

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO

FACULTAD DE FARMACIA

*DEPARTAMENTO DE ANALISIS QUIMICO APLICADO Y
BROMATOLOGIA-TOXICOLOGIA*

ESTUDIO DE LAS AGUAS DEL RIO TAMBRE

Memoria presentada en la
Facultad de Farmacia de la
Universidad de Santiago para
optar al Grado de Doctor por

MARIA ASUNCION LAGE YUSTY.

Santiago, abril de 1979.

Depósito Legal: C-363-1979

ISBN: 84-7191-117-3

JESUS SIMAL LOZANO, Catedrático y Director del Departamento de Bromatología-Toxicología y Análisis Químico Aplicado de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela,

CERTIFICO: Que la Tesis titulada: *Estudio de las aguas del río Tambre* presentada por la Licenciada en Farmacia Dña. *MARIA ASUNCION LAGE YUSTY* para optar al Grado de Doctor, ha sido realizada bajo mi dirección en el Departamento de Bromatología-Toxicología y Análisis Químico Aplicado de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que conste, expido la presente en Santiago de Compostela a veinte de abril de mil novecientos setenta y nueve.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Simal Lozano', written in a cursive style with a horizontal line underneath.

Verificado el ejercicio del Grado de Doctor en la Universidad de Santiago de Compostela, ante el tribunal formado por los Profesores:

Presidente: Dr. D. Rafael García Villanova

Vocales: Dr. D. Jesús Simal Lozano

Dr. D. Abel Mariné Font

Dr. D. José María Creus Vidal

Secretario: Dr. D. Florencio Moreno García

el día 1 de junio de 1979, obtuvo la calificación de

SOBRESALIENTE "Cum laude"

Deseo expresar mi agradecimiento a los
Profs. D. Jesús Simal Lozano y D. José M^a
Creus Vidal por su continúa orientación en
mi formación científica.

A todos mis compañeros del Departamen-
to por las ayudas, que en todo momento me
han proporcionado.

INDICE GENERAL

	<u>Página</u>
ABREVIATURAS -----	11
1.- INTRODUCCION -----	13
1.1.- Interés del tema. -----	13
1.2.- Aprovechamiento del agua de los ríos ----	15
1.3.- Problemas de contaminación -----	16
1.4.- Parámetros de interés en las aguas y su sig nificado -----	20
1.5.- Aspectos legislativos -----	27
2.- ANTECEDENTES -----	35
2.1.- Referencias sobre trabajos similares reali zados en otros ríos -----	35
2.2.- Antecedentes bibliográficos de los paráme tros medidos -----	38
3.- PARTE EXPERIMENTAL -----	57
3.1.- Descripción del río Tambre -----	57
3.2.- Estaciones de muestreo. -----	59

3.3.- Datos pluviométricos. -----	61
3.4.- Preparación de las muestras. -----	62
3.5.- Métodos empleados: -----	63
3.5.1.- Métodos físicos: -----	63
3.5.1.1.- Temperatura	
3.5.1.2.- Conductividad	
3.5.2.- Métodos potenciométricos: -----	65
3.5.2.1.- pH.	
3.5.2.2.- Potencial redox.	
3.5.2.3.- rH.	
3.5.2.4.- Cloruros.	
3.5.2.5.- Fluoruros.	
3.5.2.6.- Bicarbonatos	
3.5.2.7.- Alcalinidad hasta pH 4,40.	
3.5.2.8.- Acido carbónico libre (pH 8,40).	
3.5.2.9.- Anhídrido carbónico combi- nado.	
3.5.2.10.-Anhídrido carbónico agre- sivo a la cal.	
3.5.2.11.-Método electrométrico pa- ra oxígeno disuelto.	
3.5.3.- Métodos gravimétricos: -----	76
3.5.3.1.- Materias en suspensión.	
3.5.3.2.- Resíduo fijo.	
3.5.4.- Métodos de análisis espectral: ab- sorciometría molecular y atómica. -	77
3.5.4.1.- Espectrofotometría ultra violeta:	
3.5.4.1.1.- Nitratos.	
3.5.4.2.- Espectrofotometría visi- ble.	
3.5.4.2.1.- Turbidez.	
3.5.4.2.2.- Hierro.	
3.5.4.2.3.- Nitritos	
3.5.4.2.4.- Fluoruros.	

- 3.5.4.2.5.- Sulfatos. Método del cromato bórico.
- 3.5.4.2.6.- Sulfatos. Método de la turbidez.
- 3.5.4.2.7.- Fosfatos.
- 3.5.4.2.8.- Sílice.
- 3.5.4.3.- Espectrofotometría infrarroja.
- 3.5.4.3.1.- Hidrocarburos.
- 3.5.4.4.- Espectrofotometría de emisión atómica.
- 3.5.4.4.1.- Sodio.
- 3.5.4.4.2.- Potasio.
- 3.5.4.5.- Espectrofotometría de absorción atómica:
- 3.5.4.5.1.- Cobre.
- 3.5.4.5.2.- Zinc.
- 3.5.4.5.3.- Cromo.
- 3.5.4.5.4.- Cadmio.
- 3.5.4.5.5.- Bismuto.
- 3.5.4.5.6.- Plomo.
- 3.5.4.6.- Métodos colorimétricos visuales.
- 3.5.4.6.1.- Amoníaco.
- 3.5.4.6.2.- Cianuros.
- 3.5.5.- Métodos volumétricos: ----- 105
- 3.5.5.1.- Dureza total.
- 3.5.5.2.- Calcio.
- 3.5.5.3.- Magnesio.
- 3.5.5.4.- Cloruros.
- 3.5.5.5.- Carbonatos.
- 3.5.5.6.- Alcalinidad a la fenolftaleína.
- 3.5.5.7.- Alcalinidad al naranja de metilo.
- 3.5.5.8.- Acido carbónico libre.
- 3.5.5.9.- Oxígeno disuelto.
- 3.5.5.10.-Materia orgánica.
- 3.5.5.11.-Demanda bioquímica de oxígeno no 5 días.

3.5.6.- Método manométrico: -----	118
3.5.6.1.- Demanda bioquímica de oxígeno 5 días.	
3.5.7.- Método cromatográficos: -----	120
3.5.7.1.- Cromatografía de gases: Residuos de pesticidas.	
3.5.7.2.- Cromatografía de intercambio iónico: Miliequivalentes totales.	
3.5.8.- Análisis bacteriológico. -----	124
3.5.9.- Análisis microscópico del sedimento -----	128
4.- RESULTADOS Y DISCUSION. -----	128
5.- CONCLUSIONES. -----	159
6.- BIBLIOGRAFIA. -----	163

ABREVIATURAS

Alc. Fenolf. = Alcalinidad a la Fenolftaleína.
Alc. Nar. met. = Alcalinidad al Naranja de Metilo.
A.O.A.C. = Association of Official Analytical Chemists.
A.P.D.C. = Amonio Pirrolidin Ditiocarbamato.
CO₂ agres. = Anhídrido carbónico agresivo a la cal.
CO₂ comb. = Anhídrido carbónico combinado.
D.B.O₅ = Demanda Bioquímica de Oxígeno 5 días.
Dureza T. = Dureza Total.
IAWR = International Association Water Rhin.
I.G.P. = Índice General de Polución.
IWSA = International Water Supply Association.
Mat. Organ. = Materia orgánica.
Mat. susp. = Materias en suspensión.
meq. tot. = Miliequivalentes totales.
M.I.B.K. = Metil Isobutil Cetona.
N.D. = No Detectable.
N.M. = No Medible.
O.M.S. = Organización Mundial de la Salud.
O.N.U. = Organización de Naciones Unidas.
Pest. = Pesticidas.
Pot. redox. = Potencial redox.
ppm = Parte por millón (mgr/litro).
Resid. fijo = Resíduo fijo.
Suma an. = Suma de miliequivalentes aniónicos.
Suma cat. = Suma de miliequivalentes catiónicos.
t^a. = Temperatura.
Abreviaturas generales de unidades de volumen o masa.

1.- INTRODUCCION

1.1.- INTERES DEL TEMA:

El agua es un elemento indispensable para la vida. Constituye el alimento más importante para los seres vivos en general y para la humanidad en particular. Los factores determinantes de la alimentación del hombre fueron en una época el agua y los vegetales, y éste se encontraba junto a una corriente fluvial. Quizá también la atracción que el hombre sentía por el agua se viera aumentada por una especie de subconsciente colectivo que le indicaba que el agua era el origen de la vida. Tales de Mileto ya consideraba el agua como el único elemento del cual se formaban los otros cuerpos (1). Antiguamente existía un concepto único de las palabras agua y río.

El agua, cubre las $\frac{3}{4}$ partes de la superficie de la tierra, formando los océanos, los mares, los ríos, etc. El sol calienta esta gran superficie y el vapor de agua formado va saturando la atmósfera. Al llegar a las capas frías de la atmósfera, este vapor de agua se condensa y forma las nubes, que al saturarse originan las lluvias, nieves, etc. El agua que vuelve a la superficie de la tierra cierra el llamado ciclo hidrodinámico. El agua puede seguir dos caminos: penetrar al interior de la tierra para dar origen a las aguas subterráneas o discurrir por la superficie en forma de agua de escorrentías. En último extremo, unas y otras, al discurrir por la tierra, darán origen a los ríos.

Los ríos han tenido siempre mucha importancia para la sociedad humana. Desde la historia antigua se conocen

nombres como el de Ganges en Pakistán, el Jordán en Israel y el Nilo en Egipto.

Los ríos constituyen para el conjunto de la especie humana la principal fuente de agua, si bien tan sólo contienen aproximadamente el 0,01% del agua que existe en el globo terráqueo. Esta importancia del agua de los ríos es resultado de su fácil disponibilidad y de su calidad superior comparada con el agua estancada y/o de los mares (2).

En los albores de la humanidad, la necesidad que tiene el hombre de consumir directamente agua, es decir, de beber, no constituía un problema, ya que se disponía de agua en cantidad y calidad suficientes. Por otra parte, en una época con alta tasa de mortandad debida a múltiples causas, no se le daba importancia al hecho de que al guién pudiera morir por ingerir agua en malas condiciones o que de vez en cuando se declaraban epidemias que diezma ran poblaciones enteras.

Pero, poco a poco, la humanidad se va haciendo más exigente. No obstante hasta hace relativamente poco las condiciones elementales que el agua debía reunir para ser potable, se reducían al hecho de que fuera atractiva a la vista, y suficientemente fría para refrescar. Este hecho llevó a los antiguos (griegos, romanos) a filtrarla, en algunos casos parece ser que incluso con carbón. En 1829, en Londres se filtraba aún el agua de abastecimientos úni camente por motivos estéticos. El descubrimiento de los microorganismos puso en juego un nuevo factor, pero aún se ignoraba la presencia de bacterias patógenas en el agua de bebida. Hasta finales del siglo XIX no se admitió que los microorganismos podían provocar enfermedades y la normalización de un control bacteriológico no se ha realizado hasta principios del siglo actual (3).

En un río se realizan funciones que son vitales para su naturaleza. Su idiosincrasia está influida por una serie de caracteres:

- precipitaciones.
- características de las litofacies de la cuenca.
- permeabilidad de los terrenos.
- pendiente de los mismos.
- cauce subvalveo.

El río nace pequeño, de un manantial poco caudaloso en la mayoría de los casos, para iniciar su curso que continuará hasta llegar al mar (4).

1.2.- APROVECHAMIENTO DEL AGUA DE LOS RIOS:

Cuando la densidad de población en la cuenca fluvial de un río aumenta, también lo hace el uso del agua del río para distintas aplicaciones; unas totalmente beneficiosas, como el suministro de agua a poblaciones, y la pesca que ha servido desde antiguo como alimento al hombre, y otras de explotación provechosa como riego, uso recreativo e industrial pero que pueden dar lugar a problemas en cuanto a la descarga de desperdicios y al arrastre o transporte de materiales agrícolas (pesticidas, fertilizantes, etc.), desechos humanos y/o industriales.

El aprovechamiento del agua de los ríos para producción de energía mediante las centrales hidroeléctricas (5) y hasta hace poco en pequeñas aceñas o molinos de agua, es uno de los procesos industriales más limpios y de menos efectos contaminantes que se conocen. Sin embargo al alterar las condiciones naturales de los cauces del agua, el hombre introduce modificaciones en las características de la misma. Estas alteraciones son consecuencia de la modificación ocasionada en el cauce del río por la creación del consiguiente lago artificial, lo

que constituye una variación en las características ecológicas de las aguas. Además al no efectuarse las escalas adecuadas, no será posible la puesta y consecuentemente el desarrollo de la riqueza piscícola.

La creación del embalse, al producir una discontinuidad en el régimen normal de un río, va a interrumpir el transporte de materias sólidas del mismo, dando lugar a un proceso de sedimentación de estas materias, seguido de un proceso de decantación con el consiguiente arrastre de un gran número de bacterias. En cuanto al aprovechamiento de las aguas para abastecimiento humano, tanto de poblaciones como de industrias, esto supone una depuración química o técnica de las mismas, según se pretenda potabilizarla, o tan sólo eliminar o corregir algún componente indeseable a un determinado uso industrial.

Todas las industrias, en general, situadas en las orillas de los ríos, utilizan sus aguas, aunque casi todas ellas crean problemas a veces solamente estéticos y en ocasiones de polución y/o contaminación.

1.3.- PROBLEMAS DE CONTAMINACION.

Tan pronto como la descarga de desperdicios en el río sobrepasa un cierto umbral, a partir del cual la dilución de los polucionantes y la capacidad de autodepuración del río ya no son capaces de restablecer la calidad natural del agua, el hombre se enfrenta con una multitud de problemas. Las implicaciones más importantes del deterioro de la calidad del agua en el río son (2):

- 1) Aumento del riesgo de epidemias de enfermedades infecciosas, tales como peste, cólera, tífus, etc.

- 2) Muerte de la fauna (peces, cangrejos, etc.) al disminuir el contenido en oxígeno disuelto.
- 3) Aumento de la eutrofización (desarrollo desproporcional de algas) por incremento de fosfatos y materia orgánica.
- 4) Aumento de la cantidad de sustancias que provocan una toxicidad crónica en el ecosistema (carcinógenos, pesticidas, organoclorados, metales pesados tóxicos como Hg, Pb, Cd, Bi, etc.).

La polución o contaminación se refiere a determinadas características de las aguas que, por consecuencia de circunstancias naturales, o más frecuentemente de aportaciones de aguas residuales, modifican la composición inicial de aquellas empeorando su calidad.

Según algunos autores polución es una modificación de los elementos físicos, químicos o biológicos del agua, provocados por descargas de productos líquidos, gaseosos o sólidos en las aguas superficiales o subterráneas, convirtiéndolas en peligrosas o nocivas para la salud pública, la seguridad o la prosperidad de la población, o bien haciéndolas inutilizables para los usos domésticos, agricultura, industria, el mantenimiento de la vida de los peces y de otros organismos acuáticos y para la práctica del deporte. Mientras que para la ONU, polución es cualquier factor que altere o afecte a los usos a que el agua va destinada (6).

En general los términos de polución y contaminación se consideran sinónimos (7), aunque la contaminación (8), referida al agua y en sentido estricto debe significar la introducción en la misma de microorganismos que la hacen impropia para el consumo humano, en especial microorganismos patógenos. En este sentido la contaminación es un tipo especial de polución.

La polución que se presenta actualmente en los ríos es ocasionada principalmente por:

- 1) La más antigua como consecuencia de la población asentada en sus márgenes, es decir, debida a la descarga de residuos domésticos del habitat, y/o de granjas.
- 2) La debida a los vertidos procedentes de la industria en general, (serrerías, estaciones de servicio, tene-rías, mataderos, etc.), que no sufren una depuración previa.
- 3) La polución accidental, debido a vertidos de aceites y productos petrolíferos, pesticidas, insecticidas, que pueden llegar al río.

En efecto, el aumento de población, la elevación del nivel de vida, el incremento de la industria, los actuales procedimientos de fabricación, la industrialización de regiones hasta ahora de caracteres agrícolas, son factores que por una parte implican un mayor consumo de agua, planteando dificultades crecientes al abastecimiento de agua potable y obligando a la utilización en gran escala de aguas superficiales por la limitación de las posibilidades de explotación de aguas subterráneas. Por otra parte estas circunstancias producen también a un ritmo paralelamente ascendente, aguas residuales domésticas e industriales que provocan la agravación del problema de su eliminación.

De forma inevitable, una gran parte de este enorme volumen de residuos va a parar a los ríos o lagos, que desde siempre han constituido su forma normal de evacuación.

El aprovechamiento posterior de tales aguas así polucionadas, plantea una compleja situación, obligando a resolver previamente problemas de orden técnico, sanitario, legal, administrativo, financiero, y hasta político, generalmente involucrados entre sí (6).

En cuanto al coeficiente de restitución del agua a los ríos, se estima que en Francia es del 93% para agua de uso industrial y del 80% para agua potable muni-

cipal. En cambio el consumo neto agrícola es más elevado, siendo la restitución un 60% para irrigación y solo un 30% para riego por aspersión (9).

Estos altos índices de devolución señalan que el problema no se centra tanto en el consumo del agua como en las condiciones en que ésta se devuelve. Si el agua estuviera sin alterar, como exige la ley de aguas de 1968, realmente no podrían existir problemas de agua. Pero el hecho es que el agua tiene muy diversos usos y se devuelve al río en distintos estados de degradación (10).

Debido a todo ello, la utilización del agua de los ríos para la alimentación humana queda subordinada a un tratamiento difícil y costoso, sin que se asegure siempre la producción de un agua verdaderamente potable.

Como sustancias poluentes sólo se consideran las materias minerales y orgánicas disueltas o en suspensión y los gases. Pero el agua, la de los ríos en particular, no es un medio estéril, es viviente y permite la existencia de numerosos organismos, plantas, animales, microorganismos, etc. En el estado natural puro, el conjunto posee un equilibrio prácticamente estable, regulado especialmente por la acción de la clorofila.

Las materias en suspensión, las materias colorantes, modifican la transparencia y la claridad del medio. La acción de la clorofila si es lenta, disminuye la producción de oxígeno y hay una tendencia a la instalación de condiciones anaerobias.

El equilibrio entre las aguas y el fondo está modificado. Este último, conteniendo materias orgánicas que no han podido evolucionar llegan a ser la sede de las fermentaciones, mientras que en los lechos sanos está constituido por depósitos enteramente mineralizados. Las materias pueden subir de nuevo acompañando a las liberaciones de gases y crear en la superficie zonas de aspecto desagradable y malolientes.

Los elementos tóxicos, no solamente los productos evacuados por las industrias, sino también los utilizados en las limpiezas domésticas, o en la lucha contra los insectos, roedores, etc. tienen un efecto directo sobre la flora y la fauna, que se añaden a aquellos otros factores.

Los desechos procedentes de la vida doméstica cargan exageradamente el medio receptor. Ellos contienen generalmente gérmenes peligrosos, bacterias patógenas, virus, etc. que los procedimientos convencionales pueden no eliminar.

La observación del aspecto del río, permite apreciar en general el grado de polución en que se encuentra (11).

1.4.- PARAMETROS DE INTERES EN LAS AGUAS Y SU SIGNIFICADO.

Dentro de los distintos parámetros que puedan ser utilizados para determinar la calidad del agua de los ríos, tenemos las características organolépticas, físicas y fisicoquímicas, químicas, biológicas, microbiológicas, etc. de las que se han seleccionado las siguientes:

El color que puede aparecer en las aguas de los ríos, es un indicador de contaminación debido a vertidos procedentes de fábricas de papel y textiles, curtidos, mataderos y otras industrias; los componentes presentes en las aguas residuales absorben una cierta longitud de onda de la luz y reflejan las restantes, es un hecho ya conocido para indicar la razón del color en los ríos. El color interfiere con la transmisión de la luz solar en la corriente y por lo tanto disminuye la acción fotosintética. También puede interferir la absorción del oxígeno.

no de la atmósfera, aunque no existe una prueba positiva de este hecho (12).

La contaminación visible frecuentemente causa más problemas a la industria que la contaminación invisible. La contaminación que no se ve y que no produce molestias es, a menudo, tolerada por los organismos estatales, mientras que la visible produce una indignación pública sobre las aguas residuales causantes. Además, las plantas de tratamiento municipales e industriales tienen una gran dificultad, y muy poco éxito, para eliminar el color del agua bruta.

El olor es también indicador de contaminación, ya que las aguas puras son inodoras.

La temperatura, tiene gran influencia en el sabor de las aguas. Un incremento en la temperatura de la corriente producida por un vertido, tiene diferentes aspectos adversos. Las aguas de los ríos que varían de temperatura rápidamente son de tratamiento difícil en las plantas municipales e industriales. Como el agua caliente tiene una densidad menor que la fría se produce una estratificación que es causa de que la mayor parte de los peces se retiren a la zona profunda de la corriente. Puesto que hay menos oxígeno disuelto en el agua caliente que en la fría, la vida acuática sufre y hay menos oxígeno para la degradación natural biológica de cualquier contaminación orgánica descargada en las aguas superficiales calientes. También se incrementa la acción bacteriana en altas temperaturas, lo que produce una acelerada disminución de los recursos de oxígeno en el río (12).

El pH expresa la acidez o alcalinidad del agua, acidez actual y puede tener diferente origen: natural o artificial. Como causa natural, encontramos el ácido carbónico disuelto; el ácido sulfúrico (cuando las aguas atraviesan terrenos de piritas o rocas volcánicas). La hidrólisis es uno de los fenómenos que produce reacción básica o ácida en las aguas. El pH varía también en función de los

vertidos de las industrias. El valor del pH tiene influencia en muchas reacciones que se producen en el agua; la eficacia de la actuación de los desinfectantes es distinta según el pH; influye también en el control de los tratamientos químicos, etc. (13). Los ácidos y/o álcalis que pueden ser descargados por plantas industriales o de otro tipo, hacen que el río no sea utilizable para fines recreativos ni para la propagación de los peces o de otra forma de vida acuática.

El rH o potencial de óxido-reducción, es el cologarítmico de la presión de equilibrio de hidrógeno en el medio. Si este rH está comprendido entre 0 y 27 indica que el medio es reductor, mientras que si está entre 27 y 54 es oxidante (9).

La turbidez es generalmente muy elevada en los ríos contaminados en donde vierten efluentes residuales.

