

Inv. Pesq.	50 (2)	págs 203-211	junio 1986
------------	--------	--------------	------------

## Distribución de metales pesados en las desembocaduras de los ríos Besós y Llobregat (Mediterráneo Occidental) \*

XAVIER MODAMIO

Instituto de Investigaciones Pesqueras de Barcelona  
Paseo Nacional, s/n 08003 Barcelona (España)

*Palabras clave:* Metales pesados, sedimentos marinos, contaminación química, estuarios, Mediterráneo occidental.

*Keywords:* Heavy metals, marine sediments, chemical pollution, estuaries, Western Mediterranean.

**RESUMEN:** Se han estudiado los sedimentos procedentes de las desembocaduras de los ríos Besós y Llobregat, evaluando en ellos las concentraciones de Hg, Pb, Cd, Cr y Cu. En la zona del Besós, se observa un fuerte gradiente, aguas afuera, en las concentraciones de los distintos metales analizados. Frente al río Llobregat se observa una distribución de metales claramente influida por los aportes provenientes del puerto de Barcelona y del colector de la Zona Franca.

**SUMMARY:** HEAVY METALS DISTRIBUTION IN THE MOUTH OF THE BESÓS AND LLOBREGAT RIVERS — We have studied sediments from the mouth of Besós and Llobregat rivers (near Barcelona), analyzing the concentrations of Hg, Pb, Cd, Cr and Cu. At Besós mouth we observed a large gradient of pollutants levels. In front of Llobregat river, we can see a metal distribution influenced by contributions of the Barcelona harbour and the Zona Franca collecting waters system.

### INTRODUCCIÓN

Los grandes aportes de residuos químicos a los sistemas oceánicos procedentes de la actividad industrial, traen consigo una considerable acumulación de contaminantes en los sedimentos marinos, pudiendo alcanzar, en algunos casos, niveles potencialmente peligrosos para el ecosistema marino. Entre estos contaminantes cabe señalar la presencia de metales pesados, hidrocarburos, pesticidas y PCB's, los cuales, aparte de ser altamente tóxicos para los organismos, poseen unos tiempos de residencia en el medio extremadamente largos.

El hecho de que, a lo largo de las cuencas de los ríos Besós y Llobregat, se encuentre la mayor densidad industrial de Catalunya, implica una fuerte contaminación química de las mismas, lo que provoca aportes importantes de microcontaminantes químicos a sus sistemas estuáricos. Las estimaciones de los aportes mensuales de cobre, cromo y plomo, durante el año 1983, se

sitúan entre 5 y 40, 2 y 13, y 19 y 64 kg, respectivamente, en la zona del Bogatell, entre 0,5 y 1,6, 0,8 y 3,2, y 0,1 y 3,0 Tm en la zona del Besós (MED-POL II, 1985).

En la zona de mezcla de las distintas masas de agua, tienen lugar una serie de procesos de floculación y precipitación capaces de provocar una fuerte deposición de dichos contaminantes hacia los sedimentos marinos (BOWEN, 1966; MART, 1979). Como resultante de dichos procesos, los sedimentos situados en las cercanías de las zonas estuáricas presentan los mayores niveles de contaminantes.

Estudios previos realizados en la desembocadura del río Besós (CRÓS y GARCÍA-REY, 1980), demostraron la existencia de un fuerte gradiente de concentraciones de metales pesados frente a dicha desembocadura. Debido a la existencia de unos datos más o menos esporádicos, se decidió emprender un estudio sistemático de los niveles de microcontaminantes químicos presentes en dichos estuarios; realizando para ello tres campañas de muestreo en la zona de estudio durante distintas épocas del año. En el presente trabajo se presentan los resultados correspondientes a los niveles de metales hallados.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras de sedimentos fueron recogidas a lo largo de las campañas oceanográficas METALLS I, METALLS II y METALLS III, a bordo del buque oceanográfico «García del Cid». Las estaciones de muestreo se hallan esquematizadas en la figura 1, observándose en ellos que, frente al río Besós, se estudió una radial de siete puntos, perpendicular a la línea de costa, mientras que, en la desembocadura del Llobregat, se estableció una red de muestreo de nueve estaciones.

