

INVESTIGACIONES SOBRE CONTAMINANTES EN EL RIO GUADALQUIVIR

Rodrigo Pozo Lora
(Académico Corresponsiente)

En el marco de un programa nacional de investigación organizado y subvencionado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, sobre «Contaminación de las aguas superficiales, subterráneas y marinas» (programa nº 33.121), se desarrolló en el departamento universitario, que dirijo, en la Facultad de Veterinaria, y bajo mi dirección, el proyecto de investigación (proyecto nº 33.121-03) titulado «Estudio de la contaminación en el sistema hidrográfico del río Guadalquivir: plaguicidas organoclorados, mercurio, plomo y cadmio», que ha dado lugar a una Tesis doctoral y a varios trabajos de investigación; conjunto de aportaciones que muy brevemente, y en lo que respecta a los metales pesados solamente, resumiremos en la presente comunicación a esta Real Academia.

En España no ha existido suficiente investigación sobre estos problemas. La contaminación ambiental por mercurio, consecuencia de la explotación de las minas de Almadén, ha sido investigada por Hildebrang y colaboradores que desarrollaron un proyecto de investigación financiado por la «National Science Foundation» de los Estados Unidos, en 1974-77, y realizado en laboratorios norteamericanos.

En los trabajos que hemos publicado, como consecuencia de estas investigaciones, que citamos al final de la presente comunicación, referenciamos las publicaciones españolas y extranjeras sobre el tema.

Los metales pesados son responsables de la contaminación ambiental y de la contaminación subsiguiente de las cadenas alimentarias, teniendo por su toxicidad consecuencias perjudiciales para los ecosistemas biológicos y para la sanidad del hombre como consumidor, que ocupa el vértice de la pirámide trófica.

Dos circunstancias ambientales de la cuenca fluvial del Guadalquivir ponen de manifiesto el interés de la contaminación local y complementan el interés general de la investigación. Por un lado, Almadén alberga las minas de mercurio más importantes del mundo, y esta zona vierte aguas en la margen derecha del río; y las zonas de la Carolina, Linares y Aznalcollar, poseen una intensa actividad minera en plomo y pirita. Por otra parte Andalucía se encuentra inmersa en un incipiente proceso de industrialización, lo que unido a la actividad agroquímica actual son circunstancias adicionales a la presumible y por ello interesante contaminación por metales pesados.

Nosotros consideramos importante contribuir a conocer la contaminación citada, como parte de la contaminación total de las aguas del río Guadalquivir, por la repercusión que tiene en la contaminación de animales, plantas y del propio hombre (preservación de la salud pública), que se desenvuelven en su ribera, y por la contaminación marina que se deriva, contribuyendo a un plan general de recuperación y conservación de los recursos hídricos nacionales y a valorar los posibles riesgos sanitarios del consumo de pescado.

Han trabajado con nosotros los profesores L.M. Polo, M. Jodral, R. Jordano, G. Zurera, F. Rincón y la ayudante de investigación del C.S.I.C. G. Fernández Martín.

Los estudios se han realizado sobre agua, sedimentos, peces y un crustáceo. Para la recogida de las muestras de agua y sedimentos del río Guadalquivir se utilizaron nueve puntos de muestreo (fig. 1): Mogón (1), Mengíbar (2), Andújar (3), Vi-

lla del Río (4), Córdoba (5), Posadas (6), Lora del Río (7), Coria del Río (8) y Sanlúcar de Barrameda (9). Se analizaron 135 muestras de cada uno de los substratos investigados, y de cada uno de los metales.

Las muestras de peces y del crustáceo fueron de las siguientes especies, que indicamos su procedencia:

<i>Salmo gairdneri</i>	— Trucha	— Cazorra.
<i>Ciprinus carpio</i>	— Carpa	— Alcolea. — Marismas. — Coria del Río.
<i>Barbus barbus</i>	— Barbo	— Moratalla (Posadas).
<i>Anguilla anguilla</i>	— Anguila	— Marismas.
<i>Liza ramada</i>	— Lisa	— Coria del Río. — Marismas.
<i>Procambarus clarkii</i>	— Cangrejo rojo	— Marismas.
<i>Valencia hispanica</i>	— Samarujo	— Marismas.

En peces se han analizado un total de 1.508 ejemplares, y realizado 2.628 análisis de metales pesados, 776 de mercurio, 926 de plomo, y 926 de cadmio.