Las materias en suspensión disminuyen el oxígeno en las aguas de los ríos.

Entre las determinaciones químicas que se pueden hacer en el agua de los ríos tenemos:

La presencia de sales inorgánicas, procedentes de la naturaleza, y que también llevan los residuos inorgánicos, que endurecen el agua y hacen que no sea utilizable, para usos industriales, domésticos o agrícolas.

Las aguas cargadas de sales producen incrustaciones en los sistemas de distribución de aguas, aumentando la resistencia a la circulación y disminuyendo su capacidad de transporte. El sulfato magnésico, un constituyente que es particularmente molesto en las aguas duras y de otra parte tiene efectos purgantes en las personas.

Las sales inorgánicas, especialmente nitrógeno y fósforo, aumentan el crecimiento de los seres de vida microscópica y algas en las aguas superficiales. Aunque las algas son una forma secundaria de contaminación, pue

den ser de extrema importancia. Tienen la ventaja que añaden oxígeno disuelto a la corriente, pero es perjudicial la carga orgánica con que contribuyen después de su muerte.

Sin embargo, una ausencia total de sales produce un agua corrosiva y/o sin gusto, mientras que un cierto grado de dureza aumenta el desarrollo de una película protectora en la superficie y da al agua más sabor.

Los fluoruros existen en estado natural en las aguas de los ríos, y son componentes esenciales del agua potable, sobre todo para prevenir la caries infantil, pero si su concentración es excesiva puede dar lugar a fluorosis dental o incluso a fluorosis endémica acumulativa (14).

Los nitratos y nitritos pueden ser peligrosos para los lactantes y tal vez también para niños de más edad, por provocar una metahemoglobinemia. Se ha pensado en la posibilidad de que se forme nitrosamina in vivo por reacción entre los nitritos ingeridos y las aminas secundarias o terciarias existentes en los alimentos. A causa de su posible acción carcinogénica, las nitrosaminas pueden ser peligrosas para el hombre (14).

El plomo es un tóxico acumulable que puede aparecer en el agua de los ríos contaminados por los vertidos de diferentes industrias. Su concentración máxima admisible en el agua potable es de 0,10 mgr/l (14).

El cadmio, cuyo origen puede ser natural o industrial, tiene una concentración máxima admisible de 0,01 mgr/l en el agua potable (14), ya que se ha comprobado, en animales de experimentación, que cantidades pequeñísimas de cadmio pueden tener efectos tóxicos sobre el riñón y el aparato circulatorio. La toxicidad del cadmio puede depender de la presencia de otros oligoelementos como el zinc (15).

El cromo, por su posible toxicidad (15) tiene un límite sanitario muy bajo (0,05 mgr/l como máximo). No es

posible eliminarlo en una estación de tratamiento para aguas potables. Su presencia en los ríos se puede atribuir en exclusiva a los vertidos sólidos o líquidos como consecuencia de una actividad industrial (16).

El bismuto es también un metal tóxico que no debe existir en el agua. El cobre y zinc son menos tóxicos que los anteriores (15) y se admiten como límites máximos en el agua potable hasta 1,5 mgr/l (17).

Los cianuros que excepcionalmente como consecuencia de vertidos industriales puedan estar en las aguas de los ríos, presentan una toxicidad que depende de la sal que es té presente en el agua (18). Pero siempre que la contaminación no sea excesiva, puede eliminarse por las operaciones ordinarias de depuración.

Los hidrocarburos vertidos en las aguas por múltiples causas: desechos de productos petrolíferos procedentes de garajes, industrias petrolíferas, efluentes de fábricas, de gases, humus cuyas partículas son arrastradas por las aguas meteóricas, embarcaciones (19)... deben ser evaluados, si bien su sola presencia decide la no potabilidad del agua.

La demanda de oxígeno de estos desechos es muy importante, y el problema causado por este tipo de polución es debido a la gran estabilidad de dichos productos. La constante de velocidad de reacción de oxidación biológica de estos productos es mucho más débil que la comprobada en aguas de efluentes urbanos, lo que conduce, en la comparación precedente a frenar la demanda de oxígeno sobre una parte del río, pero por el contrario los efectos de esta polución son desgraciadamente comprobados sobre una porción más grande del curso de agua.

Mientras los hidrocarburos cubren la superficie del agua con una capa delgada, contribuyen a la modificación de cambios gaseosos con la atmósfera, pudiendo modificar la tensión superficial del agua. Esta película influye directamente sobre las reacciones fotosintéticas, disminuyen

do la flora acuática, y en consecuencia la capacidad piscícola al frenarse la fuente importante de producción de oxígeno.

Estos productos, en gran parte unidos a los aditivos que se encuentran mezclados a los elementos presentes en el agua del río, contribuyen a aumentar en grandes proporciones la toxicidad de productos tales como pesticidas que pueden encontrarse presentes en el curso de agua.

En el cuadro de aprovisionamiento en agua potable, de aglomeraciones, los efectos nocivos de hidrocarburos, se manifiestan:

- Al nivel de la salud del consumidor.
- Al nivel de la cualidad del gusto y olor en el agua de consumo.
- Al nivel del aspecto estético del agua.
- Al nivel del tratamiento del agua.

Desde el punto de vista de la salud del consumidor es prácticamente imposible beber, por inadvertencia, un agua conteniendo suficientes hidrocarburos para que los efectos tóxicos puedan presentarse. En tales concentraciones, el gusto y el olor del agua son ya pronunciados (20).

Los pesticidas pueden contaminar las aguas de los ríos como consecuencia de una aplicación directa intencional (en lucha contra las hierbas acuáticas o insectos), de la descarga de efluentes industriales o de residuos líquidos para rociamiento; o bien de la contaminación accidental de una fuente de superficie o del arrastre por la lluvia de terrenos agrícolas tratados.

El uso de los pesticidas organoclorados para aplicaciones agrícolas debido a su elevada toxicidad (18) ha sido prohibido en algunos países. Sobre todo el DDT que presenta una gran persistencia.

La materia orgánica consume el oxígeno de los ríos y crea olores y gustos desagradables, en general condiciones sépticas.

Los peces y la mayor parte de la vida acuática se asfixian por falta de oxígeno y la concentración de éste combinada con otras condiciones determina en los ríos la vida o la muerte de los peces. Este déficit de oxígeno causado por la materia orgánica, se considera como el factor más recusable en la contaminación de los ríos.

La demanda biológica de oxígeno (D.B.O₅), es el consumo de oxígeno durante la oxidación biológica de la materia orgánica de una agua bajo determinadas condiciones. Como la cantidad de oxígeno requerida para convertir una cantidad dada de un compuesto oxidable biológicamente hasta anhídrido carbónico y agua, es fija, se puede interpretar semicuantitativamente el dato de D.B.O₅ en condiciones de altas concentraciones de materia orgánica, así como la tendencia de consumo de oxígeno.

La concentración de oxígeno disuelto presente en un curso de agua, es de gran interés desde el punto de vista del control de la polución de agua, y la prueba de D.B.O₅ es útil para proporcionar una estimación sobre la cantidad probable de oxígeno que puede ser consumida por una cantidad dada de agua residual descargada sobre un agua receptora (21).

Otro análisis de interés en el agua de los ríos, es el bacteriológico, ya que puede estar contaminada con microorganismos procedentes de aguas residuales de origen doméstico, o de determinadas industrias, como mataderos, industrias de conservas vegetales y frutas, etc. Estas bacterias son principalmente de dos tipos: 1° Bacterias que ayudan a la degradación de la materia orgánica y modifican la situación de la curva de oxígeno en el agua. 2° Bacterias que son patógenos para el hombre.

La presencia de estas últimas tiene gran importancia cuando el agua va a utilizarse en abastecimientos pú-

blicos, ya que existen gran número de enfermedades cuyo medio de transmisión es el agua, llamadas enfermedades hídricas.

En unos casos, la enfermedad se adquiere por ingestión del agua, pero en otros es por contacto cutáneo o mucoso, otras veces el agua interviene de una forma indirecta, en el sentido de que es necesaria para que en ella se multipliquen artrópodos o moluscos que son eslabones de la cadena epidemiológica de algunas enfermedades.

Las enfermedades transmisibles por el agua se pueden clasificar:

- De transmisión directa: Hepatitis, tifus, cólera, poliomielitis.
- De transmisión indirecta: Fiebre amarilla, paludismo, etc.

En cuanto a los aspectos biológicos, la cantidad y calidad de las algas (23) que se presentan en un curso de agua, se puede determinar haciendo un análisis del sedimento, lo que nos orientará sobre el estado en que se encuentra el agua, ya que existen algas propias de aguas limpias, algas características de aguas contaminadas, y otras que proporcionan sabor y olor que pueden hacer al agua inservible para determinados usos.

1.5.- ASPECTOS LEGISLATIVOS.

Existen una serie de sistemas para mantener los cursos de agua en su estado normal, que varían desde los muy flexibles, hasta el establecimiento de rígidas leyes de control que definen las calidades de los cursos o de las

aguas. El tratamiento también dependerá de la situación del vertido en el curso del río.

En Estados Unidos existen dos criterios en relación con una protección rígida: Un grupo prefiere establecer las características máximas de los vertidos, y otro las del río.

Los del primer grupo requieren que en todos los efluentes de un cierto tipo de industria el vertido se mantenga inferior a un porcentaje fijado ó a unas máximas concentraciones del material contaminante. Este sistema es más fácil de controlar que el sistema de calidad en el río, y a menos que la calidad exigida a los efluentes sea muy estricta, no da una protección efectiva para una corriente sobrecargada.

El sistema de calidad en el río, se basa en establecer una clasificación de calidad para un río y regular cualquier vertido en la extensión necesaria para mantener esta calidad establecida previamente. El principal motivo de este sistema es proteger y reservar cada río para su mejor utilización (12). Sirve también para prevenir una contaminación excesiva y permite establecer unos planes de la calidad presente y futura del agua (24).

En términos absolutos, es difícil la clasificación de las aguas, y sobre ello existe cierto confusionismo por la cantidad de parámetros empleados para la tipificación y la disparidad de criterios y escuelas en ello comprometidas.

La complicación es mayor si tenemos en cuenta que las características empleadas son siempre cuantitativas, siendo así confusos los límites que dimanar de consideraciones empíricas (25).

En España siempre ha habido preocupación e interés por proteger las aguas superficiales contra los vertidos de sustancias nocivas, si bien con el transcurso del tiempo parte de dicha legislación ha quedado anticuada unas

veces, en otras ocasiones le ha faltado el respaldo económico para hacerla efectiva o se ha acusado la falta de la aconsejable coordinación para su plena rentabilidad (26).

En 1967 se aprobó el Código Alimentario Español (17) en el que se dan normas sobre la potabilidad de las aguas.

Existen también organizaciones internacionales como la IWSA (International Water Supply Association) que han trabajado reiteradamente sobre casos prácticos y diversos cursos de agua han sido objeto de estudio detallado. La comisión de la IWSA fué creada en Barcelona en 1957 iniciando su actividad con el estudio del río Llobregat. Otros ríos europeos y americanos han sido objeto de estudio y comparación, entre los que se encuentran el Sena y Marne, el Támesis, el Ohio, el Rhin, etc. (27).

La IAWR (International Association Water Rhin) realizó análisis del agua del Rhin y propuso unos valores límites para las sustancias contenidas, exigiendo la eliminación de todas aquellas nocivas, dudosas y tóxicas (28).

Estos valores límites eran de dos tipos (véase cuadros 1 y 2).

- A) Los previstos para procedimientos naturales de depuración.
- B) Los previstos para procedimientos de tratamiento profundo del agua, conocidos y suficientemente ensayados.

El Gobierno Federal de los Estados Unidos ha establecido unos límites provisionales de calidad del agua usada para: 1° Diversión, 2° Abastecimientos públicos de agua, 3° Pesca y vida animal, 4° Agricultura, 5° Industria (12).

GROSSMAN (29) da una información de los límites de calidad para el Estado de Nueva York, y RAMBOW y SYLVESTER (24) para el Estado de Washington. Otras calidades en el agua de los ríos han sido establecidas por la *New England Interstate Water Pollution Control Commission* y las de la

VALORES LIMITE DE LAS MEDIDAS GENERALES

GRUPO DE CALIDAD		A	B
Déficit de oxígeno	%	20	20
Conductividad eléctrica a 20°C	uS/cm	700	1.000
Color	mg/l pt	5	35
Perjuicios deriv. del olor (valor umbral)		10	100
Perjuicios deriv. del sabor (valor umbral)		5	35
Sustancias orgánicas en suspensión	mg/l	5	25

CUADRO 1

VALORES LIMITE PARA LAS SUSTANCIAS MINERALES CON
TENIDAS EN EL AGUA.

GRUPO DE CALIDAD		A	B
Peso total de las sus tancias disueltas	mg/l	500	800
Cloruros	mg/lCl ⁻	100	200
Sulfatos	mg/lCO ₄ ⁼	100	150
Nitratos	mg/lNO ₃ ⁻	25	25
Amoníaco	mg/lNH ₄	0,2	1,25
Hierro disuelto	mg/lFe	0,1	1
Manganeso disuelto	mg/lMn	0,05	0,5
Hierro total	mg/l	1	5
Fluoruros total	mg/l	1,0	1,0
Cianuros total	mg/l	0,01	0,05
Boro total	mg/l	1,0	1,0
Arsénico total	mg/l	0,01	0,05
Bario total	mg/l	1,0	1,0
Berilio total	mg/l	0,0001	0,0002
Plomo total	mg/l	0,03	0,05
Cromo total	mg/l	0,03	0,05
Cadmio total	mg/l	0,005	0,01
Cobalto total	mg/l	0,05	0,05
Cobre total	mg/l	0,03	0,05
Níquel total	mg/l	0,03	0,05
Selenio total	mg/l	0,01	0,01
Mercurio total	mg/l	0,0005	0,001
Zinc total	mg/l	0,05	1,0

Ohio River Sanitation Commission (12).

La Organización Mundial de la Salud ha publicado las Normas Internacionales para el Agua Potable, por vez primera en 1958, que han sido adoptadas por una serie de países, en parte ó en su totalidad, como base para formular normas nacionales y además se citan en el Reglamento Sanitario Internacional.

En 1963 se publicó una segunda edición de las Normas Internacionales, y debido a los nuevos conocimientos adquiridos y progresos en técnicas de identificación y determinación de concentraciones de los contaminantes, la OMS convocó en Ginebra, en marzo de 1971 un Comité de Expertos, que examinó los requisitos mínimos químicos y bacteriológicos que debe satisfacer el agua de los abastecimientos públicos para usos domésticos, publicando una lista con las concentraciones máximas convenientes y admisibles de las sustancias químicas, mencionando los métodos que permiten valorar estas sustancias (14). Véase cuadros 3 y 4.

LIMITES PROVISIONALES PARA LAS SUSTANCIAS TOXICAS EN EL AGUA POTABLE.

SUTANCIA	CONCENTRACION MAXIMA
Arsénico (en As)	0,05 mg/l
Cadmio (en Cd)	0,01 mg/l
Cianuro (en CN)	0,05 mg/l
Mercurio total (en Hg)	0,001 mg/l
Plomo (en Pb)	0,1 mg/l
Selenio (en Se)	0,01 mg/l

CUADRO 3.

SUSTANCIAS Y PROPIEDADES QUIMICA QUE INFLUYEN SOBRE LA ACEPTABILIDAD DEL AGUA PARA USOS DOMESTICOS

SUSTANCIA O PROPIEDAD	CONCENTRACION MAXIMA DESEABLE	CONCENTRACION MAXIMA ADMISIBLE
Sustancias decolorantes	5 unidades ^a	50 unidades ^a
Sustancias olorosas	Ninguna	Ninguna
Sustancias que dan sabor	Ninguna	Ninguna
Materias en suspensión	5 unidades ^b	25 unidades ^b
Sólidos totales	500 mg/l	1500 mg/l
pH	7,0 a 8,5	6,5 a 9,2
Detergentes aniónicos ^c	0,2 mg/l	1,0 mg/l
Aceite mineral	0,01 mg/l	0,30 mg/l
Compuestos fenólicos (en fenol)	0,001 mg/l	0,002 mg/l
Dureza total	2mEq/l d, e (100 mg/l CaCO ₃)	10mEq/l (500 mg/l CaCO ₃)
Calcio (en Ca)	75 mg/l	200 mg/l
Cloruros (en Cl)	200 mg/l	600 mg/l
Cobre (en Cu)	0,05 mg/l	1,5 mg/l
Hierro (total, en Fe)	0,1 mg/l	1,0 mg/l
Magnesio (en Mg)	30 mg/l o menos si hay 250 mg/l de sulfato; si la concentración de sulfato es inferior, pueden permitirse hasta 150 mg/l de magnesio.	
Manganeso (en Mn)	0,05 mg/l	0,5 mg/l
Sulfato (en SO ₄)	200 mg/l	400 mg/l
Zinc (en Zn)	5,0 mg/l	15 mg/l

CUADRO 4

a) De la escala platino-cobalto. b) Unidades de turbidez. c) En los distintos países se utilizan diferentes sustancias de referencia. d) Si la dureza es muy inferior, el agua puede tener otros inconvenientes como, por ejemplo, la disolución de los metales pesados de las tuberías. e) 1mEq/l de ión productor de dureza = 50 mg CaCO₃/l = 5,0 grados franceses de dureza = 2,8 (aproximadamente) grados alemanes de dureza = 3,5 (aproximadamente) grados ingleses de dureza.

MANCY y WEBER (21) proponen unos límites admisibles y otros deseables así como métodos de análisis para la de terminación de estos parámetros.

En los Estados Unidos de América la Agencia Federal para la protección del Ambiente ha realizado en 1975 una revisión provisional de las normas para el agua potable, publicando unas *Interim Primary Drinking Standards* en las que se manifiesta una nueva preocupación por los productos organoclorados sospechosos de producir cáncer.

También la URSS publicó en 1973 con las siglas GOST 2874-73 nuevas normas para el agua potable que ofrecen es pecial interés en lo que respecta al Fluor. Estas normas soviéticas son más estrictas en relación con los Nitratos y Nitritos (30).

2.- ANTECEDENTES

2.1.- REFERENCIAS SOBRE TRABAJOS SIMILARES REALIZADOS EN OTROS RIOS.

En España se han hecho diferentes estudios para conocer la composición y la calidad de las aguas de nuestros ríos siendo algunos de ellos analizados varias veces en distintas épocas.

HELLIN (31) en 1960 estudió las aguas de la cuenca del río Cenia, determinando: pH, temperatura, dureza total, permanente y temporal, carbónico libre, combinado y total, cloruros, sulfatos, oxígeno, poder reductor, nitratos y nitritos, amoníaco, residuo seco, sílice, calcio, magnesio, sodio, hierro y haciendo además el análisis bacteriológico.

En 1963, KOHAN y CATALAN (32) investigan sobre la polución del río Manzanares, realizando análisis de: materias en suspensión, residuo fijo a 110°C, conductividad eléctrica, bicarbonatos, carbonatos, cloruros, nitratos, nitritos, amoníaco, sulfatos, calcio, magnesio, sodio, potasio, sílice, aluminio, dureza total, permanente y temporal, pH, materia orgánica, oxígeno disuelto, demanda bioquímica de oxígeno 5 días y bacteriología en sus aguas.

CATALAN y GOMIS (33) hacen una investigación sobre la polución del río Gállego en 1964 haciendo las siguientes determinaciones: materias en suspensión, conductividad, bicarbonatos, carbonatos, cloruros, nitratos, nitritos, sulfatos, calcio, magnesio, sodio, potasio, materia orgánica, oxígeno consumido, dureza total, permanente y

temporal, pH y oxígeno disuelto.

En 1965, se estudiaron los ríos Mayor y Guadamejud por ALEIXANDRE, ALONSO, MATEOS y CATALAN (34), hallando el residuo fijo, conductividad eléctrica, bicarbonatos, carbonatos, cloruros, sulfatos, calcio, magnesio, sodio, potasio, sílice, materia orgánica, dureza total, permanente y temporal, pH y materias en suspensión.

En ese mismo año, CATALAN y BUSTOS (35) hacen un estudio de la composición química de las aguas del río Duero y de sus afluentes más importantes, viendo el residuo a 110°C, la conductividad, bicarbonatos, carbonatos, cloruros, nitratos, nitritos, sulfatos, calcio, magnesio, sodio, potasio, sílice, materia orgánica, durezas y pH.

La composición química de las aguas del río Guadiana y sus afluentes es analizado por los mismos autores CATALAN y BUSTOS (36), en 1965, haciendo las mismas determinaciones que en el río Duero y además el análisis de las materias en suspensión y de aluminio.

En 1966 CATALAN y GOMIS (37) estudiaron la composición química del Ebro y sus afluentes, analizando: materias en suspensión, residuo a 110°C, conductividad, bicarbonatos, carbonatos, cloruros, nitratos, nitritos, sulfatos, oxígeno disuelto, calcio, magnesio, sodio, potasio, sílice, materia orgánica, durezas y pH.

El río Turia fue estudiado en 1968 por ALONSO y MARTI (38) realizando las determinaciones de: materias en suspensión, sulfatos, cloruros, caudal, calcio, magnesio, dureza, alcalinidad, sílice, pH, conductividad y residuo a 110°C.

En 1971, CATALAN, CABO y MORA (39) analizan de nuevo el río Manzanares, haciendo además de las determinaciones anteriores (32) las de fosfatos, nitrógeno Kjeldahl, detegentes amónicos y demanda de cloro.

CASARES, GARCIA PUERTA y MARTINEZ PARA (40) analiza-

ron en 1973 el río Eresma, determinando: residuo seco a 110°C, cloruros, sulfatos, alcalinidad: nitratos, nitritos, amoníaco, calcio y magnesio, sodio y potasio, sílice, conductividad eléctrica, pH, demanda química de oxígeno y materias en suspensión.

En 1974 CATALAN y col. (41) estudian de nuevo el río Guadiana.

En ese mismo año, ESCOLANO (42) estudió la calidad de las aguas de los ríos Turon, Guadalteba y Guadalhorce, determinando: conductividad, cloruros, dureza, turbiedad, nitritos y nitratos, nitrógeno amoniacal y demanda bioquímica de oxígeno cinco días.