Las muestras fueron tomadas mediante draga de cuchara Van Veen, recogiendo los 10 cm superficiales de sedimento con espátulas de cerámica; siendo distribuidas posteriormente en recipientes de vidrio (previamente lavados por tres veces con una solución de ácido nítrico 1:5) y congeladas inmediatamente a  $-20^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose en estas condiciones hasta el momento de su análisis.

Una vez en el laboratorio, fueron descongeladas y secadas a una temperatura a  $60^{\circ}\text{C}$  (a fin de evitar posibles volatilizaciones de compuestos mercuriales), durante un mínimo de 24 horas. Seguidamente fueron trituradas en mortero de porcelana hasta obtener el mínimo tamaño de grano posible.

La gestión se realizó según el siguiente esquema:

1 gramo de sedimento seco se introdujo en un digestor a presión de Teflon, añadiendo 5 ml de ácido nítrico (Merck, Art. 452). El digestor se cerró a presión, depositándolo seguidamente en una estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas, con el fin de producir la disolución total de los elementos metálicos.

Una vez enfriados los digestores, los 5 ml de ácido nítrico fueron filtrados a través de filtros de fibra de vidrio Whatman GF/C y recogidos en un kitasato de 250 ml; seguidamente, el filtrado se enrasó con agua de calidad reactiva (Milli Q, 15 M $\Omega$  de resistividad) a 25 ml.

Los análisis se realizaron mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 503, equipado con una cámara de grafito HGA-74 y auto-muestrador AS-1, corrección de fondo mediante lámpara de deuterio y sistema generador de vapor frío para el análisis del mercurio (HATCH y OTI, 1968).

Las condiciones analíticas usadas en la cámara de grafito fueron las siguientes:

*Plomo*: primer secado a 90°C durante 15 segundos, segundo secado a 110°C durante 10 segundos, carbonizado en rampa hasta 300°C, atomizado a 2100°C durante 10 segundos y lavado a 2700°C durante 5 segundos. Se inyectaron 20  $\mu$ l de muestra.

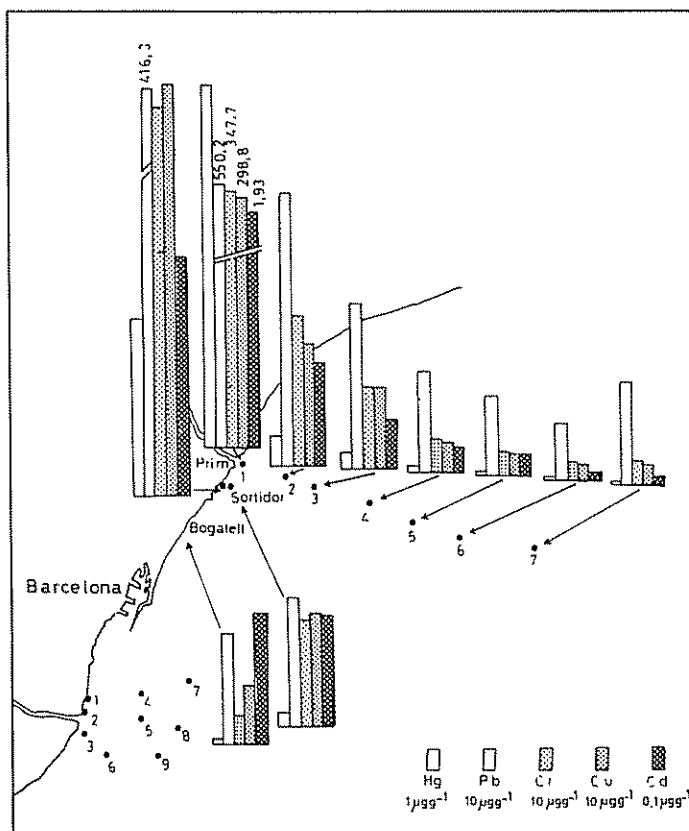


FIG. 1. — Situación de las estaciones de muestreo y distribución de metales pesados en la desembocadura del río Besòs

*Cadmio*: primer secado a 90°C durante 10 segundos, segundo secado a 110°C durante 10 segundos, carbonizado en rampa hasta 300°C, atomizado a 1960°C durante 10 segundos y lavado a 2700°C durante 5 segundos. Se inyectaron 20 µl de muestra.

