crouch, Stanley, R. Química analítica. McGraw-Hill, México; 2001.
- Steen R.J.C.A. Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt Estuary (1995-1997); 2001.



Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río Loukkos (Marruecos)

Bibliografía

- Stephenson, G.A y Solomon, K.R. Pesticides and the Environment. Department of Environmental Biology, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada; 1993.
- Torrecilla, N. J., Galve, J. P., Zaera, L. G., Retamar, J. F., Álvarez, A. Nutrient sources and dynamics in a mediterranean fluvial regime (Ebro river, NE Spain) and their implications for water management. Journal of Hydrology, 304, 166–182; 2005.
- UNE 77027: 1982. Métodos de análisis de aguas industriales. Nitratos.
- UNE-EN 1484:1998. Análisis del agua. Directrices para la determinación del carbono orgánico total (COT).
- UNE-EN 25667-1. Calidad del agua. Muestreo. Parte 1: Guía para el diseño de los programas de muestreo; 1995.
- UNE-EN 25667-2. Calidad del agua. Muestreo. Parte 2: Guía para las técnicas de muestreo; 1995.
- UNE-EN 6777:1994. Calidad del agua. Determinación de nitrito. Método de espectrofotometría de absorción molecular.
- UNE-EN ISO 5667-3. Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y manipulación de las muestras de agua; Septiembre 2004.
- UNE-EN ISO 5667-3:2003. International Organization of Standardization. Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y manipulación de las muestras de agua.



Estudio de la contaminación por nutrientes y pesticidas en el río
Loukkos (Marruecos)

Bibliografía

- UNE-EN ISO 6878:2005. Calidad del agua. Determinación del fósforo. Método espectrométrico de molibdato de amonio.
- UNE-EN ISO 7027:1999. Calidad del agua. Determinación de la turbiedad.
- User Manual. Multiparameter Water Quality Sondes. 6-Series, Ysi.
- Usero García, J., Morillo Aguado, J., Gracia Manarillo, I., Leal Gallardo, A., Ollero de Castro, C. y Fraidías Amarillo, J. Evaluación de las aguas y sedimentos del litoral de Andalucía. Años 1999-2003. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía; 2004.
- Veolia Water in Morocco.
<http://www.veoliawater.com/about/locations/morocco.htm>. 2010.