El río Bidasoa fue estudiado por LOIDI (43) en 1974, haciendo los siguientes análisis: color, olor, sabor, temperatura, cloruros, sulfatos, nitritos, nitratos, amoníaco, materia orgánica, carbónico libre, pH inicial y de equilibrio, durezas, alcalinidad, agresividad, metales pesados (Cu, Pb, Zn), hierro, sulfhídrico, putrescibilidad, test de cloro, calcio, magnesio, sodio, además del análisis bacteriológico.

FARALDO (44), en 1974 realizó un estudio sobre la contaminación de las aguas del río Guadiana determinando los siguientes parámetros: residuo fijo a 110°C, sulfatos, cloruros, bicarbonatos, nitritos, nitratos, calcio, magnesio, sodio, potasio, dureza total, demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno, pH y conductividad.

AGUILAR, DEWISE y MARTIN (45) realizaron en el mismo año un estudio sobre la contaminación de los ríos guipuzcoanos y su lucha contra ella, determinando: caudal, temperatura, color, turbidez, materias en suspensión y resistividad dentro de las características físicas. Entre las químicas: pH, sales de ácidos fuertes, cloruros, nitratos, alcalinidad total y libre, acidez libre, dureza total, y debida al magnesio, hierro, oxígeno disuelto, demanda química de oxígeno y demanda bioquímica de oxígeno. Y en algunos puntos análisis de detergentes, aceites y grasas, cro-

mo hexavalente, cianuros, arsénico y selenio.

En 1975, CANTO y GUARDIOLA (46) estudian la evolución de la polución del agua del río Llobregat, determinando los parámetros de: amoníaco, detergentes, cloruros, fosfatos y los índices de polución potencial y actual, en función de los análisis de cloruros, fluoruros, fosfatos, nitratos, dureza total, demanda bioquímica de oxígeno 5 días, coliformes, hierro, magnesio, zinc y cobre.

En este Departamento (47) hemos realizado un estudio de los ríos Sar y Sarela en el curso 1977-78 determinando temperatura, pH, conductividad, potencial redox, rH, turbidez, materias en suspensión, residuo fijo, hidrocarburos, amonio, nitritos, nitratos, sulfatos, fosfatos, cloruros, bicarbonatos, cianuros, dureza total, calcio, magnesio, cromo hexavalente, materia orgánica, demanda bioquímica de oxígeno cinco días y oxígeno disuelto.

Esta preocupación por la pérdida de calidad en las aguas de los ríos se ha visto reflejada también a nivel mundial, estudiándose entre otras la polución del agua del Rhin por la IAWR antes comentada (28) en donde se proponen unos valores límites para las sustancias contenidas (véanse, nuevamente, los cuadros 1 y 2).

2.2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS DE LOS PARAMETROS MEDIDOS.

Se han propuesto numerosos métodos en el análisis físico-químico de las aguas de los ríos para poder determinar la calidad o contaminación de los mismos.

Haremos una breve revisión bibliográfica de los disu

tintos métodos utilizados, en la determinación de los parámetros elegidos para conocer la calidad de las aguas del río Tambre.

DETERMINACIONES FISICO QUIMICAS:

pH:

La determinación del pH se puede hacer por medio de papel indicador incluso con décimas de unidad, presentado por distintas casas comerciales, obteniendo un valor suficientemente aproximado, pero para valores más exactos, se determina según el método oficial de la A.O.A.C. (48) por el cambio de potencial del electrodo de vidrio frente al de calomelanos usado como referencia, utilizando un aparato comercial normalizado denominado pHmetro.

Conductividad:

La A.O.A.C. (48) determina la conductancia específica mediante un conductímetro, a 25°C. En nuestro trabajo, la hemos determinado a 20°C, ya que se acerca más a la temperatura ambiente del laboratorio, y caso de no coincidir con este valor se hace la corrección según la obra de RODIER (49), como se indica en la Parte Experimental.

Potencial y rH:

La medida del Potencial de óxido-reducción, ha sido poco establecida en las aguas, de aquí que no hayan proliferado las determinaciones de este parámetro, sin embargo la firma Phillips (50) ha propuesto, entre otras, esta medida para juzgar la calidad de las aguas de los ríos en Si

ria, lo cual parece lógico ya que este valor puede detectar la polución de sustancias oxidantes o reductoras vertidas a un cauce, como se ha indicado anteriormente (apartado 1.4 de la introducción).

Turbidez:

El análisis de la turbidez, según LONDON (51) se realiza por un método de dispersión de la luz, mediante iluminación de la suspensión turbia. SANDESCU (52) utiliza un método basado en la medida de absorción con un galvanómetro.

El Instituto de Hidrología (53) recomienda un método nefelométrico, por considerar que es el más idóneo para conocer grandes y pequeñas variaciones en los valores de la turbidez.

Nosotros hemos seguido el método espectrofotométrico indicado por RODIER (49) midiendo la Absorción a 720 nm., ya que a dicha longitud de onda el color no presenta interferencias.

Materias en suspensión:

Los métodos mas usados para la determinación de las materias en suspensión son los gravimétricos, con filtración o centrifugación utilizados por RODIER (49), aunque recientemente la firma HACH (54) realiza este análisis mediante un rápido método fotométrico.

Resíduo fijo:

Para el análisis del resíduo fijo, el método más utilizado es una gravimetría, que es el que propone la A.O.A.C. (48) como *Official Final Action*, y recogido en

obras tradicionalmente utilizadas por los Farmacéuticos (55).

COMPONENTES INORGANICOS.

Cationes:

Amonio (NH_4^+).

Uno de los métodos mas conocidos es el de KJELDAHL (56).

MANCY y WEBER (21) determinan el amoniaco por nesle_rización directa, basándose en el desarrollo del color amarillo por adición del reactivo Nessler, modificando el método standard (57) que recomienda la separación del amoniaco de la muestra por previa destilación.

HARWOOD y col. (58) utilizan tres métodos automatizados basados en el color de la reacción del fenol-amoniaco- ClO^- , obteniendo distintas sensibilidades por variación del pH y catalizador.

BECKETT y WILSON (59) utilizan un electrodo de membrana sensible al amoniaco.

La A.O.A.C. (48) propone la destilación de la muestra por el método de KJELDAHL (56) y aplicación de colorimetría con reactivo Nessler o volumetría en el destilado.

B00 y col. (60) utilizan un método colorimétrico produciendo azul de indofenol con fenol e hipoclorito en una solución de borato alcalino. Este método, modificado, fue usado también por SCHEINER (61).

YAVUZ y HARRY (62) determinan el amoníaco en soluciones acuosas por espectrofotometría infrarroja, acompañada de preconcentración en zeolita.

En este trabajo hemos utilizado el método de nesslerización directa propuesto por RODIER (49) y el que indica CASARES (55).

Sodio y Potasio.

Para la determinación de estos metales en el agua el método más utilizado por diferentes investigadores como HERRES (63), MUELLER y WINDEMANN (64), GABRIELS (65), DHIR y col. (66) es la espectrofotometría de absorción atómica.

La AOAC (48) recomienda el uso de espectrofotometría de absorción atómica mediante una lámpara de sodio de cátodo hueco, y una lámpara de potasio de cátodo hueco.

Las normas analíticas de aguas del Instituto de Hidrología (53) usan para su determinación la fotometría de llama-emisión, éste método de emisión espectrofotométrica es el que utilizan KHARINAZOV y TRENDAFILOVA (67).

Nosotros los hemos determinado por espectrofotometría de emisión debido a la gran sensibilidad y sencillez que presenta el método.

Calcio y Magnesio.

FLEET y col. (68) determinaron el Calcio y el Magnesio mediante un método polarográfico.

Para la valoración de estos cationes son muy usadas las titulaciones complexométricas, usando distintos indicadores: ATSUKO y KEIHEI (69) utilizan azul de hidroxinaftol y NAGASAKI y TOEI (70) el ácido 4-[bis(carboximetil)amino-metil] 3-hidroxi-2-naftóico.

HULANICKI y TROJANOWICZ (71) determinan el calcio mediante un electrodo selectivo.

HERES (63), GABRIELS (65), DHIR y col. (66), utilizan la espectrofotometría de absorción atómica para la de terminación de Calcio y Magnesio.

Las normas analíticas de las aguas (53) determinan el Calcio por un método volumétrico (mediante complexona) con ácido calconcarboxílico como indicador; por fotometría de llama-emisión; y por absorción atómica y el Magnesio por complexometría con negro de Ericromo como indicador, y por espectrofotometría de absorción atómica.

La valoración por complexometría usando estos últimos indicadores, empleados también por CASARES (55) es la que hemos utilizado.

Hierro.

MERCK (72) propone una colorimetría, tratando el agua con ácido clorhídrico y tiocianato potásico, obteniendo una solución de color rojo debido a la reacción del Fe^{+++} .

WELZ y WIEDEKING (73) aplican la absorción atómica sin llama para la determinación de metales traza en aguas, entre ellos el hierro.

HARRISON y col. (74) utilizan la espectrofotometría de absorción atómica, extrayendo la muestra en un solvente orgánico con metil-isobutilcetona.

JAUNIAUX y col. (75) extraen el Hierro con disolventes con ayuda de la tiotenoilfluoro-acetona y de 8-diceto nas fluoradas y lo determinan por espectrofotometría de absorción atómica.

TOLI y otros (76) utilizan derivados de nitroso-fe-

no1 y nitroso-naftol como reactivos para la determinación espectrofométrica de hierro.

Las normas analíticas de aguas del Instituto de Hidrología (53) lo determinan colorimétricamente, reduciéndolo a estado ferroso y haciéndolo reaccionar con o-fenantrolina.

TWEETEN y KNOECK (77) complejan el hierro con dietilditiocarbamato y lo concentran en alcohol isoamílico, determinándolo por espectrofotometría de absorción atómica.

En este trabajo lo hemos analizado por un método espectrofotométrico indicado por RODIER (49) reduciéndolo al estado ferroso y leyendo la absorbancia debida al color formado por reacción con α 'dipiridilo.

Aniones:

Cloruros.

El método tradicional para la determinaciones de los cloruros es el de MOHR (78), recogido por CASARES (55) que se funda en una volumetría de precipitación con nitrato de plata.

JACOBSEN y TANDBERG (79) utilizan un método coulombi-métrico.

BERTHIER (80) emplea un electrodo específico orion para cloruros.

ZEILANOVA y SENYAVIN (81) analizan los cloruros potenciométricamente mediante un electrodo ión selectivo.

SEKERKA y col. (82) usan un electrodo de sulfuro

mercúrico-cloruro mercurioso.

El Instituto de Hidrología (53) propone un método potenciométrico provisto de una combinación de electrodos (vidrio y plata-cloruro de plata), pero que no diferencia entre iones cloruros y bromuros.

RAMIREZ-MUÑOZ (83) hace un análisis turbidimétrico, precipitando los cloruros con iones plata y midiendo la turbidez de la suspensión de cloruro de plata formado.

La A.O.A.C. (48) utiliza el método del nitrato mercúrico usando como indicador difenilcarbazona.

La European Brewing Convention Analysis Committee (84) hace un estudio del método de titulación conductimétrica con nitrato de plata y del método de titulación colorimétrica con Hg^{+2} (con difenilcarbazona como indicador) hallando que ambos tienen buena precisión, pero el conductimétrico presenta menos errores sistemáticos, y es recomendado su uso por su sencillez y precisión.

Los cloruros los hemos analizado en principio siguiendo el método de Mohr, pero debido a los inconvenientes que éste presenta, se ha utilizado un método potenciométrico puesto a punto en este Departamento (85).

Nitritos.

Para la determinación de nitritos los métodos más usados son los colorimétricos. El método standard es el de Griess-llosway (86) que se basa en la formación de un diazo-compuesto por diazotación con ácido sulfanílico y copulación con α -naftilamina, que es usado también por MANCY y WEBER (21).

RODIER (49) utiliza métodos colorimétricos usando el reactivo tetrahydroestricnio y el reactivo de Zambelli.

HENRIKSE y SELMER-OLSEN (87) diazotan el nitrito del agua con sulfanilamina y el producto lo acoplan con N-1 naftilenodiamina, formando un compuesto coloreado que se mide espectrofotométricamente.

GONZALER (88) los determina espectrofotométricamente después de tratarlos con ácido sulfanílico y N-1 naftilenodiamina.

GARG y MEHTA (89) forman también con los nitritos colorantes azoicos por interacción con ácido sulfanílico y copulación con piridinoles.

En este trabajo hemos realizado una variación espectrofotométrica del método de Griess-Ilosway (53).

Nitratos.

Una de las reacciones más sencillas y utilizadas para la investigación de los nitratos colorimétricamente, es la que dan con la brucina, que fue usada por primera vez por KERSTING (90) y estudiado después por diversos investigadores según indica VILLANUA (91).

MANCY y WEBER (21) realizan un análisis por espectrofotometría ultravioleta a 220 nm. leyendo la absorción de los componentes orgánicos disueltos, a 275 nm.

KEENEY y col. (92) utilizan un electrodo selectivo.

MERTENS y MASSART (93) comparan métodos espectrofotométricos y potenciométricos para la determinación de nitratos encontrando que el método más rápido, preciso y exacto es el de la espectrofotometría ultravioleta.

MONSELISE (94) mide la extinción de los nitratos a 220 nm. viendo que los resultados obtenidos por este método concuerdan con el de la brucina.

HULANICKI (95) hace uso de un electrodo selectivo.

La A.O.A.C. (48) propone a su vez la medida espectrofotométrica de la reacción de la brucina y PICCARDI y LEGITTIMO (96) estudian los factores que la afectan.

MILES y ESPEJO (97) comparan un procedimiento espectrofotométrico ultravioleta y el método del 2-4 xlenol, encontrando que el procedimiento ultravioleta no está sujeto a interferencias (sólo la materia orgánica, y se hace corrección a 275 nm.) y es rápido y sensible.

Este método, indicado a su vez por el Instituto de Hidrología (53) es el que hemos seguido.

Fluoruros.

El método más popular de fluoruros es el propuesto por LAMAR y DRAKE (98), basado en la acción decolorante de los fluoruros sobre el color rojizo formado por reacción con el oxiclورو de zirconio y el alizarin sulfonato sódico.

RODIER (49) utiliza un método espectrofotométrico, midiendo la transmitancia de la reacción de los fluoruros con solución de zirconio y eriocromocianina.

KE y REGIER (99) determinan los fluoruros potenciométricamente con un electrodo específico previa extracción con 8-hidroxiquinoleina.

COLLOMBEL y col. (100) proponen como electrodo específico el modelo Orion 94-09.

WARNER (101) lleva acabo el análisis de fluoruros en aguas de ríos y lagos por medio de un electrodo específico a pH 5,5.

DESCHREIDER y MEAUX (102) comprueban la precisión y exactitud de la determinación de fluor con un electrodo iónico específico.

LA A.O.A.C. (48) propone como método *Official Final Action* una colorimetría con nitrato de torio como reactivo y rojo de alizarina como indicador.

En este trabajo realizamos la determinación de fluoruros en las primeras muestras por el método espectrofotométrico de RODIER (49), haciéndolo después por un electrodo específico, con las condiciones indicadas por ALARY. (103).

Carbonato y Bicarbonato.

LA A.O.A.C. (48) utiliza como método *Official Final Action* una valoración con ácido clorhídrico o sulfúrico en presencia de fenolftaleína para la determinación de los carbonatos, y en presencia de Metil-naranja para los carbonatos, y bicarbonatos.

Este mismo método está propuesto en el libro de aguas de la Merck (72).

Debido a los inconvenientes de apreciación visual que presenta este método lo hemos sustituido por uno potenciométrico que se describirá en la Parte Experimental.

Sulfatos.

HENRIKSEN y BERGMAN-PAULSEN (104) describen un método colorimétrico precipitando los sulfatos con perclorato bórico disuelto en alcohol isopropílico.

ARCHER (105) los determina colorimétricamente con 2-aminopirimidina.

GJERSTEN y HOWARD (106) utilizan un método gravimétrico después de precipitar los sulfatos como sulfato bórico.

La determinación de los sulfatos por medida de la turbidez originada por la formación de sulfato de bario ha sido estudiada por SHAH (107), KRUG y col. (108), es el método propuesto por la A.O.A.C. (48), el Instituto de Hidrología (53), y el que se ha seguido en este trabajo, debido a los inconvenientes presentados por el método del cromatográfico (53) usado en un principio.

Fosfatos.

La A.O.A.C. (109) proponía como método *Official Final Action* la precipitación de fosfatos con solución de molibdato, y valoración con un ácido después de disolver en potasa.

RAMIREZ-MUÑOZ (110) adapta dos métodos colorimétricos basados en la formación de azul de molibdeno.

La A.O.A.C. (48) forma el fosfomolibdato de antimonio y lo reduce con ácido ascórbico en complejos intensamente azules.

La Merck (72) utiliza el reactivo molibdato-vanadato y lee espectrofotométricamente el color amarillo formado.

Este último método es el que hemos utilizado.

OTRAS DETERMINACIONES QUIMICAS.

Sílice.

Para su determinación se han propuesto diversos métodos. RODIER (49) propone uno gravimétrico volatilizando lo en forma de ácido fluosilícico, y otro colorimétrico midiendo la coloración azul del anhídrido sílico-molíbdi-

co formado. Este último método con ligeras variaciones es el que indica la Merck (72).

El análisis de sílice lo hemos hecho por el procedimiento colorimétrico de RODIER (49).

Dureza.

Los métodos más usados son las complexometrías, desde el método de SCHWARZENBACH/(111), recogido por CASARES (55) y modificado, usando distintos indicadores, por diversos autores como GUSEV (112).

PASOUSKAYA (113) utiliza una valoración conductimétrica para la dureza.

La A.O.A.C. (48) propone un método complexométrico. En este trabajo hemos seguido el que recoge CASARES (55).

Alcalinidad y Acidez.

La alcalinidad es determinada por FISHMAN (114) mediante titrimetría automática. La A.O.A.C. (48) determina la acidez valorando en presencia de fenolftaleína, y la alcalinidad por titulación potenciométrica. Este último método ha sido el utilizado en este trabajo.

Para el anhídrido carbónico libre, KEGEL (115) utiliza un método, en el que elimina los errores que pueden ocurrir en la determinación directamente con álcali.

FOGLEMAN (116) usa un sensor piezoeléctrico.

Nosotros hemos seguido un método potenciométrico que se describirá en la Parte Experimental.

Carbónico corrosivo y Agresividad a la Cal.

Merck (72) hace esta determinación en función del carbónico libre y combinado por medio de las Tablas de Lehman y Reus, aunque los métodos más usuales son los que determinan la agresividad por diferencia entre el carbónico combinado que presenta el agua directamente, y después de tratada con carbonato cálcico, como indican CASARES (55) y RODIER (49). Este último es el método que hemos seguido.

Oxígeno disuelto.

El método tradicional es el de WINKLER (117).

FADRUS y MALY (118) lo determinan fotométricamente usando la reacción con 3,3' dimetilnaftidina.

JONES y MULLEN (119) estudian el método de WINKLER, para ver el efecto del pH y DREW y col. (120) modifican el método tradicional.

La A.O.A.C. (48) utiliza para su determinación el método de la Azida sódica.

Se ha propuesto también el uso de electrodos de membrana por REEVES (121), y HALL (122) lo analiza por cromatografía de gases.

Nosotros hemos usado primeramente el método de WINKLER (117) pero debido a las numerosas causas de error que puede haber, hemos abandonado este método y usado posteriormente uno electrométrico mucho más exacto, usando el Medidor de oxígenos portátil de la firma HACH (123).

Materia orgánica.

Los métodos más usados son los que utilizan dicromato potásico, como indican MANCY (21), MATER (124) y la

A.O.A.C. (48), y los que utilizan como oxidante permanganato potásico, como RODIER (49) y el Instituto de Hidrología (53), siendo este último el de uso más generalizado en España, recogido por CASARES (55) y utilizado en el presente trabajo.

Demanda bioquímica de oxígeno 5 días.

El método más corriente consiste en determinar el oxígeno disuelto de la muestra de agua recién recogida, y después de incubada durante 5 días, bien por el método de WINKLER (117) o el de la A.O.A.C. (48), y por diferencia hallar la demanda bioquímica de oxígeno.

WELLS (125) sugiere pequeñas modificaciones en la de terminación del oxígeno disuelto, diluyendo y aireando la muestra de agua.

REES (126) introduce una modificación en el método de WINKLER (117) determinándolo colorimétricamente.

Existen además métodos manométricos, propuestos por diversos autores y recogidos por MANCY y WEBER (21).

Nosotros hemos usado el método tradicional de Winkler, y más tarde uno manométrico propuesto por la HACH (127).

Cianuros.

NOTA (128) determina los cianuros en agua por cromatografía de gases, formando el cianuro de bromo, y utilizando un detector de captura de electrones.

CLYSTERS (129) hace determinaciones potenciométricas con un electrodo de membrana de sulfuro de plata.

NAHRSTEDT (130) utiliza como reactivo el ácido antra

nílico, midiéndolos espectrofotométricamente.

En éste análisis hemos empleado un método empírico de gran rapidez propuesto por la HACH (54), usando el modelo cyn-3.

Pesticidas.

KONRAD (131) los determina por cromatografía de gases, previa extracción con acetona y benceno.

MESTRES (132) hace una extracción con éter de petróleo, purificando el extracto por cromatografía sobre columna de florisil y los analiza por cromatografía de gases con detector de captura de electrones.

UHNAK (133) emplea también un detector de captura de electrones para la determinación de pesticidas en agua.

SIMAL y col. (134) utiliza a su vez la cromatografía de gases, usando tres detectores diferentes.

PEREZ ALONSO (135) hace uso de la cromatografía en capa fina.

Nosotros los hemos analizado por cromatografía de gases con detector de captura de electrones, método puesto a punto en este Departamento (134).

Hidrocarburos.

DESBAUNES (136) los determina por cromatografía de gases, usando dos detectores.

JELTER (137) hace una comparación entre el método de cromatografía de gases y la espectrofotometría Infrarroja.

MALEVIALLE (138) extrae con tetracloruro de carbono

y mide la absorción infrarroja, estudiando la influencia de los distintos parámetros que gobiernan el método.

CHAIGNEAU (139) estudia la extracción de hidrocarburos disueltos en el agua con éter etílico, cloroformo, freon 113 y tetracloruro de carbono, comprobando que este último dió los mejores resultados.