*Cromo*: primer secado a 90°C durante 15 segundos, segundo secado a 110°C durante 10 segundos, carbonizado en rampa hasta 1200°C, atomizado a 2700°C durante 15 segundos y lavado a 2700°C durante 5 segundos. Se inyectaron 20 µl de muestra.

*Cobre*: primer secado a 90°C durante 15 segundos, segundo secado a 110°C durante 10 segundos, carbonizado en rampa hasta 900°C, atomizado a 2660°C durante 10 segundos y lavado a 2700°C durante 5 segundos. Se inyectaron 20 µl de muestra.

En las determinaciones del Cd, Cu y Pb se usó la lámpara de deuterio a fin de evitar la absorción de fondo debida a la matriz de la muestra.

En todos los análisis por cámara de grafito, se efectuó un mínimo de tres inyecciones por muestra, tomándose como valor final la media de ellas.

Para el análisis del mercurio se siguió la técnica de HATCH y OIT (1968); utilizando 10 ml de muestra, a la cual se añadían 2 ml de una solución de cloruro estannoso (Merck, Art. 7814), al 20 por ciento en HCl (20 %), como agente reductor. El vapor de Hg generado es arrastrado por una corriente de aire hacia una cubeta de 145 mm de longitud, situada en el eje óptico de la lámpara de cátodo hueco del Hg; registrándose el pico de absorción obtenido. El secado del vapor de Hg se produce por burbujeo en ácido sulfúrico concentrado (KOHANDARAMAN y DALLMEYER, 1976). Para evitar interferencias debidas al posible desprendimiento de vapores nitrosos durante el análisis, éste se efectuó usando la corrección de fondo de deuterio.

La evaluación de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de patrón externo, estableciendo en cada caso una curva patrón de 5 puntos como mínimo. Para el cálculo de las concentraciones se utilizó el valor del área del pico de absorbancia.

## RESULTADOS

En primer lugar, cabe señalar que, en general, la granulometría de los sedimentos corresponde a una textura arcilloso-limosa, a excepción de los sedimentos correspondientes a las muestras de Bogatell y Surtidor, las cuales presentaban una textura de arena fina.

Los resultados de los análisis de Hg, Cd, Cu, Cr y Pb, se anotan en el cuadro I. Las concentraciones de dichos elementos ponen de manifiesto la fuerte influencia humana en estas zonas. Así en la desembocadura del río Besós, aparece un fuerte gradiente en las concentraciones de metales presentes en los sedimentos (ver fig. 1 —en ella sólo se indican los valores correspondientes a la campaña «M 2», debido a la dificultad en establecer los valores promedios

de ambas campañas, por problemas de desplazamiento en la localización de las muestras—); mientras que en la desembocadura del Llobregat, se evidencia claramente la influencia del puerto de Barcelona en la distribución de dichos elementos.

Como ya ha sido comentado, en la desembocadura del río Besós, se aprecian fuertes gradientes en las concentraciones de metales en sus sedimentos, siendo muy notables los niveles de Hg y Pb. El primer elemento, presenta desde un valor tan elevado como 16,4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en la muestra número 1 hasta un nivel de 0,16  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  el número 7, apareciendo un claro gradiente negativo aguas adentro.

Con referencia al Pb, aparecen valores situados entre 550,2 y 46,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en los sedimentos correspondientes a las estaciones 1 y 7 respectivamente.

Los valores de Cr, Cu y Cd varían entre niveles de 347,7, 298,8, 1,93  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  y 11,3, 9,4, 0,04, respectivamente, apareciendo, asimismo, unos gradientes muy marcados.