Se han investigado tres metales pesados: mercurio, plomo y cadmio. Un fungicida sintético, HCB, y trece pesticidas organoclorados: alfa-HCH, beta-HCH, gamma-HCH (lindano), heptacloro, epóxido, aldrín, clordano, dieldrín, endrín, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD y pp'DDT.

En esta comunicación nos ocupamos solamente de los resultados obtenidos en metales pesados.

La metodología utilizada ha sido la que sigue: Mercurio en peces: técnica de HATCH y OTT, 1968 (*Anal. Chemical*, 40, 2.085-2.087) modificada por ARMSTRONG y UTHE, 1971 (*Atomic Absortion Newsletter*, 10, 101-103). Mercurio en sedimentos: las mismas técnicas anteriores con la modificación de RICHINS y RISSEY, 1975 (*Pesticides Monitoring J.*, 9, 44-54). Mercurio en aguas: las mismas técnicas citadas en los peces, que en las aguas se complementan con las normas recomendadas por la Federal Water Quality Administration, 1970 (*Anal. Quality Control Lab.*, Cincinnati, Ohio); y la de MAIER, SINEMUS y WIEDEKING, 1979. Plomo y Cadmio en peces: la técnica de AGEIMIAN, STURTEVANT y AUSTEN, 1980 (*Analyst.*, 105, 125-130). Plomo y Cadmio en agua y sedimentos: las técnicas de TESSIER, CAMPBELL y BISSON, 1979 (*Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 7, 41-54). Teniendo en cuenta la preconcentración que cita ARAMBARRI y col., 1981 (Simposio sobre el agua de Andalucía, Granada, 2, 23-26).

Se ha utilizado el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer mod. 2.383 sistema de hidruros MHS-10 de Perkin-Elmer y Sistema Delves Sampling mod. 5.750 con integrador HP 3380A.

Contaminantes en agua y sedimentos

El resumen de los principales resultados se recoge en las tablas I y II.

contaminación momentánea y los sedimentos la contaminación mantenida en el tiempo. Los ríos de caudal muy variable, como es el caso del Guadalquivir, presentan grandes oscilaciones en los niveles de contaminación por metales pesados y, por otra parte, los vertidos industriales tienden a acumularse en los sedimentos, como otros autores han informado.

Ante los resultados obtenidos, podemos informar que, en la actualidad son bajos los niveles de contaminación por Hg, Pb y Cd encontrados en aguas y sedimentos del río Guadalquivir, lo que junto con las correlaciones estadísticas detectadas en los metales de los sedimentos, nos permiten calificar de incipiente contaminación industrial y/o urbana la que presenta por metales pesados la cuenca hidrográfica del río Guadalquivir. No obstante los núcleos industriales que actualmente se están gestando en Andalucía pueden llevar a verdaderos focos de contaminación por metales pesados, si no se toman las medidas oportunas.

Contaminantes en peces

El resumen de los resultados se recoge en la tabla III.

La especie de los peces es un factor determinante de los niveles de mercurio, plomo y cadmio, en su tejido muscular, según se ha podido demostrar estadísticamente en la Tesis doctoral realizada por F. Rincón.

El régimen alimentario de los peces condiciona los niveles de los tres metales pesados analizados. En el biotopo del que proceden los peces analizados, río Guadalquivir, se ha puesto de manifiesto y ratificado la existencia del proceso de magnificación biológica para los tres metales en los biosistemas acuáticos. En la anguila (*Anguilla anguilla*), cuyo régimen alimentario es piscívoro, se han encontrado los niveles de metales pesados más elevados, con gran diferencia de los hallados en las tres especies omnívoras investigadas (*Ciprinus carpio*, *Barbus barbus* y *Procamburus clarkii*). La única especie herbívora estudiada (*Liza ramada*) presentó niveles bajos, pero sus diferencias con las especies omnívoras no son tan grandes como entre estos con la anguila.

Además de los hábitos alimentarios, como hemos dicho, la especie zoológica determina el nivel de mercurio en su tejido muscular por su fisiologismo y metabolismo característicos que condicionan la cantidad de agua que es filtrada por las branquias, la absorción de alimentos en intestino y el tiempo medio de semieliminación orgánica del metal.

Las diferencias en cadmio entre los niveles tróficos, herbívoro, omnívoro y carnívoro, se han mostrado menos marcadas que las observadas en el mercurio.