RANCHET (140) utiliza a su vez la extracción con tetracloruro de carbono, y espectroscopía infrarroja.

Los hidrocarburos se han determinado en este trabajo por un método de espectrofotometría infrarroja puesto a punto en este Departamento (141).

Metales pesados (Cd, Pb, Zn, Bi, Cu y Cr).

ASHIZAWA y col. (142) los determinaron por espectrofotometría después de extraerlos con ditizona.

El análisis de los metales pesados, se ha simplificado mediante la espectrofotometría de Absorción Atómica, que ha sido estudiada por diversos autores, como WILLEY (143), LODEMANN (144).

KEMPF y SONNEBORN (145) hacen una comparación de métodos para la determinación de trazas de metales, incluyendo análisis por separación anódica, electrodos de ión selectivo, espectrofotometría con ditizona y espectrofotometría de absorción atómica.

HARRISON (74) aplica la absorción atómica diluyendo la muestra en un solvente orgánico como metilisobutilcetona.

La A.O.A.C. (48) determina los metales en solución directamente por espectrofotometría de absorción atómica o después de ser concentrados por extracción en solventes orgánicos.

TWEETEN (77) los identificó por espectrofotometría de absorción atómica después de tratarlos con dietilditio carbamato y concentrarlos en alcohol isoamílico, mientras que HORVATH y col. (146) usaron etilcelulosa-ácido iminoacético para su concentración.

En cuanto al análisis de plomo concretamente, en este Departamento con ocasión de nuestra licenciatura hemos realizado un estudio en el que se pusieron a punto siete métodos espectrofotométricos diferentes, concluyendo que el más sensible es el de absorción atómica con extracción previa con amonio pirrolidin ditiocarbamato, que elimina muchas interferencias (147).

Este último ha sido usado para la determinación de plomo, mientras que los otros metales los hemos analizado por espectrofotometría de absorción atómica directamente en la muestra de agua, haciéndoles sólo un tratamiento previo de concentración.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- DESCRIPCION DEL RIO TAMBRE.

Se han analizado diversos parámetros de las aguas del río Tambre, en la época comprendida entre Noviembre de 1976 y Marzo de 1978.

"El río Tambre (antes Támara) nace en el monte Bocelo, en las Pías, cerca de Codegoso y Pousada, y en la Laguna de Sobrado. Su curso puede dividirse en dos partes, separadas por la doble curva de Cardama a Sigüeiro, diferentes en cuanto puede apreciarse la distinta elaboración del cauce, alto en la montaña y con bruscos descensos; en la segunda parte, cauce estrecho como en la zona del Xarpal, aprovechada para la construcción de la central eléctrica. "

"El Tambre tiene un recorrido de 111 Km., incorporando una serie de afluentes, de mayor importancia los de la derecha por la disposición del relieve. En su parte alta, después de recorrer las cercanías del monasterio de Sobrado, se encamina al Oeste por Présaras, Mezonzo, Castro y Boado a la derecha, y Carelle, Folgoso y Brates a la izquierda. En esta parte, la red hidrográfica se ordena en el relieve de formas redondeadas que caracterizan la primera parte de su curso, en dónde se encuentran Puente-carreira, Lodeiros y Budiño, descendiendo después por Sigüeiro, Vilouchada, Berdía y la Barca de Chayán con la gran curva que aproxima a Santiago, tornando de nuevo hacia el Norte por Fecha, y al Oeste, rumbo normal de la corriente, por

los núcleos de Portomouro, Troitosende y Lens, la pendiente de Negreira y las cuestas del antiguo cauce, hoy modificado por las centrales eléctricas."

"Entre los afluentes más importantes figuran el Maruzo, que nace en Cumbraos, términos de Mesía; el Samo, cuyas fuentes están en los montes de Tieira; el Lengüelle, integrado por una serie de brazos que descienden de Montemayor, con las tierras de urce en los yermos de Cedeira, incorporándose al Tambre en las comarca de Oroso; el Dubra de importante valle individualizado de Norte a Sur, desde el Castelo y Arabejo por Bembibre, Coucieiro y San Román; el Nantón, que nace en Freijeiro y forma el valle de Barca la, uniéndose al Tambre en Logrosa. Por la izquierda se le une el Mera, procedente de Calvos de Sobrecamino; pasa por Oínes y Gonzar y desemboca al cruzar la carretera de Labacolla a Curtis, y el Chayán, o de Berdía, que reúne las aguas de términos de Enfesta por Sabuqueira, Sionlla y Berdía. Desemboca en la ría de Noya (148)."

3.2.- ESTACIONES DE MUESTREO (Fig. 1)

Las muestras se han recogido en siete puntos diferentes del recorrido del río, que hemos considerado como los más representativos.

Estos puntos de muestreo han sido los siguientes:

- 1.- Sobrado de los Monjes. En la laguna, junto al embarcadero que existe en la misma.
- 2.- Puente Carreira. Antes de pasar el puente de la carretera Santiago-Curtis, en la orilla derecha.
- 3.- Sigueiro. Debajo del puente que cruza el río en la carretera Santiago-La Coruña, en la margen derecha.
- 4.- Chayán. Inmediatamente después de pasar el nuevo puente, en la orilla izquierda.
- 5.- Portomouro. En el lugar llamado San Germán, situado en la carretera Portomouro-Negreira en la margen derecha del río.
- 6.- Negreira. En la cola que forma el embalse de Barrié de la Maza. Cuando el nivel de agua era alto se han tomado las muestras en la orilla derecha del río, mientras que cuando estaba bajo había que cogerla debajo del puente, también en la orilla derecha.
- 7.- Puente Don Alonso. En la desembocadura del río, después de pasado el puente en el embarcadero de la orilla izquierda.

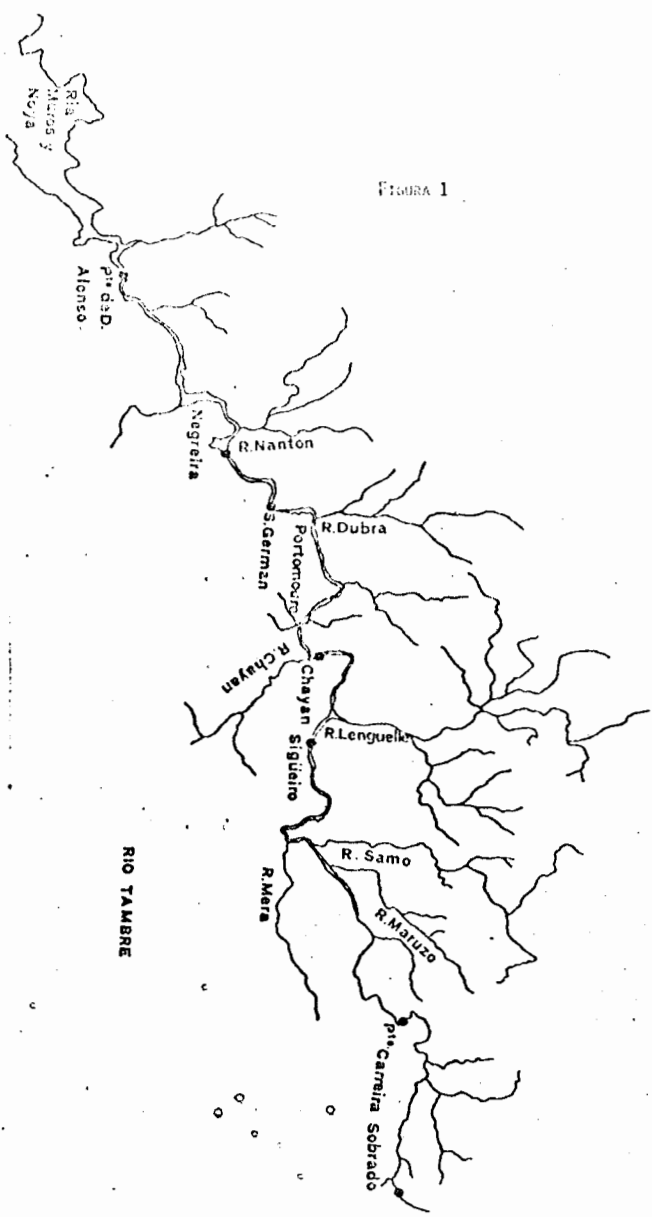
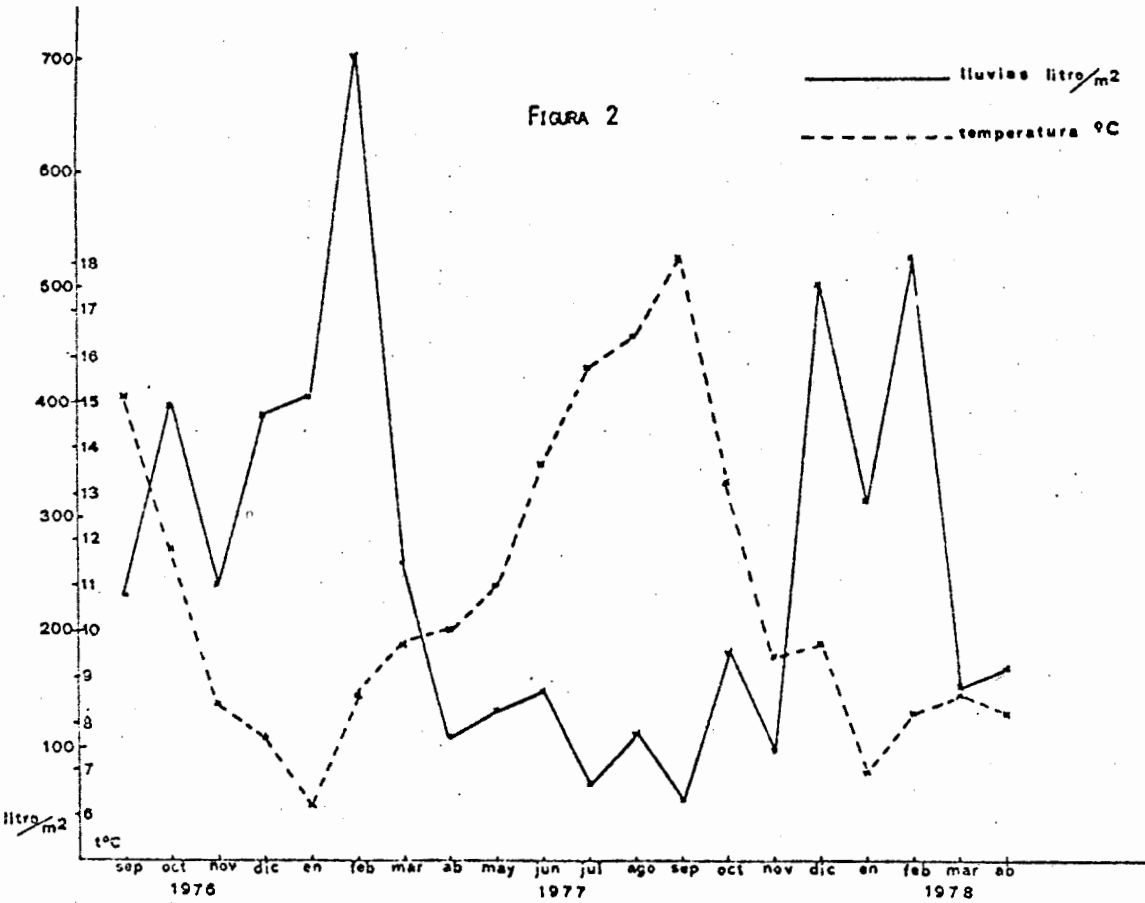


FIGURA 1

3.3.- DATOS PLUVIOMETRICOS

Debido al cambio que puede experimentar la composición y la calidad de las aguas de los ríos, como consecuencia de las variaciones estacionales, hemos considerado de interés el conocer la cantidad de lluvia registrada a lo largo de la época de recogida de las muestras, así como las variaciones de la temperatura (149) (Fig. 2).



3.4.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Para las determinaciones de oxígeno disuelto, demanda bioquímica de oxígeno, anhídrido carbónico libre, turbidez y materias en suspensión, se han utilizado las muestras de agua sin tratar.

El resto de las determinaciones se han realizado con el agua homogeneizada después de filtrarla, usando filtros SCHOTT-GEN 25 G-3 JENA con un valor nominal de porosidad de 15 a 40 micrómetros.

Se han tomado para la determinación de todos los parámetros 10 litros de agua en cada punto de muestreo. En algunos casos al tener que repetir algún análisis para la comprobación de resultados, éstos 10 litros no fueron suficientes y determinados parámetros no pudieron ser medidos.

3.5.- METODOS EMPLEADOS.

3.5.1.- METODOS FISICOS.

3.5.1.1.- Temperatura.

Se determina directamente sobre el cauce del río con termómetro graduado en grados y décimas de grado centígrado.

3.5.1.2.- Conductividad.

Medida con un conductímetro RADIOMETER COPENHAGEN modelo CDM 20. Se mide simultáneamente la temperatura de la muestra y se hace la corrección correspondiente para referir la conductividad a 20°C.

Para efectuar la corrección se tiene en cuenta la siguiente relación:

$$C = A.C_t$$

C = conductividad a 20°C.

C_t = conductividad a la temperatura de la experiencia.

A = factor de corrección.

Los valores de A se encuentran en el Cuadro 5. Estos datos han sido calculados de los valores de resistividad que figuran en la obra de Rodier (49).

Grados	Décimas de grado									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	1,124	1,121	1,119	1,116	1,112	1,110	1,107	1,104	1,101	1,099
16	1,096	1,094	1,092	1,088	1,087	1,085	1,081	1,079	1,075	1,073
17	1,071	1,070	1,067	1,064	1,062	1,059	1,056	1,054	1,050	1,058
18	1,046	1,045	1,042	1,040	1,037	1,035	1,032	1,030	1,028	1,026

3.5.2.- METODOS POTENCIOMETRICOS

Material y aparatos

- Potenciómetro METROHM HERISAU E/353 B.
- Impulsomat METROHM HERISAU E/475.
- Dosimat E/415 de 20 cc.
- Agitador magnético.
- Material de uso corriente en laboratorio.

3.5.2.1.- pH

Se mide con un potenciómetro de precisión METROHM HERISAU E/353 B, adaptable para la medida de pH y potenciales.

3.5.2.2.- Potencial redox

Se mide con un potenciómetro de precisión METROHM HERISAU E/353 B entre electrodos de platino y calomelano con agitación y midiendo simultaneamente la temperatura.

A la lectura se le suma el potencial normal del electrodo de calomelano a la temperatura en que se hizo la medición y se obtiene así el potencial normal del electrodo de platino a esa temperatura. El potencial normal del electrodo de calomelano a una temperatura determinada se calcula por la siguiente expresión:

$$E = 260,1 - 0,6060 t - 0,001092 t^2 \quad (150)$$

Este potencial se emplea para el cálculo del rH según el apartado siguiente.

3.5.2.3.- rH

Conocidos el potencial normal del electrodo de platino y la temperatura a la que se ha determinado, que es igual al valor experimental medido utilizando platino frente a calomelanos, más el valor del electrodo de referencia calculado por la fórmula anterior, y el pH de la muestra se calcula el rH según la siguiente fórmula (151):

$$rH = \frac{E}{0,099 T} + 2 \text{ pH}$$

E = potencial normal del electrodo de platino.

T = temperatura absoluta (273 + t° C).

3.5.2.4.- Cloruros

Fundamento (85)

Se basa en medir la variación de potencial que experimenta una solución que contenga iones cloruro al añadir iones plata hasta llegar a -125 mv que es el punto de equi valencia. Para ello se emplea un electrodo de plata maciza y otro de sulfato mercurioso como referencia.

Material y aparatos

Electrodo de plata maciza EA/242.

Electrodo de referencia de sulfato mercurioso EA/406

Agitador magnético.

Reactivos

Solución valorada de nitrato de plata 0,05 N.

Procedimiento

Se miden 100 cc de agua problema (ó parte alícuota) que se mantienen en agitación. Se colocan los electrodos y se va añadiendo solución de nitrato de plata mediante el Dosimat, teniendo el Impulsomat convenientemente regulado para que la valoración se detenga automáticamente cuando el potencial alcance un valor de -125 mV.

Cálculos

Para 100 cc de muestra:

$$\text{Cl}^- \text{ mgr/litro} = \text{volumen gastado} \times 17,75.$$

3.5.2.5.- Fluoruros

Fundamento

Se funda en el empleo de un electrodo iónico específico.

Material y aparatos

Electrodo específico de Fluoruros tipo 00315008.

Electrodo de referencia.

Potenciómetro CRISON pH/mV meter digit 501.

Calculadora de mesa OLIVETTI, programma 101.

Reactivos

- Solución tampón:

58 gr. de cloruro sódico.

3,6 gr. de ácido ciclohexanodiaminotetracético.

(C.D.T.A.) disuelto en 20 cc. de hidróxido sódico N.

57 cc. de ácido acético.

500 cc. de agua destilada.

Ajustar el pH entre 5 y 5,50 mediante una solución de sosa al 20% (p/v). Después de enfriar completar a un litro.

- Solución madre de fluoruro (10 ppm):

22,1 mgr. de fluoruro sódico.

Agua destilada c.s.p. 1000 cc.

Esta solución sirve para preparar la escala patrón.

Procedimiento

Se hace una escala añadiendo concentraciones crecientes de ión fluoruro al agua problema (0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 y 1 ppm). Se le añaden 10 cc. de la solución tampón y se introducen los electrodos, manteniendo la muestra en

agitación. Se lee el valor de mV en el pHmetro.

Cálculos

Se calcula la recta de regresión, dando el valor de los mV leídos frente al lg de la concentración de ión fluoruro. Si la recta pasa por el origen indica que no hay fluoruros en la muestra de agua. Si no pasa por el origen la ordenada en el origen cambiada de signo da la cantidad de fluoruros (Fig. 3).

Los parámetros de la recta de regresión "a" y "b" y el coeficiente de correlación lineal, se calculan según las siguientes fórmulas (147):

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{N}$$

$$b = \frac{N \sum xy - (\sum x) \cdot (\sum y)}{N \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$r = \frac{N \cdot \sum xy - (\sum x) \cdot (\sum y)}{N \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2 \cdot N \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2}$$

donde: a = ordenada en el origen.

b = coeficiente angular.

x, y = datos variables.

N = número de pares de observaciones.

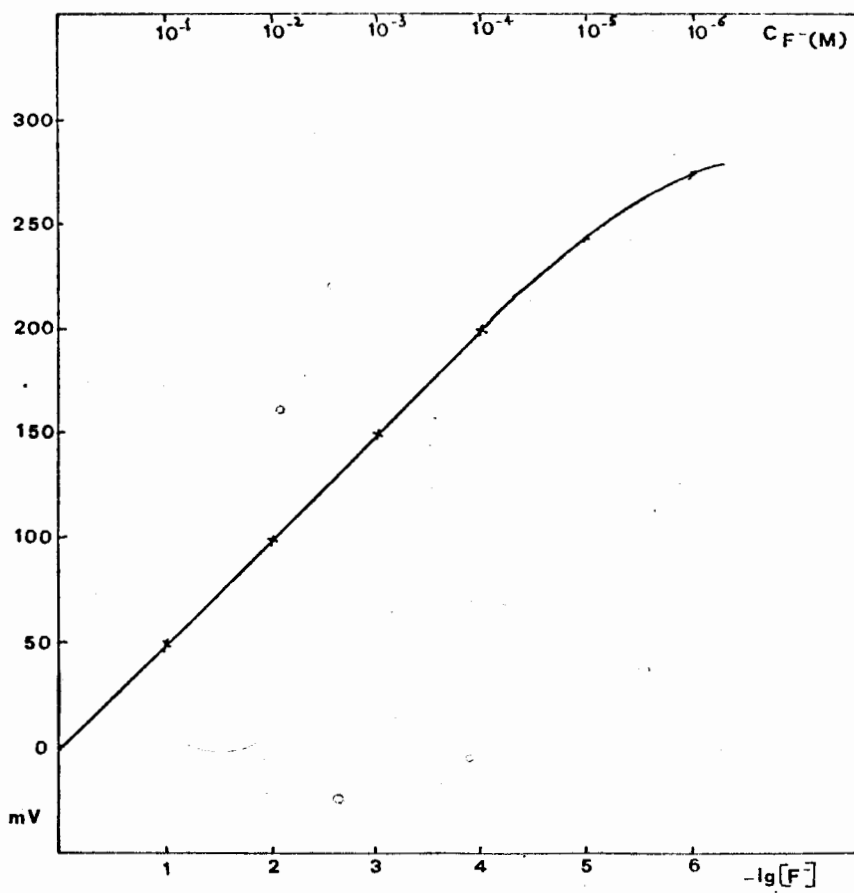
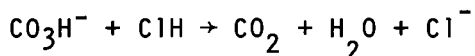


FIGURA 3

3.5.2.6.- Bicarbonatos

Fundamento (55)

Se mide la variación de pH que experimenta el agua problema al añadir ácido clorhídrico y combinarse con los bicarbonatos presentes.



El punto de equivalencia se alcanza cuando el pH tiene un valor de 4.40.

Reactivos

Solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N.

Procedimiento

Se añade ácido clorhídrico mediante el Dosimat a 100 c.c. de muestra (o parte alícuota) agitando hasta alcanzar un pH igual a 4,40.

Cálculos

Para 100 c.c. de muestra:

$$\text{CO}_3\text{H}^- \text{ mgr/litro} = \text{volumen de ClH} \times 61.$$

Si la muestra contiene carbonatos habrá que restar al gasto de ácido clorhídrico el que éstos consumen al pasar a anhídrido carbónico.

3.5.2.7.- Alcalinidad hasta pH 4.40.

Se determina igual que en el método anterior (véase 3.5.2.6).

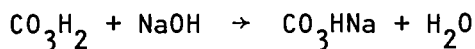
Cálculos

El volumen de ácido clorhídrico 0.1 N gastado hasta llegar a pH 4.4 nos da directamente la alcalinidad en miliequivalentes/litro.

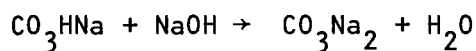
3.5.2.8.- Acido carbónico libre (pH 8.40)

Fundamento (55)

Al hacer actuar la lejía de sosa sobre el ácido carbónico libre se produce la reacción siguiente:



Cuando ya todo el ácido carbónico se ha transformado en bicarbonato, se inicia la formación del carbonato neutro:



ésto ocurre cuando el pH llega a 8.40.