CUADRO I

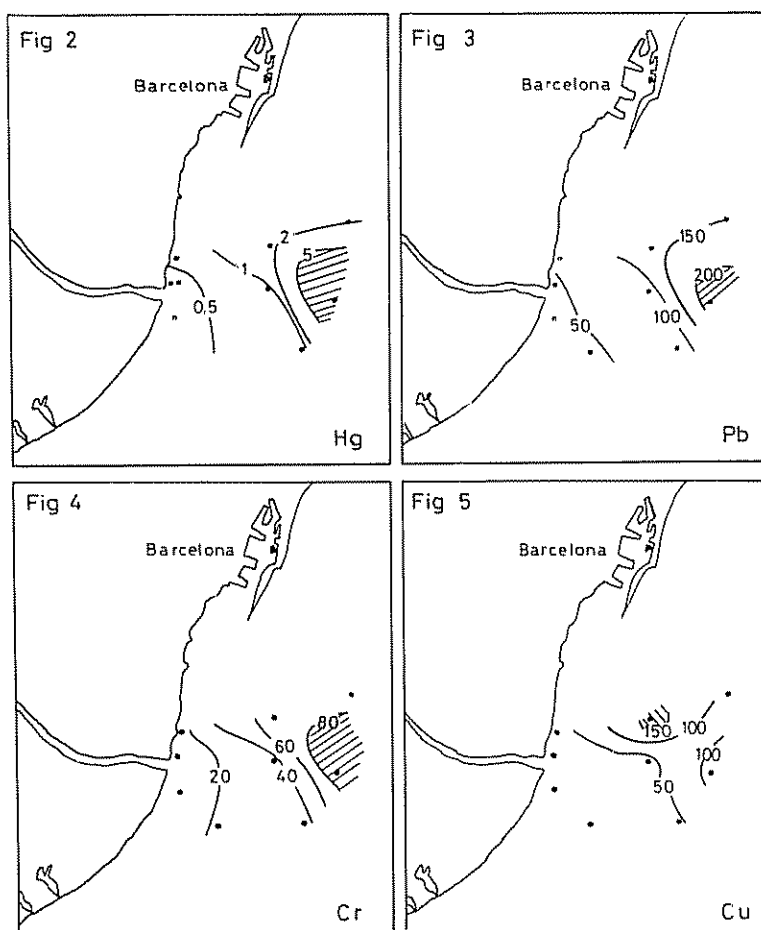
Concentraciones de metales pesados en los sedimentos estudiados.

Muestra	Procedencia	Hg ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Cd ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Pb ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Cr ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Cu ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
1	Besós (M 1)	5,70	1,02	306,1	149,6	123,0
2	Besós (M 1)	2,89	0,65	167,0	127,7	88,3
3	Besós (M 1)	0,90	0,27	89,9	53,5	45,3
4	Besós (M 1)	1,92	0,30	144,3	84,6	69,4
5	Besós (M 1)	3,00	0,74	208,9	183,0	124,8
6	Besós (M 1)	0,43	0,44	45,1	18,3	25,3
7	Besós (M 1)	0,95	0,30	88,1	38,2	51,2
8	Besós (M 1)	1,26	0,36	80,9	48,7	54,6
1	Besós (M 2)	16,45	1,93	550,2	374,7	298,8
2	Besós (M 2)	1,25	0,46	123,2	67,9	55,0
3	Besós (M 2)	0,68	0,22	73,9	36,4	36,5
4	Besós (M 2)	0,30	0,11	46,6	15,3	13,7
5	Besós (M 2)	0,23	0,09	35,5	11,6	10,0
6	Besós (M 2)	0,12	0,03	27,3	7,8	7,0
7	Besós (M 2)	0,16	0,04	46,5	11,3	9,4
Prim	Colector Prim	8,04	1,07	416,3	155,8	186,8
Bogatell	Col. Bogatell	0,27	0,60	51,4	10,3	27,5
Surtidor	Dep. Besós	0,58	0,50	58,0	47,4	51,2
1	Llobregat	0,54	0,62	59,4	17,8	26,8
2	Llobregat	0,45	0,37	44,9	11,0	19,2
3	Llobregat	0,20	0,61	4,8	3,1	12,5
4	Llobregat	1,70	0,57	127,3	70,9	166,7
5	Llobregat	0,64	0,31	69,0	32,4	40,5
6	Llobregat	0,50	0,24	46,5	22,7	29,7
7	Llobregat	1,71	0,43	151,6	76,4	77,4
8	Llobregat	9,66	0,63	242,5	91,5	115,9
9	Llobregat	0,83	0,56	70,6	34,6	36,2