En los niveles de plomo las diferencias observadas entre especies no resultaron estadísticamente significativas entre carpa y barbo, y los de cadmio tampoco fueron significativos entre carpa y barbo, carpa y trucha, y barbo y trucha. Por ello sólo puede considerarse la existencia de un fenómeno de magnificación biológica aparente en la anguila y en el cangrejo rojo.

Los resultados de mercurio encontrados en las truchas (*Salmo gairdneri*) procedentes de una piscifactoría existente en el nacimiento de l río, alimentadas con pienso compuesto granulado, cuya elaboración requiere altas temperaturas y por tanto es poco probable un contenido significativo de mercurio, han sido muy bajos; reflejan sólo la contaminación natural, y por ello se han considerado en la investigación como especie de control o de referencia. El nivel medio de la anguila ha sido 17 veces mayor que en la trucha, 7 veces mayor en la lisa, 4'5 veces mayor en el barbo, tres veces mayor en la carpa, y cuatro veces mayor en el cangrejo rojo.

Los resultados de mercurio encontrados en la lisa, única especie herbívora estudiada, son significativamente más bajos que en las especies omnívoras y mucho más bajos que en la especie carnívora (anguila).

El control del mercurio en las carpas procedentes de las Marismas y las procedentes de zonas situadas río arriba (Coria del Río, Alcolea y Villafranca de Córdoba) demuestra que existen diferencias estadísticamente significativas, siendo más bajos los niveles de mercurio en las carpas de las Marismas. En las zonas más altas del río existe un foco contaminante la industria papelera de Mengíbar, como hemos dicho, y los focos urbano-industriales de Córdoba y Sevilla. Se ha puesto de manifiesto, pues, que existe un fenómeno de dilución de la contaminación por mercurio, y también por plomo, en las Marismas del río Guadalquivir. En el cadmio este fenómeno no es demostrable; en el Guadalquivir no existe una contaminación por cadmio manifiesta.

La *Liza ramada* presentó niveles de plomo y cadmio inferiores a los encontrados en las truchas. Al ser una especie catadromica los niveles de metales reflejarían más bien la contaminación costera mediterránea, más que la del río Guadalquivir; piénsese en el fenómeno de dilución de las Marismas y el más intenso de la zona estuárica.

En las especies de peces estudiadas las diferencias de los contenidos de plomo son prácticamente paralelas a las de cadmio.

No existe correlación entre el contenido en plomo del tejido muscular y el contenido de plomo en el caparazón del *Procambarus clarkii*; lo mismo se ha observado en el cadmio. Este hecho sugiere que el plomo y el cadmio son fijados directamente del medio acuático por el caparazón del cangrejo, reflejando así la contaminación existente en dicho medio.

Comparando los resultados obtenidos con los cocientes caparazón/músculo en el plomo (46'54) y cadmio (18'62), y teniendo en cuenta la observación anterior, consideramos que se puede interpretar como que el plomo presenta mayor afinidad para ser captado por el caparazón, del medio ambiente, del agua. La concentración del caparazón es casi cincuenta veces mayor que la que presenta el tejido muscular. Existe por otra parte una menor variabilidad de los niveles del plomo en el caparazón con respecto al músculo, y no hay independencia entre la concentración de plomo del caparazón y el exoesqueleto del cangrejo rojo, como indicador biológico de la contaminación por plomo del agua de las Marismas del río Guadalquivir.

Con el análisis estadístico se ha podido afirmar que las concentraciones de mercurio, plomo y cadmio del músculo de los peces y crustáceo investigados no están condicionados por el sexo de los mismos. Sin embargo el aumento de tamaño sí está relacionado con los mayores niveles, como ya habían expuesto otros autores en otras especies.

En el cadmio las diferencias caparazón-músculo no son tan marcadas como en el plomo, por lo que no se puede hablar en este caso de captación selectiva por el caparazón; la captación es más variable como más variable es también el contenido en cadmio del agua en la zona de Sanlúcar de Barrameda.

Al poder ser consumidas por el hombre, como de hecho ocurre, las especies de peces y crustáceo analizados procedentes del río Guadalquivir, se debe considerar el posible riesgo sanitario para el consumidor teniendo en cuenta los niveles de tolerancia que admite la legislación española y los niveles detectados de los tres metales pesados investigados.

Desde 1973 hasta 1977 España tuvo como límite legal 0'5 ppm de mercurio (B.O.E. 14-4-73 y B.O.E. 2-7-77) que es el límite generalmente admitido a nivel internacional. En 1984 (B.O.E. 22-8-84) España adoptó el nivel de 1 ppm en productos de la pesca.