Reactivos

Solución valorada de Hidróxido sódico 0.1 N.

Procedimiento

Se añade Hidróxido sódico mediante el Dosimat, a

100 c.c. de muestra agitando hasta alcanzar un pH de 8.4.

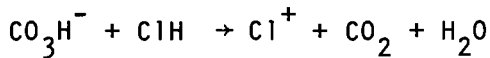
Cálculos

mgr/litro de CO_2 = volumen gastado x 44.

3.5.2.9.- Anhídrido carbónico combinado

Fundamento

Al añadir ácido clorhídrico al agua, se produce desprendimiento del ácido carbónico de los bicarbonatos:



Procedimiento

Igual que en el apartado 3.5.2.6.

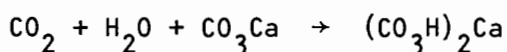
Cálculos

mgr/litro CO_2 = volumen de ClH 0.1 N x 44.

3.5.2.10.- Anhídrido carbónico agresivo a la cal

Fundamento

La agresividad a la cal del agua depende principalmente del anhídrido carbónico libre, la alcalinidad y el pH. Si un agua conteniendo carbónico libre es puesta en contacto con carbonato de calcio sólido en exceso, el carbonato cálcico es atacado por el carbónico. Al cabo de cierto tiempo se produce un equilibrio físico-químico:



Material y aparatos

Electrodo combinado de pH.

Papel de filtro Whatman 41 "ashless".

Reactivos

Carbonato cálcico.

Solución valorada de ácido clorhídrico 0.1 N.

Procedimiento

Una vez determinados en el agua los valores de pH y alcalinidad, se tratan unos 250-300 c.c. con carbonato cálcico, dejándolo en contacto 2 horas, agitando de vez en cuando. Se filtra a continuación, y en el filtrado se determinan de nuevo el pH y la alcalinidad, llamados ahora de saturación.

Cálculos

Si el pH final es mayor que el inicial y la alcalinidad final mayor que la inicial, ésto indica que el agua es agresiva.

Por diferencia entre el carbónico combinado, antes y después del tratamiento, se halla el carbónico agresivo a la cal.

3.5.2.11.- Oxígeno disuelto (Método electrométrico)

Fundamento (123)

Consiste en medir la corriente que se origina entre un ánodo de oro y un cátodo de plata, rodeados por una solución de cloruro potásico, al reducirse el oxígeno en el cátodo.

Material y aparatos

Medidor de oxígeno: "Portable D.O. Meter", modelo 16046 de la firma Hach, provisto de un electrodo combinado oro-plata/cloruro potásico y un sensor de temperatura.

Barómetro.

Procedimiento

La determinación se realiza directamente en el cauce del río.

Primeramente se ajusta el cero y se calibra el aparato en función de la temperatura y la presión atmosférica por medio del valor obtenido en la tabla que acompaña al aparato.

Una vez calibrado, se introduce el electrodo en el cauce del río, y se observa el valor mas alto que alcanza la aguja en la escala.

Cálculos

Ese valor mas alto que alcanza la aguja en la escala da directamente los mgr/litro de oxígeno disuelto.

3.5.3.- METODOS GRAVIMETRICOS.

Material y aparatos

Balanza Sartorius-werke GMBH tipo 2442-401008.

Desecador.

Estufa.

3.5.3.1.- Materias en suspensión

Material utilizado

Filtro Millipore HAWG 04700 de 0,45 micras de diámetro medio de poro.

Soporte de plástico de 250 c.c. XX1104704.

Dispositivo de vacío.

Procedimiento

Se deseca previamente el papel de filtro y se pesa (P). Luego se filtra un litro de agua problema que sea representativo y el filtro con las materias en suspensión se deseca en estufa a 105°C durante una hora, se enfría en desecador hasta peso constante (P').

Cálculos

Materias en suspensión = $(P' - P)$ mgr/litro.

3.5.3.2.- Resíduo fijo

Material utilizado

Cápsula de porcelana de 7 cm. de diámetro.

Baño María.

Procedimiento

Se deseca la cápsula en estufa a 110°C durante 2 horas se enfría en desecador hasta peso constante (P). Se evapora al B° M^a 250 c.c. de agua problema, se deseca de nuevo la cápsula 2 horas a 110°C y se enfría en desecador hasta peso constante (P').

Cálculos

Resíduo fijo = $(P' - P) \times 4$ mgr/litro.

3.5.4.- METODOS DE ANALISIS ESPECTRAL: ABSORCIOMETRIA MOLECULAR Y ATOMICA.

Material y aparatos

Espectrofotómetro de doble haz visible-ultravioleta Perkin-Elmer, modelo 124.

Cubetas de vidrio y de cuarzo de 1 cm. de espesor.

Calculador de mesa Olivetti, programable mediante tajeta magnética.

Procedimiento

En todas las determinaciones que se han hecho por espectrofotometría, se ha utilizado el método de adición de cantidades conocidas y crecientes del elemento que se analiza a la muestra de agua, para evitar los errores debidos a posibles interferencias de otras sustancias presentes en la misma.

Con los valores de absorbancia obtenidos al efectuar la lectura a la longitud de onda correspondiente en el espectrofotómetro, se calcula la recta de regresión, entre los valores de absorbancia y las cantidades del elemento añadidas.

Para muestras recogidas en el mismo día, se ha calculado para cada determinación una recta de regresión, véase 3.5.2.5. (174) con una cualquiera de las aguas problema, considerando que las otras muestras presentan interferencias similares, ya que se trata de aguas del mismo río y en puntos relativamente cercanos.

Cálculos

Si esta recta pasa por el origen, indica que el agua problema no contiene el elemento que se está determinando, y la absorbancia presentada por la escala se deberá solamente a la solución patrón añadida (Véase la representación gráfica en la figura). Si no pasa por el origen cortará al eje de las X señalando un valor de absorbancia (segmento OA) que corresponde a la cantidad del elemento en la muestra. Para conocer esa cantidad se traslada el origen al punto A. Para una absorbancia igual a OA, que trasladada será AA' le corresponde una cantidad de elemento igual a AC' que por semejanza de triángulos vemos que es igual a OC (Fig. 4).

En resumen la cantidad del elemento presente en la muestra viene dada por la ordenada en el origen "a" cambiada de signo de la recta de calibrado hallada sin necesidad de trasladar los ejes.

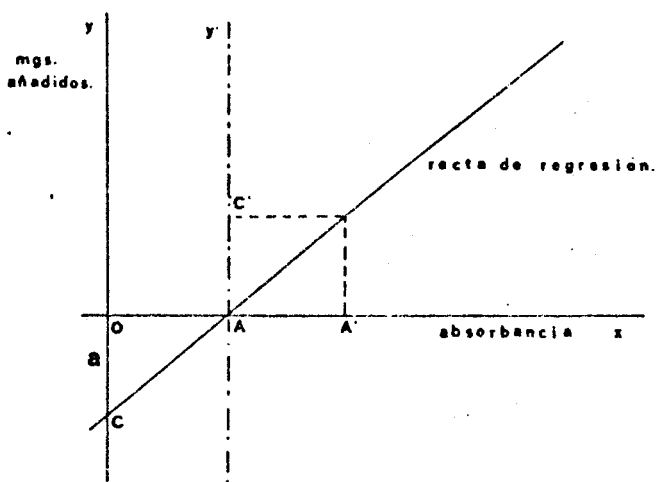


FIGURA 4.- RECTA DE CALIBRADO.

3.5.4.1.- Espectrofotometría ultravioleta

3.5.4.1.1.- Nitratos

Fundamento

Se valoran directamente según la banda de absorción que presentan a 210 nm (53).

Reactivos

Solución patrón de nitratos: Se pesan 0,7217 gr. de nitrato potásico y se disuelven hasta un litro. Cada cc. de esta solución contiene 0,44 mgr. de ión NO_3^- .

Procedimiento

Se toman 100 cc. de muestra cargada con 0,1 - 0,5 - 0,7 - y 1 cc. de la solución patrón de nitratos, y se lee directamente la absorbancia a 210 nm. usando como referencia agua destilada. Después se mide la absorbancia a 275 nm. restando ésta última (debida a la materia orgánica) de la primera (debida a los nitratos y a la materia orgánica).

La diferencia será la absorbancia debida a los nitratos.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, siguiendo la forma señalada en 3.5.4.

3.5.4.2.- Espectrofotometría visible

3.5.4.2.1.- Turbidez

Procedimiento

Se determina directamente en el espectrofotómetro leyendo a 720 nm la muestra problema frente a agua destilada.

Cálculos

El valor de la turbidez se expresa en unidades de absorbancia.

3.5.4.2.2.- Hierro

Fundamento (49)

Con la ebullición, el ácido clorhídrico libera el hierro en forma iónica. Es en seguida reducido al estado ferroso con clorhidrato de hidroxilamina y medido espectrofotométricamente, utilizando la coloración roja dada por las sales ferrosas con $\alpha\alpha'$ dipiridilo.

Reactivos

- Acido clorhídrico 1/10 Normal.
- Solución tampón ácido acético-acetato amónico (pH 5,2): disolver 100 gr. de acetato amónico en 100 cc. de agua destilada, añadir 40 cc. de ácido acético y completar el volumen a 1000 cc.
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10%.

- Solución de nitrato de aluminio:

nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (exento de hierro. 22 gr
agua destilada 78 cc

- Solución de $\alpha\alpha'$ -dipiridilo:

$\alpha\alpha'$ -dipiridilo 0,5 gr.
ácido clorhídrico N/10 c.s.p. 100 cc.

Este reactivo es inestable, conservarlo en frasco oscuro en la nevera. Renovarlo después de la aparición de color.

- Solución madre patrón de hierro: se agregan lentamente 20 cc. de ácido sulfúrico concentrado a 50 cc. de agua destilada y se disuelven 0,7022 gr. de Sal de Mohr $(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se agrega gota a gota permanganato potásico 0,1 N. hasta que aparezca un débil color rosa. Se diluye hasta 1000 cc. con agua destilada exenta de hierro y se homogeniza. Esta solución madre contiene 0,10 mgr. de hierro por 1 cc.

Procedimiento

Se toman 50 cc. de agua problema y se le añaden 0,5 - 1 - 2 y 3 cc. de la solución patrón, para hacer la recta de calibrado. Se les añade 3 cc. de ácido clorhídrico N/10, y se llevan a ebullición para asegurar la solubilidad del hierro. Se enfría. Se pasa la solución a un matraz aforado de 100 cc., enjuagando con agua destilada, y a continuación se añade:

1 cc. de solución de hidroxilamina.

5 cc. de solución de nitrato de aluminio.

2 cc. de solución de $\alpha\alpha'$ -dipiridilo.

5 cc. de solución tampón.

Se ajusta el volumen a 100 cc. de agua destilada. Se agita. Se hace la lectura en el espectrofotómetro a

510 nm. Simultaneamente se hace un blanco con agua destilada, utilizando los mismos reactivos, que se toma como referencia al efectuar las lecturas.

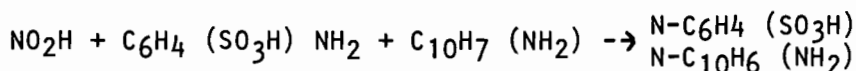
Cálculos

Mediante la recta de regresión, según el ejemplo indicado en 3.5.4.

3.5.4.2.3.- Nitritos

Fundamento (53)

Se mide espectrofotométricamente a 520 nm. el color producido al reaccionar los nitritos con el ácido sulfanílico y la α -naftilamina. La reacción que se produce es la siguiente:



Se cumple la ley de Lambert-Beer hasta una concentración de nitritos igual a 0,18 mgr / litro expresado en nitrógeno (53).

Reactivos

- Solución de ácido sulfanílico: disolver 0,60 gr de ácido sulfanílico en 70 cc. de agua caliente, enfriar y añadir 20 cc. de ácido clorhídrico concentrado. Completar el volumen hasta 100 cc. con agua destilada.

- Clorhidrato de α -naftilamina: disolver 0,60 gr. de α -naftilamina en 100 cc. de agua destilada a la que previamente se ha añadido un cc. de ácido clorhídrico concentrado.

- Solución amortiguadora de acetato sódico 2 M: disolver 16,4 gr. de acetato sódico anhidro ó 27,2 gr. de acetato sódico hidratado con tres moléculas de agua, en agua destilada. Diluir a 100 cc. y filtrar si es necesario.

- Solución madre de nitrito sódico: disolver 0,246 gr. de nitrito sódico anhidro en agua destilada y completar el volumen hasta un litro. Añadir un cc. de cloroformo para conservar la solución.

- Solución patrón de nitrito sódico: se diluyen 10 cc. de solución madre hasta un litro. Un cc. de esta solución contiene 0,0005 mgr. de nitrógeno ó 0,00164 mgr. de NO_2^- .

Procedimiento

Se hace la recta de calibrado añadiendo a 100 cc. de agua, cantidades crecientes de la solución patrón: 1 - 1,5 - 2 y 2,5 cc. Se añade 1 cc. de ácido sulfanílico y se esperan cinco minutos, después de los cuales se añade 1 cc. de α -naftilamina y seguidamente 1 cc. de la solución amortiguadora. Se esperan 20 minutos antes de leer en el espectrofotómetro a 520 nm.

Simultaneamente se realiza un blanco con agua destilada y los reactivos mencionados que se usa como referencia.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, ya indicada en 3.5.4.

3.5.4.2.4.- Fluoruros

Fundamento (49)

Los iones fluor forman un complejo con el zirconio. El exceso de este último reactivo reacciona con la eriocromocianina.

Reactivos

- Acido clorhídrico (d = 1,19).
- Solución acuosa de eriocromocianina al 0,1%.
- Solución de zirconio:

oxicloruro de zirconio ($ZrOCl_2, 8 H_2O$)	0,265 gr.
agua destilada	50 cc.
ácido clorhídrico (d = 1,19)	700 cc.
agua destilada	c.s.p. 1000 cc.

- Solución de referencia:

solución de eriocromocianina	10 cc.
ácido clorhídrico	7 cc.
agua destilada	c.s.p. 100 cc.

- Solución madre patrón de fluor de 0,1 gr/litro:

fluoruro sódico	0,221 gr.
agua destilada	c.s.p. 1000 cc.

- Solución de trabajo patrón de fluor de 0,002 gr./litro: Diluir 20 cc. de la solución madre hasta 1000 cc. con agua destilada.

Procedimiento

Para realizar la recta de calibrado se toman varias fracciones de 5 cc. de muestra y se cargan con cantidades crecientes y conocidas de solución patrón de traba-

jo: 0,5 - 1 - 2 - 3 y 4 cc. y se le añade 1 cc. de solución de zirconio, 1 cc. de eriocromocianina y agua destilada hasta 10 cc. Se hace a la vez un ensayo en blanco con agua destilada.

Se agita y se deja reposar de 10 a 15 minutos. Se efectúan las lecturas en el espectrofotómetro a 530 nm. regulando el máximo de transmitancia con la solución de referencia.

Cálculos

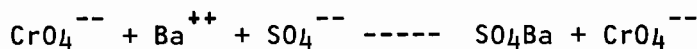
Mediante la recta de regresión (véase 3.5.4.).

Este método fué sustituido por el potenciométrico, debido a la gran sensibilidad y a la eliminación de interferencias que presenta el electrodo frente al método espectrofotométrico anterior.

3.5.4.2.5.- Sulfatos. Método del cromato bórico.

Fundamento (53)

El método esta basado en la precipitación del ión sulfato al estado de sulfato de bario, añadiendo un exceso de cromato bórico:



La fase siguiente consistente en cambiar el medio clorhídrico por el amoniacal, origina que permanezca en solución solamente una concentración de cromato equivalente a la concentración inicial de sulfatos, precipitando el exceso de cromatos en forma de cromato bórico.

Material utilizado

Filtro Carl Scheleicher-Schull.Nr 589³ Blauband.

Reactivos (153)

- Solución de cromato bórico: Se disuelven 5 gr. de cromato bórico en 50 cc. de ácido clorhídrico al 25% y se enrasa a 1000 cc.

- Amoníaco al 25%.

- Ioduro potásico.

- Acido clorhídrico al 25%.

- Solución patrón de sulfatos: 0,7395 gr. de sulfato sódico se llevan a 1000 cc. con agua destilada. Cada cc. de esta solución contiene 0,5 mgr. de ión SO_4^{--} .

Procedimiento

Se hace la recta de calibrado añadiendo a 50 cc. de muestra, colocados en matraz aforado de 100 cc. 2 - 4 - 6 y 8 cc. de solución patrón de sulfatos. Se le añaden 10 cc. de la solución de cromato bórico y se deja reposar 30 minutos a 80°C y agitando de vez en cuando. Al cabo de este tiempo se añade amoníaco al 25% para cambiar el medio. Se completa con agua destilada a 100 cc., se agita y se deja 5 minutos.

Se filtra por papel de poro fino despreciando los primeros cc. Se recoge y se lee en el espectrofotómetro a 420 nm.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, como en 3.5.4.

Este método fué usado en las primeras muestras, pero más tarde se sustituyó por el turbidimétrico que se describe a continuación, mucho más sencillo, ya que evita a) tiempo de espera en la reacción; b) calentar las muestras al B^oM^a y da resultados reproducibles.

3.5.4.2.6.- Sulfatos. Método turbidimétrico.

Fundamento (53)

Se basa en medir espectrofotométricamente la turbidez producida por los sulfatos al añadir cloruro bórico a la solución, formándose sulfato bórico insoluble. La lectura se hace a 420 nm.

Para obtener buenos resultados, la solución no debe contener más de 40 mgr/litro de sulfatos.

Reactivos

- Solución patrón de sulfatos: se disuelven 0,7395 gr. de sulfato sódico anhidro en agua destilada, completar el volumen hasta un litro. 1 cc. de esta solución contiene 0,5 mgr. de ión SO_4^{--} .

- Solución estabilizadora de sulfatos: se mezclan 50 cc. de glicerina con una solución que contiene 30 cc. de ácido clorhídrico concentrado, 300 cc. de agua destilada, 100 cc. de etanol y 75 gr. de cloruro sódico.

- Cloruro bórico cristalizado.

Procedimiento

Se toman varias fracciones de 100 cc. de muestra, ó parte alicuota y se cargan con cantidades crecientes y

conocidas de solución patrón: 2 - 4 - 5 - 6 y 7 cc., se le añaden 5 cc. de solución estabilizadora. Se pasa a un matraz erlenmeyer y se agita con agitador magnético, mientras se mantiene la agitación se añaden 0,2 - 0,4 cc. de cristales de cloruro bórico y al cabo de un minuto exactamente se para la agitación y se hace la lectura a 420 nm. tomando como referencia un blanco formado por 5 cc. de solución estabilizadora diluidos a 100 cc. con agua destilada.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, según el procedimiento comentado en 3.5.4.

3.5.4.2.7.- Fosfatos

Fundamento (72)

Se valora espectrofotométricamente, a 404,7 nm., el color producido por la reacción de los fosfatos con el reactivo molibdato-vanadato amónico con formación de un heteropoliácido complejo.

Reactivos

- Solución madre de fosfato monopotásico (109): se pesan 0,2397 gr. de fosfato monopotásico, previamente desecado en estufa a 105°C durante 2 horas, se disuelven hasta 250 cc. con agua destilada. 1 cc. de esta solución contiene 0,5 mgr' de P_2O_5 .

- Solución de trabajo de fosfato monopotásico: 100 cc. de la solución madre se diluye a 500 cc. con agua destilada. Cada cc. de esta solución contiene 0,1 mg. de P_2O_5 ó 0,1338 mgr. de ión fosfato.

- Reactivo de molibdato-vanadato amónico (109): se disuelven 60 gr. de molibdato amónico hidratado con 4 moléculas de agua en 900 cc. de agua destilada caliente, se enfría y se diluye a un litro. Se disuelven 1,5 gr. de metavanadato amónico en 690 cc. de agua destilada caliente, se le añaden 300 cc. de ácido nítrico, se enfría y se diluye hasta un litro. Se mezclan cuidadosamente las dos soluciones agitando. Este reactivo es estable indefinidamente conservado en un frasco de polietileno, pero en vidrio aparece un precipitado con el tiempo, debiéndose rechazar el reactivo llegado este caso.

Procedimiento

Se prepara la escala añadiendo a distintas fracciones de 100 cc. (o parte alicuota) de muestra, cantidades crecientes y conocidas de solución patrón: 1 - 5 - 10 y 15 cc. Se añaden 10 cc. de reactivo molibdato-vanadato y se espera 5 minutos. Después se lee tomando como referencia un blanco preparado con agua destilada.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, como en anteriores procedimientos espectrofotométricos (véase 3.5.4.).

3.5.4.2.8.- Silice

Fundamento (49)

El anhídrico silícico da con el molibdato a pH 1,2 una coloración amarilla debida al ácido silico-molibdico; este puede ser reducido a anhídrido silico-molibdico de coloración azul.

Reactivos

- Solución de molibdato de amonio al 10%:

molibdato de amonio puro 10 gr.
agua destilada 80 cc.
amoníaco puro c.s.p. para ajustar a pH 7,8
agua destilada c.s.p. 100 cc.

Este reactivo es estable indefinidamente si está ajustado el pH.

- Solución de ácido clorhídrico 1/2:

ácido clorhídrico (d = 1,19) 1 volumen.
agua destilada 1 volumen.

- Solución de ácido oxálico al 10%.

- Solución de ácido aminonaftol-sulfónico:

ácido aminonaftol - sulfónico 0,5 gr.
sulfito sódico anhidro 1 gr.
bisulfito sódico 30 gr.

Disolver el ácido aminonaftol-sulfónico y el sulfito sódico en 50 cc. de agua destilada, añadir una solución de 30 gr. de bisulfito sódico en 200 cc. de agua destilada.

Este reactivo es inestable, da curvas de sensibilidad distintas en el tiempo.

- Solución patrón de sílice: disolver 0,1025 gr. de anhídrido silícico en hidróxido sódico 2 N., se puede calentar, y se llevan con agua destilada a 1000 cc.

- Solución de 0,01025 gr/litro: se prepara a par-

tir de la anterior por dilución.