Las muestras procedentes de la desembocadura del río Llobregat presentan unos niveles claramente inferiores a los anteriores, siendo muy evidente la influencia del puerto de Barcelona y del colector de la Zona Franca, que desagua en las cercanías de dicha desembocadura.

El mercurio oscila entre 0,20 y 9,66  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , apareciendo los valores más elevados en las muestras más externas y los mínimos en los sedimentos situados en la boca del río (fig. 2).

El plomo y el cromo presentan una distribución muy parecida a la anterior, apareciendo los valores más elevados en las muestras más externas. Sus niveles oscilan entre 4,8 y 242,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  y entre 3,1 y 91,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente (figs. 3 y 4).



FIGS 2 a 5 — Distribución de metales pesados en la desembocadura del río Llobregat.  
FIG 2: Hg. - FIG 3: Pb. - FIG 4: Cr - FIG 5: Cu.

El cobre manifiesta una distribución algo distinta, apareciendo los niveles máximos en las muestras más cercanas al puerto de Barcelona. Sus niveles oscilan entre  $19,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $166,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (fig. 5).

El cadmio es el metal que presenta una distribución más particular, apreciándose en ella, de forma más patente, la influencia del río. Sus concentraciones oscilan entre  $0,24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $0,63 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , hallándose los niveles inferiores en los sedimentos afectados más directamente por las descargas del río. Esta conducta anómala del Cd se aprecia igualmente en otras zonas estudiadas a lo largo de la plataforma costera mediterránea española (MODAMIO, 1985).

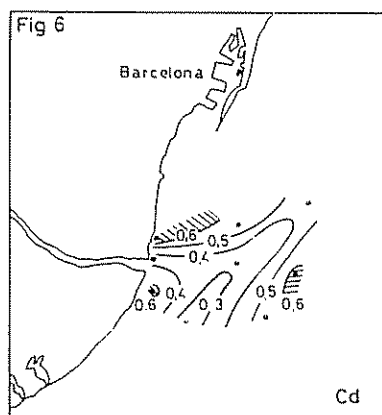


FIG 6 — Distribución de Cd en la desembocadura del río Llobregat

Además de los sedimentos procedentes de las desembocaduras de los ríos, se analizaron muestras de tres estaciones más, próximas a los puntos de vertido de los colectores ubicados en esta zona: colector del Bogatell, colector de Prim y zona de fractura del tubo de vertido de la depuradora de aguas residuales del Besós (Surtidor). La muestra que presentó valores más elevados de metales corresponde al colector de Prim, que alcanzó un valor de  $8,04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Hg,  $416,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Pb,  $155,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Cr,  $186,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Cu y  $1,07 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Cd.

## DISCUSIÓN

Como ya se ha comentado anteriormente, los grandes aportes de metales pesados a las cuencas fluviales del Besós y del Llobregat condicionan los altos niveles de contaminación registrados en los respectivos sedimentos estuáricos.

En lo que se refiere a la desembocadura del Besós, se observan fuertes gradientes en sus concentraciones, en respuesta a los factores de dispersión