Los niveles de mercurio detectados en la anguila (*Anguilla anguilla*) del río Guadalquivir, en el 37 por 100 de las muestras, dieron una concentración superior al 0'5 ppm por 100; y en el 2'2 por 100, superior al 1 ppm por 100. Estos resultados no son muy preocupantes pero recomiendan por sí un permanente control sanitario por el riesgo sanitario que se pudiera derivar de su consumo y evolución futura.

El nivel legal de tolerancia del plomo en productos de la pesca (B.O.E. 2-7-77) es de 20 ppm. El 1 por 100 de las muestras analizadas del caparazón del *Procamburus clarkii* dieron niveles superiores a 20 ppm, el 12'4 por ciento presentaron un rango de plomo en el caparazón del 18 ppm a más de 20 ppm. El caparazón, aunque no comestible, puede ceder metales al líquido de gobierno de las preparaciones alimenticias.

El conjunto de todas las especies de peces y crustáceo analizadas tiene un contenido de metales pesados muy bajo, ya que el 78'3 por ciento de las muestras presentaron un nivel de mercurio inferior a 0'2 ppm, en el 81'3 por ciento de las muestras el nivel de plomo no rebasó el 0'4 ppm, y en el cadmio el 86 por ciento era inferior al 0'04 ppm.

Tabla I. Resumen de los resultados (ppb) obtenidos (X +- SD) en cada punto de muestreo del río Guadalquivir. AGUAS.

Punto de muestreo	Pb	Cd	Hg
Mogón (1)	0.94+0.74	0.24+0.15	0.19 ^a
Mengíbar (2)	1.97+1.55	0.42+0.23	0.20+0.03
Andújar (3)	2.22+1.67	0.35+0.12	0.39+0.39
Villa del Río(4)	2.27+1.67	0.32+0.07	0.19 ^a
Córdoba (5)	2.30+1.56	0.49+0.13	0.19
Posadas (6)	1.93+1.36	0.29+0.15	0.19
Lora del Río (7)	2.57+1.69	0.29+0.18	0.19
Coria del Río(8)	2.04+1.03	0.28+0.11	0.19
Sanlúcar de B.(9)	1.41+0.65	0.68+0.37	0.19

^a= límite de detección.

Tabla II. Resumen de los resultados (ppb) obtenidos (X+-SD) en cada punto de muestreo del río Guadalquivir. SEDIMENTOS.

Punto de muestreo	Pb	Cd	Hb
Mogón	14.36+1.15	0.62+0.07	0.061+0.032
Mengíbar	22.05+8.09	0.70+0.16	0.237+0.181
Andújar	22.54+16.23	0.58+0.83	0.147+0.038
Villa del Río	18.55+4.77	0.54+0.12	0.079+0.035
Córdoba	52.68+52.51	0.52+0.48	0.109+0.051
Posadas	19.57+2.64	0.67+0.13	0.134+0.068
Lora del Río	18.04+2.19	0.49+0.07	0.072+0.021
Coria del Río	20.74+5.03	0.52+0.10 0	.135+0.024
Sanlúcar de B	20.58+2.93	0.56+0.12	0.095+0.057

Tabla III: Resumen de los resultados (ppb) obtenidos (X+-SD) de metales pesados en peces del río Guadalquivir.

Especie	Hg	Pb	Cd
<i>Salmo gairdneri</i> (trucha)	25.05+18.01	106.01+43.26	16.26+4.77
<i>Liza ramada</i> (lisa)	63.34+28.15	54.04+43.43	10.35+4.93
<i>Barbus barbus</i> (barbo)	95.75+38.39	199.46+102.4	16.66+6.93
<i>Ciprinus carpio</i> (carpa)	146.99+89.42	197.07+94.30	17.11+8.59
<i>Procambarus clarkii</i> (cangrejo rojo)	100.06+29.60	336.00+163.4	30.77+14.2
<i>Anguilla</i> anguilla (angila)	434.83+222.5	418.90+222.6	36.01+23.0

Trabajos de investigación publicados como consecuencia del proyecto de investigación n. 32.121-03 del C.S.I.C.:

Jodral, M., Polo, L.M., Jordano, R., Zurera, G., Rincón, F. y Pozo Lora, R., «Pesticidas organoclorados en aguas, sedimentos y peces del río Guadalquivir», *Congreso Internacional de Alimentos Naturales y Biológicos*, Madrid, 1987.