Procedimiento

Se toman 25 cc. ó parte alícuota, de agua problema a la que se le añaden cantidades crecientes y conocidas de la solución de sílice: 3 - 5 - 10 y 15 cc. A continuación se le añaden 4 cc. de molibdato amónico, 2 cc. de ácido clorhídrico 1/2 se agita y se esperan 5 minutos. Se añade, después, 10 cc. de ácido oxálico y se esperan 2 minutos, y finalmente 4 cc. de ácido aminonaftol-sulfónico. Se agita, se esperan 15 minutos y se lee a 610 nm., frente a una prueba en blanco.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, véase 3.5.4.

3.5.4.3.- Espectrofotometría infrarroja

3.5.4.3.1.- Hidrocarburos

Fundamento (141)

Se valoran los hidrocarburos por espectrofotometría infrarroja aprovechando la banda de absorción que presentan a 2924 cm^{-1} previa extracción con tetracloruro de carbono.

Aparatos y material utilizado

Espectrofotómetro I.R. PERKIN-ELMER, modelo 237 de red de difracción.

Cubetas de cloruro sódico de 5 mm. de espesor.

Ampolla de decantación con llave de teflón de un litro de capacidad.

Agitador magnético.

Potenciometro METROHM HERISAU.

Platina de agitación.

Reactivos

- Acido clorhídrico Merck.
- Tetracloruro de carbono Merck Uvasol para espectrofotometría de I.R.
- Sulfato sódico anhidro y purificado por sucesivos lavados con éter de petróleo y posteriormente desecado a 180°C.

Procedimiento

Mediante el ácido clorhídrico se ajusta una muestra de un litro de agua a pH aproximadamente igual a 5. Después se extrae con 5 cc. de tetracloruro de carbono con agitación magnética durante 20 minutos. Se separa la fase orgánica en la ampolla de decantación y se añade a ésta última un gramo aproximadamente de sulfato sódico con el fin de eliminar el agua que satura la fase orgánica.

Se realiza el espectro entre 4000 y 1250 cm^{-1} tomando como referencia el tetracloruro de carbono en una cubeta del mismo espesor.

La presencia de hidrocarburos se aprecia por la banda de absorción que aparece a 2924 cm^{-1} . Estando ausente la banda del grupo éster a 1740 correspondiente a las grasas.

Cálculo cuantitativo

Se emplea una recta de calibrado patrón establecida para el procedimiento indicado en función de la concentración de hidrocarburos y de la altura de los picos.

Esta recta de calibrado ha sido establecida en trabajos realizados con anterioridad por este Departamento (141). Para los cálculos de los hidrocarburos en el presente trabajo se han tomado solamente los cuatro valores más bajos de la citada publicación y con ellos se ha calculado la recta de regresión correspondiente. Esto se ha hecho para ajustar la recta a los valores estimados en las muestras de agua analizadas.

Los datos empleados han sido:

Absorbancia (abcisas)	mgr/l (ordenadas)
0,00	0,00
0,0336	0,05
0,0775	0,15
0,1343	0,25

Obteniéndose una recta de regresión que tiene por ecuación:

$$C = 1,905385 \cdot Ab - 0,004395$$

C = concentración de hidrocarburos en mgr/l.

Ab = absorbancia.

con un coeficiente de correlación de: $r = 0,997916$.

3.5.4.4.- Espectrofotometría de emisión atómica

Fundamento

La técnica de emisión de llama requiere la llama para dos funciones: convertir el aerosol en vapor atómico y después elevar la temperatura de los átomos hasta un estado electrónico excitado. Cuando estos átomos vuelven a su estado fundamental, emiten la energía que es medida en el espectrofotómetro. La intensidad de la energía emitida está en relación con la concentración del elemento de interés en la solución, y su longitud de onda, casi resulta específica para el elemento considerado.

Material y aparatos (154)

Espectrofotómetro de emisión y absorción atómica de doble haz, Perkin-Elmer, modelo 305 B con llama de aire-acetileno.

3.5.4.4.1.- Sodio

Reactivos

- Solución estandard de sodio de 1000 mgr/litro: Disolver 2,542 gr. de cloruro de sodio en un litro de agua destilada.

- Solución de 100 mgr/litro de sodio: Por dilución de la solución anterior.

Procedimiento

Se prepara el espectrofotómetro para leer en emisión y después del calentamiento y estabilización normal del aparato, se construye una recta de calibrado, midien-

do la absorción de soluciones muestra cargadas con 0,05 - 0,1 - 0,5 y 1 cc. de la solución de trabajo, y diluidas convenientemente con agua destilada.

Se hace la lectura directamente, ya que se ha comprobado que no presenta interferencias.

La longitud de onda empleada es 589,0 nm.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, de forma análoga a las espectrofotometrías de absorción moleculares, véase 3,5,4,

3.5.4.4.2.- Potasio

Reactivos

- Solución standard de potasio de 1000 mgr/litro. Disolver 1,907 gr. de cloruro potásico, en un litro de agua destilada.

- Solución de 100 mgr/litro de potasio, por dilución de la anterior.

Procedimiento

La longitud de onda utilizada para este elemento es 766,5 nm.

Se construye la recta de calibrado añadiéndole directamente a 100 cc. de agua problema 0,2 - 0,4 - 0,8 y 1,2 de la solución de trabajo de potasio.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, repetidamente citada, véase 3.5.4.

3.5.4.5.- Espectrofotometría de absorción atómica

Fundamento (154)

Esta basada en la fuerte absorción de longitud de onda características (coinciden con las líneas del espectro de emisión del metal en cuestión) que presentan los átomos de los metales.

En absorción atómica la función de la llama es convertir el aerosol en vapor atómico, que puede entonces absorber energía de la fuente de luz fundamental, procedente de una lámpara de cátodo hueco del elemento considerado.

Material y aparatos

Espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz Perkin-Elmer modelo 305 B, equipado con la lámpara correspondiente al elemento que se va a medir.

Llama de aire-acetileno.

Reactivos

- Solución estándar de 1000 mgr/litro del elemento a medir.

Procedimiento

Para la determinación de Cu, Zn, Cr, Cd y Bi, se ha seguido un método de adición cargando la muestra de agua problema con cantidades conocidas y crecientes del elemento a determinar. La longitud de onda en que se presenta la máxima absorción para cada elemento está indicada en el Manual de Instrucciones del espectrofotómetro (158).

Con la lámpara adecuada y después de un periodo de calentamiento y estabilización del aparato, se aspira la muestra, utilizando la escala de expansión (concentración) para la lectura. Así se hace la recta de calibrado.

Cálculos

Mediante la recta de regresión, igual a los anteriores cationes. Véase 3.5.4.

3.5.4.5.1.- Cobre

Reactivos

- Solución de 1000 mgr/litro. Disolver 1 gr. de cobre metal en un volumen mínimo de ácido nítrico (1+1). Diluir a un litro con ácido nítrico al 1% (v/v).

- Solución de 10 ppm. Llevando 1 cc. de la solución anterior hasta 100 cc. con agua destilada.

Procedimiento

La recta de calibrado se hace con 0,3 - 0,5 - 0,8 y 1 cc. de la solución diluida que se llevan a 25 cc. con una de las aguas problema, previamente concentrada.

Longitud de onda: 324,7 nm (por tanto región U.V).

Cálculos

Mediante la recta de regresión.

3.5.4.5.2.- Zinc

Reactivos

- Solución de 1000 mgr/litro. Disolver 1 gr. de zinc metal en un volumen mínimo de ácido clorhídrico (1+1), y diluir a un litro con ácido clorhídrico al 1% (v/v).

- Solución de 10 ppm por dilución de 1 cc. de la anterior a 100 cc. con agua destilada.

Procedimiento

La recta de calibrado se hace con 0,3 - 0,5 - 0,8 y 1 cc. de la solución de 10 ppm que se lleva a 25 cc. con una muestra de agua problema concentrada.

Longitud de onda: 213,9 nm (U.V).

Cálculos

Mediante la recta de regresión (véase 3.5.4.).

3.5.4.5.3.- Cromo

Reactivos

- Solución de 1000 mgr/litro. Disolver 3,735 gr. de cromato de potasio, en un litro de agua destilada.

- Solución de 100 ppm. Se llevan 10 cc. de la solución anterior a 100 cc. con agua destilada.

Procedimiento

La recta de calibrado se hace tomando 0,3 - 0,5 - 0,8 y 1 cc. de la solución de 100 ppm y llevandolos a 25 cc. con agua problema concentrada.

Longitud de onda: 357,9 nm (U.V).

Cálculos

Mediante la recta de regresión, véase apartado 3.5.4.

3.5.4.5.4.- Cadmio

Reactivos

- Solución de 1000 mg/litro. Disolver 1,00 gr. de cadmio metal en un mínimo volumen de ácido clorhídrico (1+1). Diluir a un litro con ácido clorhídrico al 1% (v/v).

- Solución de 10 ppm. 1 cc. de la solución anterior se diluye hasta 100 cc. con agua destilada.

Procedimiento

La recta de calibrado se hace llevando 0,3 - 0,5 - 0,8 y 1 cc. de la solución de 10 ppm hasta 25 cc. con agua problema previamente concentrada.

Longitud de onda: 228,8 nm (U.V.).

Cálculos

Mediante la recta de regresión, obtenida como se indica en 3.5.4.

3.5.4.5.5.- Bismuto

Reactivos

- Solución de 1000 mg/litro. Disolver 1 gr. de bismuto metal en un volumen mínimo de ácido nítrico. Diluir a un litro con ácido nítrico al 2% (v/v).

- Solución de 100 ppm. 10 cc. de la solución anterior se llevan a 100 cc. con agua destilada.

Procedimiento

La recta de calibrado se hace llevando 0,3 - 0,6 - 1 y 1,2 cc. de la solución anterior de 100 ppm a 25 cc. con agua problema concentrada.

Longitud de onda: 223,1 nm (U.V.).

Cálculos

Mediante la recta de regresión (3.5.4.).

3.5.4.5.6.- Plomo

Reactivos

- Solución de 1000 mg/litro. Disolver 1,598 gr. de nitrato de plomo, en un litro de ácido nítrico al 1% (v/v).

- Amonio pirrolidin ditiocarbamato, en solución al 1% (p/v) purificado por extracción con metil isobutil cetona.

- Metil isobutil cetona.

Procedimiento

Se ha realizado un proceso de extracción del plomo del agua con un solvente orgánico, metil isobutil cetona (MIBK), previo tratamiento con un agente quelante, amonio pirrolidin ditiocarbamato (APDC), purificado por extracción con la metil isobutil cetona.

A 1000 cc. de agua se le añade ácido nítrico en cantidad necesaria para que el pH sea de 4. Se añaden 35 cc. de MIBK y 7 cc. de la solución purificada de APDC. Se agitan y se dejan separar las fases. Se recoge la capa orgánica. Para la preparación del blanco, esos 1000 cc. de agua que se han sometido al proceso de extracción, se tratan con 20 cc. de MIBK y se rechaza la capa orgánica. Se extrae de nuevo con 20 cc. de MIBK, y se recoge ésta capa orgánica que es la que se utiliza como blanco.

La preparación de la recta de calibrado se hace sobre esa misma muestra de agua, después de obtener el blanco, cargándola sucesivamente con 0,1 - 0,5 - 0,7 y 1 cc. de la solución de 1000 ppm de plomo y extrayendolos con 35 cc. de MIBK y 7 cc. de APDC.

Longitud de onda: 283,3 nm (U.V.).

Cálculos

Mediante la recta de regresión (3.5.4.).

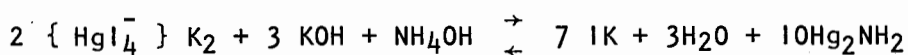
3.5.4.6.- Métodos colorimétricos visuales

3.5.4.6.1.- Amoníaco

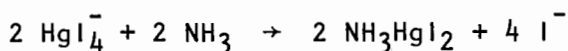
Fundamento

Se basa en la reacción coloreada que produce el reactivo Nessler con el ión NH_4^+ en medio alcalino.

El color amarillo que se produce se debe a la formación del yodoamido de oxidimercurilo (152):



Otros autores (49), señalan que la reacción que se produce es:



formándose el yoduro de dimercurioamonio.

La proporcionalidad entre el color y la concentración del ión amonio se mantiene solamente en soluciones muy diluidas.

Material utilizado

Tubos de Nessler.

Reactivos

Reactivo Nessler.- Preparado por el método que indica la A.O.A.C. (109): Disolver 143 gr. de hidróxido só-

dico en 950 cc. de agua destilada, y se añaden 50 gr. de loduro mercúrico rojo, se agita y se filtra por asbestos. Completar el volumen hasta 1 litro.

Procedimiento

A 100 cc. de agua problema en tubo de Nessler se le añaden 2 cc. del reactivo, haciendo a la vez un blanco con agua destilada. La aparición de color amarillo al cabo de 10 minutos indicaría la presencia de amoniaco.

3.5.4.6.2.- Cianuros

Fundamento

Se funda en el desarrollo de un color azul por reacción con los cianuros libres presentes en el agua. La cantidad de cianuros se corresponde con la intensidad del color y se determina mediante un comparador manual.

Material y aparatos

Equipo "Cyanide test Kit", modelo CYN-3 de la firma Hach, cuyos elementos fundamentales son los siguientes:

- Cubetas de vidrio de capacidad aproximada de 30 cc.
- Tubos de vidrio para efectuar la comparación.
- Comparador, que consiste en un disco giratorio con una franja de color azul, de intensidad creciente y graduado con las cantidades correspondientes de cianuros (entre 0 y 0,3 mg/litro).

Reactivos

Reactivos dosificados en cápsulas y numerados.

Procedimiento (54)

Se pone un volumen de aproximadamente 30 cc. de agua problema en la cubeta. Se añade el contenido de una cápsula del reactivo "Hexaver Powder Pillov" y se remueve la mezcla. Añadir el contenido de una cápsula de Cyaniver 3 "Cyanide Reagent Powder Pillov", remover la mezcla y esperar 1 minuto. A continuación se añade el reactivo Cyaniver 4 "Cyanide Reagent Powder Pillov", se agita e inmediatamente el contenido de la cápsula de Cyaniver 5 "Cyanide Reagent Powder Pillov". Si hay cianuros se desarrolla un color rosado que tiende a azul. Esperar entre 20 y 26 minutos antes de hacer la comparación entre el color que se desarrolla en el agua problema y un blanco de agua destilada.

Cálculos

Lectura = mg/litro de CN^- .

3.5.5.- METODOS VOLUMETRICOS

Fundamento

En estos métodos, los reactivos que se encuentran disueltos en una proporción conocida, se van a añadir en cantidad exacta para verificar la reacción, y de la cantidad de reactivo necesaria se deduce la cantidad de sustancia.

Material y aparatos

Matraces, pipetas, buretas, etc. y otro material de uso corriente en laboratorios de investigación.

3.5.5.1.- Dureza total, método complexométrico de Schwar- zembach.

Fundamento (112)

La dureza de las aguas se debe a la presencia de sales cálcicas y magnésicas. El Ca y Mg reaccionan cuantitativamente mol a mol en condiciones adecuadas, con la Complexona III formando complejos solubles de estructura ciclica (quelatos). Se utilizan indicadores "metalocrómicos" que presentan diferentes colores según se encuentren unidos al metal ó no. El hecho de que el complejo indicador-metal sea menos estable que el complejo EDTA-metal hace que el EDTA desplace al metal de su combinación con el indicador y que la solución cambie de color. Para la dureza total se añade complexonato magnésico en el caso de que el agua que se analice no contenga magnesio.

Reactivos (153)

Solución 0,1 M de Complexona III: Se pesan 37,21 gr. de complexona III, se disuelven en agua destilada y se completa el volumen hasta un litro. Se debe conservar en un frasco de polietileno (1 cc = 10,009 gr. CO_3Ca).

Solución 0,01 M de Complexona III: Se toman 100 cc. de la solución anterior y se llevan a un litro con agua destilada.

Indicador: Se pesan 0,1 gr. de negro de Eriocromo T y se mezclan íntimamente en un mortero con 9,9 gr. de cloruro sódico purísimo.

Solución tampón (pH 10): Se pesan 54 gr. de cloruro amónico y se mezclan con 350 cc. de hidróxido amónico al 25%. Se completa con agua destilada hasta un litro.

Procedimiento (153)

Se miden 100 cc. (ó parte alícuota) y se le añaden aproximadamente 5 cc. de solución tampón y una punta de espátula del indicador con lo que la solución toma un color rojo vinoso. Se añade EDTA 0,01 M hasta que la solución vire a azul puro.

Se puede mejorar el viraje si se efectúa la valoración en caliente (50° C).

Cálculos

Si se toman 100 cc. de agua:

Volumen gastado = ° Hidrotrímétricos Franceses.

1° H F = 1 ctgr. CO₃Ca / litro.

3.5.5.2.- Calcio. Método complexométrico

Fundamento (55)

Se valora el calcio con Complexona III (véase 3.5.5.1.), pero utilizando ácido calcón-carboxílico como indicador metalcrómico para el calcio.

Reactivos

- Solución de Complexona III 0,01 M (véase 3.5.5.1.).

- Indicador: Mezclar intimamente en un mortero 0,1 gr. de ácido calcón-carboxílico y 0,9 gr. de cloruro sódico (153).

- Solución para obtener pH > 12: Hidróxido sódico aproximadamente 1 N.

Procedimiento

Se añaden a 100 cc. de muestra (ó parte alícuota) 2 cc. de sosa y una punta de espátula de indicador. Se añade complexona III hasta que se produzca el viraje de rojo vinoso a azul puro.

Cálculos

Si se toman 100 cc. de muestra:

cc. de complexona gastados x 4 = mgr/litro de Ca⁺⁺.

3.5.5.3.- Magnesio

Cálculos

Se calcula por diferencia entre la complexona gastada en la determinación de la dureza total (v) y la gastada en la determinación del calcio (v'), ya que la dureza debida a sustancias diferentes de estos dos elementos es despreciable en las aguas analizadas.

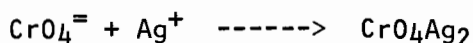
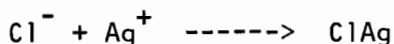
$$\text{mgr/litro de Mg}^{++} = (v - v') \times 2,43.$$

Nota.- Si en el agua existieran metales pesados, se puede eliminar su interferencia con cianuro potásico ó con sulfuro sódico (24).

3.5.5.4.- Cloruros. Método volumétrico de MOHR.

Fundamento (152)

Se funda este método en añadir sobre la disolución del cloruro, nitrato argéntico, apreciando el final de la reacción por la adición de un indicador: el cromato potásico.



Como el coeficiente de solubilidad del cloruro de plata es inferior al del cromato de plata, el líquido tomará una coloración rojiza, por la formación del cromato de plata, cuando todos los iones cloruro estén precipitados, sin embargo en muestras con poco contenido de cloruros pueden cometerse errores importantes de no calcular la cantidad de indicador a utilizar.

Reactivos

- Solución de nitrato de plata 0,05 N.
- Solución de cromato potásico al 10%.

Procedimiento

A 100 cc. de agua se le añade una cantidad adecuada de la disolución de cromato potásico al 10% y después se valora con nitrato de plata 0,05 N hasta que el precipitado adquiera un tinte rojizo.

Se hace a la vez un blanco con agua destilada.

Cálculos

Si $v = \text{cc. NO}_3\text{Ag } 0,05 \text{ N}$ para la muestra.

$v' = \text{cc. NO}_3\text{Ag } 0,05 \text{ N}$ para el blanco.

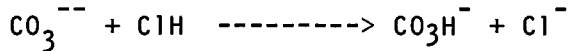
$$\begin{array}{r} (v - v') \times 0,05 \times 35,5 \text{ mgr. Cl}^- \text{ ----- } 100 \text{ cc.} \\ \text{mgr./l} \text{ ----- } 1000 \text{ cc.} \end{array}$$

Debido a los inconvenientes de apreciación visual que presenta el método de Mohr y a los errores que se pueden derivar del uso de éste indicador, se substituyó por uno potenciométrico, de gran sencillez y exactitud (3.5.2.4.).

3.5.5.5.- Carbonatos

Fundamento (55)

Los carbonatos al reaccionar con ácido clorhídrico en presencia de fenolftaleína:



En el instante en que todo el carbonato neutro se ha transformado en bicarbonato, el líquido pierde el color rojo y se vuelve incoloro.

Reactivos

- Solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N.
- Fenolftaleína (disolución alcohólica).

Procedimiento

Se añaden a 100 cc. de muestra, unas gotas de fenolftaleína. Si hay carbonatos el líquido tomará color rosa, y se valora con ácido clorhídrico 0,1 N hasta incoloro.

Cálculos

Para 100 cc. de muestra:

$$\text{CO}_3^{--} \text{ mg/litro} = \text{volumen de ClH} \times 60.$$

Si en el agua existe carbónico libre, no pueden existir carbonatos neutros, ya que el ácido carbónico en presencia de un carbonato neutro forma bicarbonato.

En las muestras que nosotros hemos analizado, nos ha dado siempre una pequeña cantidad de ácido carbónico libre, la suficiente para formar bicarbonatos. Por esta razón, ofrecen reacción ácida a la fenolftaleína, es decir permanecen incoloras.

3.5.5.6.- Alcalinidad a la Fenolftaleína

Fundamento

Cuando las aguas son alcalinas, es decir toman color rosa al añadirles fenolftaleína, se puede determinar esta alcalinidad valorándolas con ácido clorhídrico 0,1 N hasta incoloro (véase 3.5.5.5.).

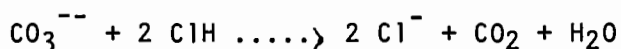
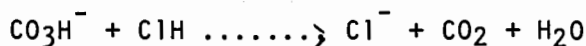
Cálculos

El gasto de ácido clorhídrico nos daría directamente la alcalinidad en meq/litro, para 100 cc. de agua.

3.5.5.7.- Alcalinidad al naranja de metilo

Fundamento

Al añadir ácido clorhídrico al agua, si esta tiene carbonatos y/o bicarbonatos, se producirían las reacciones siguientes:



Reactivos

- Solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N.
- Solución de anaranjado de metilo.

Procedimiento

Se toman 100 cc. de agua, se le añaden unas gotas de anaranjado de metilo, y se valoran con ácido clorhídrico 0,1 N.