y sedimentación a que se hallan sometidos dichos elementos. Los valores encontrados en este estudio se hallan dentro de los niveles citados por otros autores. Así, el valor máximo de Hg, cercano a  $17 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , es coincidente con el citado por ARNOUX *et al.* (1982) en un sedimento recogido en las cercanías del colector de Marsella. Las concentraciones de los restantes metales son, asimismo bastante coincidentes con los niveles hallados en la bibliografía referente al mar Mediterráneo (BALLESIER *et al.*, 1980; CROS y GARCÍA-REY, 1980; BERNHARD, 1982; PEIRÓ *et al.*, 1982; VOUSINOU-TALIADOURI, 1982 y MALDONADO y ALONSO, 1983). Cabe señalar que los valores hallados en este estudio son significativamente superiores a los encontrados por CRÓS y GARCÍA-REY (1980) cuyo nivel máximo fue de  $2,57 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  en peso húmedo. El hecho de que los resultados se hallen expresados en peso seco en un caso y húmedo en el otro, no es suficiente para explicar las diferencias entre ambos estudios puesto que existe una clara diferenciación en las estaciones de muestreo utilizadas.

En la desembocadura del Llobregat, los niveles encontrados son igualmente coincidentes con los existentes en la bibliografía (ver citas anteriores), manifestándose de forma aparente la influencia del puerto y el colector de la Zona Franca.

#### AGRADECIMIENTOS

El autor desea manifestar su agradecimiento a los compañeros J. SÁNCHEZ-PARDO, J. ROVIRA y S. MALLO, por su ayuda en la recolección y procesamiento de las muestras de sedimentos. Al Dr. F. VALLESPINOS por sus comentarios al texto y a la Srta P. SACRISTÁN por el delineado de las figuras.



## BIBLIOGRAFIA

- ARNOUX, A., J. TATOSSIAN y C. DIANA — 1982. Bilan de la pollution mercurielle totale dans les sédiments en bordure et au large de la région Marseillaise *Vies Jour. Etud. Pollutions*, Cannes. C.I.E.S.M.
- BALLESTER, A., J. SÁNCHEZ-PARDO, J. A. GARCÍA-REGUEIRO, X. MODAMIO y A. JULIÀ — 1982. Heavy metals, aliphatic hydrocarbons and organochlorinated pesticides in mussels from a pillar of the drilling platform «Amposta» (the Ebro river delta). *Thalassia Jugoslavica*, 18 (1-4): 393-409.
- BERNHARD, M. — 1982. Levels of trace metals in the Mediterranean *Vies Jour. Etud. Pollutions*, Cannes. C.I.E.S.M., pp. 237-243.
- BOWEN, H. J. M. — 1966. *Trace elements in biochemistry*. Academic Press, New York.
- CROS, L. y J. GARCÍA-REY — 1980. Contenido en mercurio de los sedimentos marinos cercanos a la desembocadura del río Besós y de un colector de aguas residuales de Barcelona. *Inv. Pesq.*, 44: 331-336.
- HATCH, W. R. y W. L. OTT. — 1968. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 40: 2085-2087.
- KOTHANDARAMAN, P. y J. F. DALLMEYER. — 1976. Improved dessicator for mercury cold vapor technique. *Atom. Absorp. Newsl.*, 15 (5): 120-121.
- MAIDONADO, A. y B. ALONSO — 1983. Concentraciones de metales pesados y mecanismos de dispersión en tres sectores de la plataforma continental del Mediterráneo español. *Estudio Oceanográfico de la Plataforma Continental*. J. Castellví (ed.), Cádiz: pp. 121-136.
- MART, I. — 1979. Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters. Part I: Preparatory steps, filtration and storage of water samples. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 296: 350-357.
- MODAMIO, X. — 1985. *Contribució a l'estudi de les relacions entre microorganismes i metalls pesants*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona: pp. 42-104.
- PEIRÓ, L., X. TOMAS, J. OBIOLS y J. ROS — 1982. Contenu en métaux lourds des sédiments de la côte de Catalogne: Méthodologie et résultats. *Vies Jour. Etud. Pollutions*, Cannes. C.I.E.S.M.
- PROGRAMA MED-POL. FASE II DE VIGILANCIA DE LA ZONA COSTERA (AÑOS 1983-84) — Ayuntamiento de Barcelona (10 de julio de 1985).
- VOUSINOU-TALIADOURI, F. — 1982. Metal concentration in polluted and unpolluted Greek sediments: a comparative study. *Vies Jour. Etud. Pollutions*, Cannes. C.I.E.S.M.: pp. 245-249.