Jodral, M., Polo, L.M., Jordano, R., Zurera, G., Rincón, F. y Pozo Lora, R., «HCB en el río Guadalquivir», *XXI Reunión Bienal de la Real Academia Española de Química*, Murcia, 1988.

Rincón, F., Tesis doctoral: «Investigaciones sobre metales pesados en peces del río Guadalquivir», Facultad de Veterinaria, Universidad de Córdoba, 1986, Director: R. Pozo Lora.

Pozo Lora, R., Polo, L.M., Jodral, M., Jordano, R., Zurera, G. y Rincón, F., Proyecto del C.S.I.C., n. 33.121-03, «Estudios de la contaminación en el sistema hidrográfico del río Guadalquivir: plaguicidas organoclorados, mercurio, plomo y cadmio», Informe al Gabinete de Estudios de la Presidencia del C.S.I.C., 1986.

Rincón, F., Zurera, G. y Pozo Lora, R., Mercury Contamination in Guadalquivir River Marshes Spain, Using Samarujó, *Valencia hispánica*, as Biological Indicator, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1986, 37, pp. 253-257.

Rincón, F., Zurera, G. y Pozo Lora, R., Size and Mercury Concentration Relationship as Contamination Index., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1987, 38, pp. 515-522.

Rincón F., Zurera, G. y Pozo Lora, R., Lead and Cadmium Concentrations in Red Crayfish (*Procambarus clarkii*, G.) in the Guadalquivir River Marshes (Spain), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1988, 17, pp. 251-256.

Zurera, G., Rincón, F., Polo, L.M., Jodral, M., Jordano, R. y Pozo Lora, R., «Contaminación por plomo, cadmio y mercurio en aguas y sedimentos del río Guadalquivir», *IV Congreso Español de Limnología*, 1987. Actas 307-314.

Tabla II. Resumen de los resultados (ppb) obtenidos (X+-SD) en cada punto de muestreo del río Guadalquivir. SEDIMENTOS.

Punto de muestreo	Pb	Cd	Hb
Mogón	14.36+1.15	0.62+0.07	0.061+0.032
Mengíbar	22.05+8.09	0.70+0.16	0.237+0.181
Andújar	22.54+16.23	0.58+0.83	0.147+0.038
Villa del Río	18.55+4.77	0.54+0.12	0.079+0.035
Córdoba	52.68+52.51	0.52+0.48	0.109+0.051
Posadas	19.57+2.64	0.67+0.13	0.134+0.068
Lora del Río	18.04+2.19	0.49+0.07	0.072+0.021
Coria del Río	20.74+5.03	0.52+0.10 0	.135+0.024
Sanlúcar de B	20.58+2.93	0.56+0.12	0.095+0.057

Tabla III. Resumen de los resultados (ppb) obtenidos (X+-SD) de metales pesados en peces del río Guadalquivir.

Especie	Hg	Pb	Cd
<i>Salmo gairdneri</i> (trucha)	25.05+18.01	106.01+43.26	16.26+4.77
<i>Liza ramada</i> (lisa)	63.34+28.15	54.04+43.43	10.35+4.93
<i>Barbus barbus</i> (barbo)	95.75+38.39	199.46+102.4	16.66+6.93
<i>Ciprinus carpio</i> (carpa)	146.99+89.42	197.07+94.30	17.11+8.59
<i>Procambarus</i> <i>clarkii</i> (cangrejo rojo)	100.06+29.60	336.00+163.4	30.77+14.2
<i>Anguilla</i> anguilla (angila)	434.83+222.5	418.90+222.6	36.01+23.0

Trabajos de investigación publicados como consecuencia del proyecto de investigación n. 32.121-03 del C.S.I.C.:

Jodral, M., Polo, L.M., Jordano, R., Zurera, G., Rincón, F. y Pozo Lora, R., «Pesticidas organoclorados en aguas, sedimentos y peces del río Guadalquivir», *Congreso Internacional de Alimentos Naturales y Biológicos*, Madrid, 1987.

Jodral, M., Polo, L.M., Jordano, R., Zurera, G., Rincón, F. y Pozo Lora, R., «HCB en el río Guadalquivir», *XXI Reunión Bienal de la Real Academia Española de Química*, Murcia, 1988.

Rincón, F., Tesis doctoral: «Investigaciones sobre metales pesados en peces del río Guadalquivir», Facultad de Veterinaria, Universidad de Córdoba, 1986, Director: R. Pozo Lora.