Cálculos

Para 100 cc. de agua, el volumen de ácido clorhídrico gastado da directamente la alcalinidad en meq/litro.

Esta valoración fué sustituida por un método potenciométrico mucho más exacto (3.5.2.7.) que evita los errores de los métodos visuales.

3.5.5.8.- Acido carbónico libre

Fundamento (véase 3.5.2.8.)

Reactivos

- Solución valorada de hidróxido sódico.
- Fenolftaleína (disolución alcohólica).

Procedimiento

A 100 cc. de agua se añaden 1 cc. de la solución de fenolftaleína, y después gota a gota, una disolución de sosa 0,01 N hasta que el líquido tome una coloración rosada persistente, que no desaparezca antes de cinco minutos.

Cálculos

$\text{mgr/litro de CO}_2 = \text{volumen de NaOH } 0,01 \text{ N} \times 4,4.$

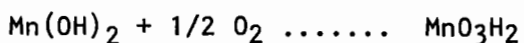
Este método igual que el anterior se substituyó por el potenciométrico (3.5.2.8.).

3.5.5.9.- Oxígeno disuelto. Método de Winkler

Fundamento (55)

Consiste en poner el agua en contacto con hidróxido manganoso recientemente precipitado de color blanco, el cual es capaz de absorber el oxígeno disuelto, oxidándose a un compuesto insoluble de color pardo. Disolviendo entonces el precipitado en ácido clorhídrico, en presencia de ioduro potásico, se forma sal manganosa y queda iodo libre en cantidad equivalente al oxígeno disuelto. Valorando con tiosulfato el iodo liberado, se calcula fácilmente la can-

tividad de oxígeno.



Material y aparatos

Matraces de tapón esmerilado y capacidad perfectamente conocida entre 250 y 300 cc.

Pipetas especiales: deben tener una varilla larga y constar de dos aforos entre los cuales esté comprendido el volumen de 5 cc.; de tal manera que, introducidas en el frasco hasta el fondo, la división inferior esté más alta que la boca del mismo.

Reactivos

- Disolución de cloruro manganoso: Se prepara pesando 40 gr. de cloruro manganoso cristalizado y disuviéndolos en agua destilada hasta formar 100 cc.

- Disolución alcalina de ioduro potásico. En 100 cc. de agua se disuelven 5 gr. de sosa caústica pura y se añaden a la disolución 10 gr. de ioduro potásico puro.

- Disolución de tiosulfato sódico 0,01 N.

- Acido clorhídrico concentrado.

Procedimiento

El frasco de capacidad conocida, se llena de agua y se le añaden 5 cc. de la disolución alcalina iodurada y 5 cc. de la de cloruro manganoso. Se cierra el frasco, se invierten varias veces y se deja reposar hasta que el pre-

cipitado formado se vaya al fondo y quede claro el líquido que sobrenada.

Cuando ya el líquido está bien claro, se destapa el frasco y se introducen 5 cc. de ácido clorhídrico. El líquido amarillo así obtenido se pasa a un matraz erlenmeyer y se valora el iodo libre con tiosulfato, usando al final engrudo de almidón como indicador.

Cálculos

$$\begin{aligned} &v. \text{ cc. de } S_2O_3^{--} \times 0,01 \times 8 \text{ mgr de } O_2 \dots\dots\dots \\ &\qquad\qquad\qquad (\text{capacidad del frasco} - 10) \text{ cc.} \\ &\text{mgr./litro} \dots\dots\dots 1000 \text{ cc.} \end{aligned}$$

La valoración del oxígeno disuelto se hizo más tarde por un método electrométrico de la firma HACH (123), que permite la determinación directa en el río e impide a su vez los errores de la toma de muestras y de las diferentes etapas analíticas.

3.5.5.10.- Materia orgánica. Método volumétrico

Fundamento (55)

Se determina empíricamente en función del permanganato que el agua consume en condiciones precisas, ya que la naturaleza de las sustancias orgánicas de un agua es muy variable y generalmente desconocida.

Reactivos

- Solución de permanganato 0,1 N: Se pesan 3,4 gr. de permanganato potásico y se diluyen hasta un litro con

agua destilada.

- Solución de permanganato 0,01 N: Se toman 100 cc. de la solución anterior y se diluyen hasta un litro con agua destilada.

- Solución de ácido oxálico 0,1 N: Se disuelven 6,3 gr. de ácido oxálico cristalizado en agua destilada y se llevan hasta un litro.

- Solución de ácido oxálico 0,01 N: Se toman 100 cc. de la solución anterior y se llevan a un litro con agua destilada.

- Acido sulfúrico (1:3).

Procedimiento (55)

a).- Valoración de la solución del permanganato. En un matraz erlenmeyer de unos 300 cc. de capacidad se ponen 100 cc. de agua destilada, se le añaden 5 cc. de ácido sulfúrico (1:3) y unos 5 cc. de solución de permanganato. Se hierve durante 10 minutos, con lo que se destruye la materia orgánica que pudiera contener el matraz y el agua destilada. Se añade al líquido rojizo solución de ácido oxálico hasta que se decolore y seguidamente gotas de permanganato hasta que se perciba el color rosado (que determinará el punto final). A este líquido así preparado, exento ya de materia orgánica, se le añaden 10 cc. de ácido oxálico 0,01 N. y se mide con la bureta la cantidad de permanganato necesario para que aparezca de nuevo el color rosado; con éstos datos se calcula el factor de corrección de la solución de permanganato (F).

b).- Determinación de la materia orgánica. Se tira el contenido del matraz anterior y sin lavarlo, se ponen 100 cc. del agua problema, se le añaden 5 cc. de sulfúrico (1:3) y se pone a hervir. Cuando se inicia la ebullición se añaden 10 cc. de permanganato 0,01 N., se hierve durante 10 minutos exactamente, al cabo de los cuales se

añaden de golpe 10 cc. de ácido oxálico 0,01 N y se valora el exceso de oxálico con permanganato 0,01 N hasta color rosado.

En el caso de que el permanganato se decolore totalmente antes de los 10 minutos, se deberá trabajar con 100 cc. de una dilución de la muestra.

Cálculos

El resultado se expresa en mgr de oxígeno/litro.

Si se utilizan 100 cc. de muestra, 10 cc. de permanganato 0,01 N y 10 cc. de ácido oxálico 0,01 N:

$$\{(10 + \text{cc. medidos en la bureta}) \times F - 10\} \times 0,8 = \text{mgr O}_2/\text{l}$$

En muestras con elevado contenido en cloruros, se debe realizar esta valoración en medio alcalino (55).

3.5.5.11.- Demanda bioquímica de oxígeno 5 días

Fundamento

Es la cantidad de oxígeno eventualmente consumido por los gérmenes aerobios durante cinco días para asegurar en condiciones precisas la descomposición de la materia orgánica contenida en el agua analizada.

Procedimiento

Se determina directamente en una muestra de agua el oxígeno disuelto, por el método de Winkler (véase 3.5.5.9.), mientras que otra muestra se incuba cinco días en estufa a 20°C y al cabo de ese tiempo se determina a su vez en ella el oxígeno disuelto.

Cálculos

Por diferencia entre el oxígeno disuelto inicial y el oxígeno disuelto después de incubar los cinco días, se obtiene la D.B.O₅.

Por análogas razones que concurren en la determinación del oxígeno disuelto, éste método se sustituyó por un procedimiento manométrico (127), basado en la producción de una caída de presión al ser consumido el oxígeno en la muestra, siendo retenido el anhídrido carbónico.

3.5.6.- METODOS MANOMETRICOS

3.5.6.1.- Demanda bioquímica de oxígeno 5 días

Fundamento (127)

Se mide la caída de presión que se origina al ser consumido el oxígeno de la muestra, por los gérmenes aerobios presentes en la misma, colocada en un frasco color topacio hermeticamente cerrado, en el que se encuentra hidróxido potásico que retiene el anhídrido carbónico.

Material y aparatos

- B.O.D. Aparatus, modelo 2173 de la firma Hach, provisto de:

- Manómetro de mercurio.
- Agitadores magnéticos.

El aparato está preparado para la determinación simultánea de la D.B.O₅ de cinco muestras y equipado con un controlador de temperatura de la firma Hach, modelo

13764.

Procedimiento (127)

Se airea el agua 10 minutos. A continuación se colocan 428 cc. del agua problema aireada y un agitador magnético en el frasco. En la parte superior, se pone en una cápsula de caucho, dos gotas de potasa al 45% para retener el anhídrido carbónico (evitando que se derramen dentro del frasco, lo que inutilizaría la muestra), se adicionan 10 - 20 gotas de agua al manómetro para asegurar la presión de vapor de agua adecuada que empuje al mercurio durante la prueba. Se pone en marcha el aparato y se espera hasta que se alcance el equilibrio térmico, se cierran hermeticamente el frasco y el manómetro y se ajusta el cero de la escala con el nivel de mercurio.

La prueba se realiza generalmente a 20°C.

Cálculos

La lectura en la escala al cabo de los cinco días, multiplicada por 0,1, utilizando 428 cc. de muestra, da directamente los mgr/litro de oxígeno consumidos. Debe efectuarse diariamente una lectura en dicha escala para comprobar que se cumple la curva típica (127).

En caso de utilizar cantidades diferentes de muestra, habrá que acudir a otros factores de corrección, que se indica en el Manual de Instrucciones.

3.5.7.- METODOS CROMATOGRAFICOS

3.5.7.1.- Cromatografía de gases: Pesticidas

Fundamento (134)

Se funda en la extracción de los pesticidas del agua por medio de un disolvente orgánico, concentración de este disolvente y finalmente el análisis propiamente dicho por cromatografía de gases.

Material y aparatos

Cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo F-11, provisto de dos detectores, uno de captura de electrones (ECD) de electrodo concéntrico con fuente radiactiva de ^{63}Ni y otro detector de ionización de llama de Hidrógeno (FID).

Dos amplificadores de ionización Perkin-Elmer para el modelo F-11, uno de ellos con el correspondiente acceso rio para control de voltaje necesario al ECD.

Estufa Perkin-Elmer F-11 de Alta Performance, con lector de temperatura incorporado.

Registrador Hitachi Perkin-Elmer de doble canal, modelo 196; velocidad del papel de registro de 5 mm/min. y 10 mV. de entrada.

Dos columnas de vidrio, de dos metros de longitud y tres mm. de diámetro interior; una rellena con silicona DC-200 al 10% sobre Gas-Chrom Q de 80-100 mallas y otra rellena a partes iguales de DC-200 al 10% y QF-1 al 15% sobre aquel soporte.

Gas portador Nitrogena N - 47, que necesariamente tiene que ser purificado mediante la utilización de un tamiz molecular. Caudal de 120 cc/min. en el detector de cap

tura de electrones y la quinta parte para el detector de llama de hidrógeno (24 cc.); ambos caudales a temperatura ambiente.

Gases necesarios para el FID, Hidrógeno puro (20 - 25 cc/min.) y aire (unos 300 cc/min.).

Temperaturas: de la columna, 200°C.

del bloque de inyección, 320°C.

del ECD, 210°C.

Voltaje del detector de captura de electrones óptimo para obtener la mayor respuesta.

Sensibilidad del registro, la señalada por los cromatogramas, en general, 1/5 o 1/2 para ambos detectores.

Cantidad de muestra de 2 a 8 µl.

Jeringa Hamilton de 10 µl.

Ampollas de extracción con llave de teflón.

Evaporador-concentrador tipo Kuderna-Danish.

Reactivos

Eter de petróleo.

- Sulfato sódico anhidro y purificado por sucesivos lavados con éter de petróleo y posteriormente desecado a 180°C.

- Solución patrón que contiene:

Lindáno 0,05 ppm.

Heptaclor 0,05 ppm.

Aldrin 0,05 ppm.

Dieldrin 0,05 ppm.

Endrin 0,05 ppm.

- Solución diluida de la anterior que contiene 0,005 ppm. de cada componente.

- Patrón de Aroclor 1,62 ppm. 1248.

- Solución patrón que contiene: DDT, 2 ppm y Lindano, 0,08 ppm.

- Solución metanólica de hidróxido potásico 1 N.: Se prepara disolviendo 56 gr. de hidróxido potásico en el mínimo volumen de agua, y completando a 1000 cc. con alcohol metílico.

Procedimiento

1000 cc. de agua se extraen con 100 cc. de éter de petróleo purificado, se agita durante dos minutos procurando que no se formen emulsiones y se separa la capa etérea. Se extrae dos veces más con 50 cc. de este disolvente y se reúnen los líquidos extractivos en un erlenmeyer. Seguidamente se trata con unos 10 gr. de sulfato sódico anhidro y purificado, para eliminar los restos de agua y por último se concentra a 1-2 cc. en un evaporador-concentrador tipo Kuderna-Danish. La muestra se introduce en el cromatógrafo mediante una jeringa Hamilton de 10 μ l.

Se hace a la vez inyección de sustancias patrón para poder ver el tiempo de retención relativo al Aldrín.

Prueba química: para confirmar la presencia de DDT se puede hacer un tratamiento con solución metanólica de hidróxido sódico, que da lugar a la transformación del pp' - DDT en pp' - DDE.

Cálculos

Se obtiene la recta de regresión, utilizando las alturas de los picos de las sustancias patrón y las correspondientes cantidades de dichas sustancias, de forma análoga a la indicada en 3.5.4.

3.5.7.2.- Cromatografía de intercambio iónico: Miliequivalentes totales (155).

Fundamento

En la cromatografía de intercambio iónico, se hace uso del cambio de iones de igual signo entre una disolución y un sólido insoluble, "cambiador de iones" puesto en contacto con ella.



Reactivos

- Resina Dowex 50 w.
- Solución valorada de hidróxido sódico 0,1 N.
- Solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N.

Procedimiento

Se toman 100 cc. de agua, que se llevan a pH 4,4 con ácido clorhídrico 0,1 N. A continuación se pasan por la resina, lavando después con agua destilada y recogiendo un volumen total de 200 cc.

Se añade 1 cc. de hidróxido sódico 0,1 N., a esos 200 cc. de agua, y se llevan con ácido clorhídrico hasta pH 4,6 en lugar del inicial de 4,4 ya que se ha comprobado que los 100 cc. de agua destilada de lavado dan un incremento de 0,2 unidades de pH, lo cual evita tener que concentrar el eluato al volumen próximo al inicial.

Cálculos

(1 cc. de NaOH - Vol. de ClH) x 0,1 ... 100 cc. de agua.

meq/litro 1000 cc.

3.5.8.- ANALISIS BACTERIOLOGICO (156)

Se ha hecho además Colimetría para ver el estado bacteriológico de las aguas del río Tambre.

La recogida de muestras se realiza en estos casos en matraces estériles. Una vez llegado al laboratorio se sembró el agua, utilizando como medio de cultivo el Mc Kon Key: caldo lactosado con púrpura de bromocresol, en tubos con campana:

3 tubos con 10 cc. de agua.

3 tubos con 1 cc. de agua.

3 tubos con 0,1 cc. de agua.

Se incubaron 24 horas a 37°C en estufa, y se observó si había cambio de color en el medio y presencia de gas en la campana. Con estos datos y mediante unas tablas (cuadro 6) se determinó el NMP (Índice de número más probable).

Para la identificación de los gérmenes se sembró

de uno cualquiera de los tubos que experimentó la presencia de gas y cambio de color, por medio de una pipeta Pasteur, en placa de Petri, con medio de Levine.

Se incubaron 24 horas a 37°C, y se observaron las colonias desarrolladas:

- si son aisladas, de 2-3 mm. con poca tendencia a confluír, poco elevadas, planas o cóncavas, con centro negro grande y pequeño halo, oscuras y de brillo metálico, se trata de coli fecal.

- si son colonias mayores de 4-6 mm., de gran confluencia, elevadas y convexas, de centro pardo pequeño y halo grande, más claras, sin brillo metálico, se trata de coliformes de tipo aerógenes.

Se realizó también en algunas muestras de agua la prueba del "IMVIC":

I - Indol.

M - Rojo de metilo.

Vi - Reacción de Voges Porskauer.

C - Citrato como fuente de carbono.

Sembrando una colonia sospechosa en agua de peptona rica en triptófano para la determinación del Indol, que debe ser positivo en caso de Coli fecal. La reacción ácida al rojo de metilo es también positiva para el Coli fecal. La reacción de Voges (formación de acetil-metil-carbinol), debe ser negativa para el Coli fecal. El crecimiento en me dio citratado será negativo en caso de Coli fecal.

I	M	Vi	C	
+	+	-	-	Coli fecal
-	-	+	+	Coliformes

Núm. de tubos que dan reacción positiva entre			Indice N.M.P.
3 tubos de 10 ml.	3 tubos de 1 ml.	3 tubos de 0,1 ml.	
0	0	0	
0	0	1	3
0	0	2	0
0	0	3	9
0	1	0	3
0	1	1	6,1
0	1	2	6,2
0	1	3	12
0	2	0	6,2
0	2	1	9,3
0	2	2	12
0	2	3	16
0	3	0	9,4
0	3	1	13
0	3	2	16
0	3	3	19
1	0	0	3,6
1	0	1	7,2
1	0	2	11
1	0	3	15
1	1	0	7,1
1	1	1	11
1	1	2	15
1	1	3	19
1	2	0	11
1	2	1	15
1	2	2	20
1	2	3	24
1	3	0	16
1	3	1	20

CUADRO 6

Núm. de tubos que dan reacción positiva entre			Indice N.M.P.
3 tubos de 10 ml.	3 tubos de 1 ml.	3 tubos 0,1 0,1 ml.	
1	3	2	24
1	3	3	29
2	0	0	9,1
2	0	1	14
2	0	2	20
2	0	3	26
2	1	0	15
2	1	1	20
2	1	2	27
2	1	3	34
2	2	0	21
2	2	1	28
2	2	2	35
2	2	3	42
2	3	0	29
2	3	1	36
2	3	2	44
2	3	3	53
3	0	0	23
3	0	1	39
3	0	2	64
3	0	3	28
3	1	0	43
3	1	1	75
3	1	2	120
3	1	3	160
3	2	0	93
3	2	1	150
3	2	2	210
3	2	3	290
3	3	0	240
3	3	1	460
3	3	2	1.100
3	3	3	

CUADRO 6 (continuación)

Los reactivos necesarios para estos análisis, así como una entusiasta colaboración en la aclaración de dudas, han sido proporcionados por la Dra. Dña. Ramona Vaamonde, por lo que deseo expresarle mi agradecimiento.

3.5.9.- EXAMEN MICROSCOPICO DEL SEDIMENTO

Se ha realizado un exámen microscópico del sedimento, después de hacer la determinación de las materias en suspensión (vease 3.5.3.1.).

El sedimento que queda retenido en el filtro Millipore se lleva entre porta y cubre con agua y se mira el microscopio, haciendo así un estudio sobre el tipo de algas presentes en el agua, que pueden dar lugar a modificaciones de pH, alcalinidad, color y turbiedad, y que dan una orientación sobre la calidad del agua o su estado de polución.

En general se han encontrado algas propias de aguas superficiales y de aguas limpias, aunque también aparecen algas propias de contaminación, y otras sápidas y olorosas (véanse resultados).

4.- RESULTADOS Y DISCUSION

Se han analizado las aguas del río Tambre, durante el período comprendido entre 1975 y 1978.

El análisis bacteriológico, excepto en una ocasión en que se encontraron tan sólo coliformes, en el resto de las muestras, se ha observado la presencia de *Escherichia coli*, lo que indica que existe contaminación fecal, como consecuencia de las aguas residuales que se vierten a lo largo del río. Estos resultados bacteriológicos se hallan recogidos en el cuadro 7.

Por lo que se refiere al examen microscópico del se dimento, no hemos encontrado variación apreciable en las algas a lo largo del curso del río. Las algas encontradas en las muestras han sido identificadas empleando las figuras de la obra *Algas en abastecimiento de aguas* (23); unas son propias de aguas superficiales, como las pertenecientes a los géneros *Fragilaria*, *Mougeotia*, *Navícula*, etc.; otras son propias de aguas limpias como *Cocconeis*, *Navícula*, *Pinnularia*; otras, en fin aparecen en aguas contaminadas, como algunas *Diatomeas*, *Gomphonemas*, *Chlorococcum*, etc.; se ha observado a su vez la presencia de algas responsables de olores y sabores pertenecientes a los géneros *Tabellaria* y *Synedra*.

Los resultados de los análisis realizados, se han recogido en los cuadros 8 al 17, habiéndose calculado los valores de los miliequivalentes que aparecen en los cuadros 9, 11, 13, 15 y 17.

RESULTADOS DEL ANALISIS BACTERIOLOGICO.

FECHA	ESTACION	IDENTIFI- CACION	IMVIC	NMP
29/XI/77	Laguna	Coliformes	++++	>1100/100 cc
29/XI/77	P.Carreira	E. coli	+++	>1100/100 cc
29/XI/77	Sigüeiro	E. coli	+++	>1100/100 cc
25/I/78	Negreira	E. coli	+++	>1100/100 cc
25/I/78	P.D.Alonso	E. coli	+++	>1100/100 cc
1/III/78	Laguna	E. coli	+++	>1100/100 cc
1/III/78	P.Carreira	E. coli	+++	>1100/100 cc
1/III/78	Sigüeiro	E. coli	+++	>1100/100 cc
9/III/78	Chayán	E. coli	+++	>1100/100 cc
10/X/78	Chayán	E. coli	+++	>1100/100 cc
15/X/78	Sigüeiro	E. coli	+++	>1100/100 cc
19/X/78	P.D.Alonso	E. coli	+++	>1100/100 cc

CUADRO 7

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANALISIS REALIZADOS EN EL RIO TAMBRE EN LAS ESTACIONES Y FECHAS QUE SE INDICAN.

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	P. CARREIRA	SIGÜIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	27 - NOVIEMBRE - 1976				14 - ENERO - 1977		
t ^a °C	6	8	7,9	8	7,9	8,9	7,5
pH	7	7	7	7	6	6	6
Conductividad LMh/cm.	39,40	55,30	56,30	57,30	49,00	46,00	61,00
Pot. redox (mV)	-	-	-	-	-	-	-
rH	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	0	0	0	0	0	0,005	0,002
Mat. susp. mgr/l	1,90	2,00	2,70	2,80	10,70	1,00	-
Resid. fijo mgr/l	-	94,40	114,40	90,00	52,40	107,20	88,00
Dureza T. °H F	1,10	1,60	1,50	1,60	1,60	1,80	1,10
CO ₂ libre mgr/l	-	-	-	-	4,38	4,18	2,19
CO ₂ comb. mgr/l	8,97	9,24	9,24	9,68	8,80	8,80	8,80
CO ₂ agres. mgr/l	13,47	13,18	17,69	18,32	17,60	22,00	13,20
Hidrocarburos ppm	-	0,17	-	-	-	-	-
Pest. (Lindano) mgr/l	-	6,07	10,50	5,20	6,40	5,20	6,40
Mat. orgán. mgr O ₂ /l	2,20	2,28	1,95	2,12	3,13	2,88	2,30
O ₂ disuelto mgr/l	12,08	7,90	9,70	11,10	12,66	12,30	13,35
D.B.O ₅ mgr O ₂ /l	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,50	N.M.

CUADRO 8

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	P. CARREIRA	SIGUEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	27 - NOVIEMBRE - 1976				14 - ENERO - 1977		
NH ₄ ⁺ mgr/l	0,02	0,14	0,32	0,15	N.M.	N.M.	N.M.
Na ⁺ mgr/l	4,00	5,70	5,70	6,00	7,05	6,80	15,00
K ⁺ mgr/l	0,70	0,86	0,66	0,60	0,83	0,70	4,70
Ca ⁺⁺ mgr/l	2,00	2,80	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
Mg ⁺⁺ mgr/l	1,44	2,16	2,16	2,40	2,43	2,91	1,22
Fe ⁺⁺ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
Cl ⁻ mgr/l	5,32	8,16	8,52	9,23	6,21	6,21	9,30
NO ₂ ⁻ mgr/l	2x10 ⁻³	N.M.	4x10 ⁻³	2x10 ⁻³	N.M.	N.M.	N.M.
NO ₃ ⁻ mgr/l	1,50	2,30	2,60	3,60	2,30	2,55	2,62
F ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
CO ₃ H ⁻ mgr/l	12,44	12,81	12,81	13,42	12,20	12,20	12,20
CO ₃ ⁻ mgr/l	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
PO ₄ ⁻ mgr/l	0,50	0,32	0,38	0,38	2,60	3,00	3,00
CN ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
SiO ₂ mgr/l	7,00	10,50	10,00	10,00	6,50	6,90	6,00
Pb mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu mgr/l	5,00	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn mgr/l	20,00	10,60	15,00	6,00	12,90	8,64	12,70
Cr mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cd mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bi mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

CUADRO 8 (CONTINUACION)

VALORES EN MEG/L CALCULADOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS DEL CUADRO 8.

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOHRADO	P. CARREIRA	SIGÜEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	27-NOVIEMBRE-1976				14-ENERO-1977		
meq. tot.	-	-	-	-	-	-	-
H ⁺	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	1.10 ⁻³	1.10 ⁻³
NH ₄ ⁺	1x10 ⁻³	8x10 ⁻³	0,20	8x10 ⁻³	0	0	0
Na ⁺	0,17	0,25	0,24	0,26	0,31	0,29	0,65
K ⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,12
Ca ⁺⁺	0,10	0,14	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Mg ⁺⁺	0,12	0,18	0,18	0,20	0,20	0,24	0,10
Fe ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0
suma cat.	0,41	0,59	0,58	0,60	0,65	0,67	0,99
Cl ⁻	0,15	0,23	0,24	0,26	0,17	0,17	0,26
NO ₂ ⁻	4x10 ⁻⁵	0	9x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁵	0	0	0
NO ₃ ⁻	0,02	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,07
F ⁻	0	0	0	0	0	0	0
CO ₃ H ⁻	0,20	0,21	0,21	0,22	0,20	0,20	0,20
CO ₃ ⁼	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁼	0	0	0	0	0	0	0
PO ₄ ⁼	0,02	0,01	0,01	0,01	0,08	0,09	0,09
CN ⁻	0	0	0	0	0	0	0
suma an.	0,39	0,48	0,50	0,55	0,49	0,51	0,62
Alc. Fenol	0	0	0	0	0	0	0
Alc. Nar. met	0,20	0,21	0,21	0,22	0,20	0,20	0,20

CUADRO 9

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANALISIS REALIZADOS EN EL RIO TAMBRE EN LAS ESTACIONES Y FECHAS QUE SE INDICAN.

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	P. CARREIRA	SIGUEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	7 - MARZO - 1977				17 - ABRIL - 1977		
t ^a °C	13	14	13	13	14	16	14
pH	5,70	6,40	6,90	6,90	6,70	6,70	6,70
Conductividad µmhos/cm	45,05	46,20	49,35	53,04	53,80	53,80	69,30
Pot. redox (mV)	125,00	142,00	144,00	150,00	40,00	50,00	60,00
rH	24,40	26,30	27,40	27,60	23,20	23,60	23,90
Turbidez	0,002	0	0,002	0	0	0	0
Mat. susp. mgr/l	4,60	5,80	5,90	8,80	1,70	3,60	11,40
Resid. fijo mgr/l	16,80	23,60	54,00	49,60	62,40	55,20	55,60
Dureza T. °H F	1,30	1,50	1,10	1,50	1,50	1,40	1,50
CO ₂ libre mgr/l	4,57	4,35	4,57	5,88	4,31	3,04	4,84
CO ₂ carb. mgr/l	10,30	9,02	7,70	7,70	8,80	8,36	7,48
CO ₂ agres. mgr/l	912,10	1033,70	863,50	806,30	739,20	664,40	634,92
Hydrocar. fjm	0,17 0,01	0,13	0,09	0,08	0,18 0,06	0,08	0,06
Pest. (Lindano) mgr/l	6,04	5,18	16,40	6,66	6,76	6,20	7,19
Mat. organ. mgr O ₂ /l	5,36	3,96	3,01	3,71	2,40	2,24	1,76
O ₂ disuelto mgr/l	7,20	11,70	11,60	11,70	11,48	11,46	11,80
D.B.O ₅ mgr O ₂ /l	3,00	2,50	1,50	3,00	0,80	0,40	0,50

CUADRO 19

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRAIRO	P. CARREIRA	SIGUEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	7 - MARZO - 1977				17 - ABRIL - 1977		
NH ₄ ⁺ mgr/l	Indicios	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
Na ⁺ mgr/l	4,62	5,48	5,82	6,85	6,50	7,00	9,00
K ⁺ mgr/l	0,68	0,36	0,41	0,47	0,49	0,35	0,46
Ca ⁺⁺ mgr/l	2,80	2,40	2,40	2,40	2,40	2,60	2,40
Mg ⁺⁺ mgr/l	1,46	2,19	1,21	2,19	2,19	1,70	2,19
Fu ⁺⁺ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	0,23	0,15	0,21
Cl ⁻ mgr/l	3,57	5,01	5,01	5,72	6,44	6,08	10,37
NO ₂ ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	0,62	N.M.	N.M.
NO ₃ ⁻ mgr/l	1,63	2,91	5,02	4,13	2,15	1,83	2,10
F ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
CO ₃ H ⁻ mgr/l	12,47	12,50	10,67	10,67	12,20	11,50	10,37
CO ₃ ⁼ mgr/l	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁼ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
PO ₄ ⁼ mgr/l	1,07	2,13	2,67	3,45	3,61	4,67	3,61
CN ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
SiO ₂ mgr/l	3,60	12,60	14,00	11,70	7,85	6,97	6,97
Pb µgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu µgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn µgr/l	25,00	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ce µgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cd µgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bi µgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

CUADRO 10 (CONTINUACION)

VALORES EN MEA/L CALCULADOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS DEL CUADRO 10

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	VALORES EN MEA/L CALCULADOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS DEL CUADRO 10					
		P. CARREIRA	SIGÜETRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	F. D. ALONGO
FECHA	7 - MARZO - 1977				17 - ABRIL - 1977		
meq. tot.	0,51	0,54	0,55	0,56	0,53	0,56	0,68
H ⁺	2×10^{-3}	4×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
NH ₄ ⁺	0	0	0	0	0	0	0
Na ⁺	0,20	0,23	0,25	0,30	0,28	0,30	0,39
K ⁺	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ca ⁺⁺	0,14	0,12	0,12	0,12	0,12	0,14	0,12
Mg ⁺⁺	0,12	0,18	0,10	0,18	0,18	0,14	0,18
Fe ⁺⁺	0	0	0	0	8×10^{-3}	5×10^{-3}	8×10^{-3}
suma cat.	0,48	0,54	0,48	0,61	0,60	0,60	0,71
Cl ⁻	0,10	0,14	0,14	0,16	0,18	0,17	0,29
NO ₂ ⁻	0	0	0	0	0	0	0
NO ₃ ⁻	0,03	0,05	0,08	0,07	0,03	0,03	0,03
F ⁻	0	0	0	0	0	0	0
CO ₃ H ⁻	0,23	0,20	0,17	0,17	0,20	0,19	0,17
CO ₃ ⁼	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁼	0	0	0	0	0	0	0
PO ₄ ⁼	0,03	0,07	0,08	0,11	0,11	0,15	0,11
CN ⁻	0	0	0	0	0	0	0
suma anio.	0,39	0,46	0,48	0,51	0,53	0,54	0,61
Alc. Fenolf.	0	0	0	0	0	0	0
Alc. Mar-met	0,23	0,20	0,17	0,17	0,20	0,19	0,17

CUADRO 11

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANALISIS REALIZADOS EN EL RIO TAMDRE EN LAS ESTACIONES Y FECHAS QUE SE INDICAN.

ESTACION DE MUESTRO	LAGUNA DE SOBREADO	P. CARFEIRA	SIGUEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	13 - MAYO - 1977				2 - JUNIO - 1977		
t ^a °C	17	14	15	16	16	18	17
pH	6,2	6,3	6,3	6,3	6,8	6,8	6,9
Conductividad µm/cm	37,00	48,00	49,00	52,00	60,00	55,00	1230,00
Pot. redox (mV)	370,00	370,00	380,00	380,00	240,00	250,00	260,00
rH	33,69	33,89	34,23	34,23	30,40	30,60	31,29
Turbidez	0	0	0	0	0	0	0
Mat. susp. mgr/l	4,20	4,20	3,80	14,60	13,20	14,60	45,60
Resid. fijo mgr/l	32,80	47,20	63,20	46,40	44,40	5,20	431,60
Dureza T. °Hr	1,00	1,50	1,50	1,60	1,50	1,20	7,50
CO ₂ libre mgr/l	5,19	2,64	3,60	4,04	3,80	4,80	4,80
CO ₂ comp. mgr/l	7,04	10,56	9,24	9,24	11,00	9,24	12,76
CO ₂ agtes. mgr/l	723,80	732,60	590,92	592,40	594,44	597,08	677,60
Hidrosulfito mgr/l	0,11	0,11	0,07	0,11	-	-	-
Fe. (total) mgr/l	6,30	7,60	26,80	3,68	4,16	9,87	22,40
Mat. organ. mgr O ₂ /l	3,40	3,64	3,16	3,16	2,64	2,90	4,82
O ₂ disuelto mgr/l	8,70	11,17	11,20	11,08	10,99	9,28	9,92
D.B.O ₅ mgr O ₂ /l	2,50	N.M.	1,50	1,50	N.M.	2,00	3,80

CUADRO 12

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	P. CARREIRA	STOÛETRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	13 - MAYO - 1977				2 - JUNIO - 1977		
NH_4^+ mgr/l	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.
Na^+ mgr/l	6,40	7,60	8,40	8,80	8,72	8,68	159,00
K^+ mgr/l	0,13	0,24	0,21	0,31	0,43	0,44	6,80
Ca^{++} mgr/l	2,40	2,80	2,80	2,80	4,80	2,80	7,20
Mg^{++} mgr/l	0,97	1,90	1,90	2,18	0,73	1,20	13,80
Fe^{++} mgr/l	0,24	0,08	0,16	0,16	0,14	0,21	0,14
Cl^- mgr/l	3,37	4,43	5,14	5,32	4,61	4,61	190,99
NO_2^- mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	0,03	0,04	0,03
NO_3^- mgr/l	0,61	1,65	1,90	1,74	2,00	2,10	2,00
F^- mgr/l	3,23	1,25	1,03	0,87	5,87	3,04	4,20
CO_3H^- mgr/l	9,76	14,64	12,81	12,81	15,25	12,81	17,69
CO_3^{--} mgr/l	0	0	0	0	0	0	0
SO_4^{--} mgr/l	1,39	2,09	1,39	1,33	3,07	2,79	30,70
PO_4^{--} mgr/l	0,99	6,65	7,05	8,50	5,50	7,30	5,50
CN^- mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
SiO_2 mgr/l	0,40	8,48	8,04	7,90	7,44	7,50	6,90
Pb mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu mgr/l	0,90	0,75	0,20	0,88	6,49	1,77	1,74
Zn mgr/l	7,20	4,60	6,80	7,04	8,12	1,62	2,80
Cr mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cd mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pi mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

CUADRO 12 (CONTINUACION)

VALORES EN MEQ/L CALCULADOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS DEL CUADRO 12

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBPALEO	P. CARREIRA	SIGÜEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	13 - MAYO - 1977				2 - JUNIO - 1977		
meq. tot.	0,41	0,47	0,46	0,49	0,41	0,52	5,46
H ⁺	6x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴
NH ₄ ⁺	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.
Na ⁺	0,28	0,33	0,36	0,33	0,38	0,38	6,90
K ⁺	3x10 ⁻³	6x10 ⁻³	5x10 ⁻³	8x10 ⁻³	0,01	0,01	0,17
Ca ⁺⁺	0,12	0,14	0,14	0,14	0,24	0,14	0,36
Mg ⁺⁺	0,08	0,16	0,16	0,13	0,06	0,10	1,13
Fe ⁺⁺	8x10 ⁻³	3x10 ⁻³	6x10 ⁻³	6x10 ⁻³	5x10 ⁻³	7x10 ⁻³	5x10 ⁻³
suma cat.	0,48	0,64	0,67	0,71	0,69	0,61	7,66
Cl ⁻	0,09	0,12	0,14	0,15	0,13	0,13	5,38
NO ₂ ⁻	0	0	0	0	6x10 ⁻⁴	9x10 ⁻⁴	6x10 ⁻⁴
NO ₃ ⁻	10x10 ⁻³	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
F ⁻	0,17	0,06	0,05	0,04	0,31	0,16	0,22
CO ₃ H ⁻	0,16	0,24	0,21	0,21	0,25	0,21	0,29
CO ₃ ⁼	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁼	0,03	0,04	0,03	0,03	0,06	0,06	0,63
PO ₄ ⁼	0,03	0,21	0,22	0,26	0,17	0,23	0,17
CN ⁻	0	0	0	0	0	0	0
suma an.	0,49	0,70	0,67	0,71	0,95	0,82	6,72
Alc. Fenolf	0	0	0	0	0	0	0
Alc. Nar-met	0,16	0,24	0,21	0,21	0,25	0,21	0,29

CUADRO 13

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANALISIS REALIZADOS EN EL RIO TAMBRE EN LAS ESTACIONES Y FECHAS QUE SE INDICAN.

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	P. CARREIRA	SIGÜEIRO	CHAVAN	PORTONOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	29 - NOVIEMBRE - 1977			18-SEPT-77	15 - SEPTIEMBRE - 1977		
t ^a °C	4	7	8	19	18	19	20
pH	6,5	7	6,9	6,8	6,8	6,8	6,8
Conductividad µmho/cm	51,70	62,09	53,60	62,32	61,03	61,90	12.200
Pot. redox (mV)	134,00	141,00	140,00	205,00	204,00	204,00	204,00
rH	26,30	27,50	27,35	29,08	29,04	29,04	29,04
Turbidez	0	0	0	0	0	0	0
Mat. susp. mgr/l	3,00	3,00	11,40	-	-	-	-
Fosf. fijo mgr/l	71,60	79,20	78,40	457,20	101,60	65,20	8518
Dureza T. °HF	0,80	1,50	1,30	1,60	1,60	1,60	132
CO ₂ libre mgr/l	4,35	2,17	2,17	2,14	4,29	4,29	7,70
CO ₂ comb. mgr/l	7,92	12,32	10,56	12,76	11,44	11,88	36,96
CO ₂ aq. mgr/l	13,64	15,84	13,64	12,32	12,76	11,44	2,20
Hidrocarb. ppm	0,02	0,16	0,07	0,02	0,18	0,07	0,19
Fest. (f. ind. no) mgr/l	9,21	3,08	0,44	2,40	2,98	3,68	10,26
Mat. org. mgr O ₂ /l	4,08	4,40	3,60	4,46	4,12	4,52	51,30
O ₂ disuelto mgr/l	9,44	10,87	10,30	10,80	10,60	9,43	7,33
D.B.O ₅ mgr O ₂ /l	N.M.	N.M.	N.M.	3,50	5,00	2,00	N.M.

CUADRO 14

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	P. CARREIRA	SIGÜEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	29 - NOVIEMBRE - 1977			18-SEPT-77	15 - SEPTIEMBRE - 1977		
NH ₄ ⁺ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
Na ⁺ mgr/l	7,12	8,08	9,44	17,00	10,04	9,96	1666
K ⁺ mgr/l	0,91	0,74	0,96	0,90	0,56	0,57	83,70
Ca ⁺⁺ mgr/l	1,40	2,40	2,40	2,80	2,80	3,20	88,00
Mg ⁺⁺ mgr/l	1,09	2,18	1,70	2,20	2,20	1,95	268,40
Fu ⁺⁺ mgr/l	0,20	0,15	0,15	0,26	0,15	0,31	0,15
Cl ⁻ mgr/l	4,43	3,19	8,52	7,63	8,52	7,81	3917,40
NO ₂ ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	8x10 ⁻³	N.M.	N.M.	N.M.
NO ₃ ⁻ mgr/l	1,45	1,91	2,12	3,30	3,01	3,10	4,79
F ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	0,59	0,52	0,52	2,83
CO ₃ ^H mgr/l	10,98	17,08	14,64	17,69	15,86	16,47	51,24
CO ₃ ⁼ mgr/l	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ^H mgr/l	1,50	1,50	3,50	2,60	3,02	3,02	651
PO ₄ ⁼ mgr/l	8,92	11,83	13,03	0,96	0,56	2,14	1,57
CN ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
SiO ₂ mgr/l	6,30	8,50	9,01	10,30	10,43	9,60	6,85
Pb mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu mgr/l	3,48	N.D.	N.D.	2,40	1,18	1,24	8,40
Zn mgr/l	11,90	8,46	3,75	34,00	71,10	154,00	204,00
Cr mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cd mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bi mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

CUADRO 14 (CONTINUACION)

VALORES EN MEQ/L CALCULADOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS DEL CUADRO 14

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRIADO	P. CARREIRA	SIGUEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	29 - NOVIEMBRE - 1977			18-SEPT-77	15 - SEPTIEMBRE - 1977		
meq. tot.	0,52	0,83	0,57	0,60	0,87	0,53	113,80
H ⁺	3x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴
NH ₄ ⁺	0	0	0	0	0	0	0
Na ⁺	0,31	0,35	0,41	0,74	0,44	0,44	69,82
K ⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	2,15
Ca ⁺⁺	0,07	0,12	0,12	0,14	0,14	0,16	4,40
Mg ⁺⁺	0,09	0,18	0,14	0,18	0,18	0,16	22
Fe ⁺⁺	7x10 ⁻³	5x10 ⁻³	5x10 ⁻³	9x10 ⁻³	5x10 ⁻³	0,01	5x10 ⁻³
suma cat.	0,50	0,67	0,69	1,09	0,77	0,78	98,37
Cl ⁻	0,12	0,09	0,24	0,21	0,24	0,22	110,34
NO ₂ ⁻	0	0	0	2x10 ⁻⁴	0	0	0
NO ₃ ⁻	0,02	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,08
F ⁻	0	0	0	0,03	0,03	0,03	0,15
CO ₃ H ⁻	0,18	0,28	0,24	0,29	0,26	0,27	0,84
CO ₃ ⁼	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁼	0,03	0,03	0,07	0,05	0,06	0,06	13,56
PO ₄ ⁼	0,28	0,37	0,41	0,03	0,02	0,07	0,03
CN ⁻	0	0	0	0	0	0	0
suma an.	0,64	0,80	0,99	0,67	0,65	0,69	124,99
Alc. Fenolf	0	0	0	0	0	0	0
Alc. Nar-met	0,18	0,28	0,24	0,29	0,26	0,27	0,84

CUADRO 15

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANALISIS REALIZADOS EN EL RIO TAMBRE EN LAS ESTACIONES Y FECHAS QUE SE INDICAN.

ESTACION DE MUESTREO	LACUNA DE SOBRADO	P. CARREIRA	SIGUEIRO	CHAYAN	FORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	1 - MARZO - 1978			9-MARZO-78	25 - ENERO - 1978		
t ^a °C	8	9	10	10	10	10	9
pH	6,7	7	6,8	6,9	6,3	6,4	6,6
Conductividad $\mu\text{mho/cm}$	31,91	42,47	43,77	52,63	57,30	54,80	82,23
Pot. redox (mV)	92,00	102,00	112,00	140,00	81,00	92,00	90,00
rH	25,48	26,50	26,47	27,71	25,44	25,82	25,56
Turbidez	0	0	0	0	0	0	0
Mat. susp. mgr/l	1,20	10,00	8,40	63,60	45,20	10,80	79,60
Res. fijo mgr/l	32,00	57,60	53,20	-	76,40	83,60	92,40
Dureza T. °HF	0,80	1,20	1,10	1,20	1,30	1,30	1,60
CO ₂ libre mgr/l	2,61	1,31	1,74	2,18	1,30	3,92	2,18
CO ₂ comb. mgr/l	8,14	9,02	8,25	8,80	8,60	9,68	8,80
CO ₂ agres. mgr/l	12,78	13,42	13,75	12,76	15,40	13,64	11,88
Hidroxido mgr/l	0,07	0,14	0,14	0,09	0,03	0,22	0,07
Pest. (Lindapic) mgr/l	9,48	N.D.	3,18	N.D.	27,39	N.D.	N.D.
Mat. org. mgr O ₂ /l	4,36	3,68	3,95	2,96	3,24	3,88	3,64
O ₂ disuelto mgr/l	9,70	9,70	12,70	11,60	11,70	10,60	10,50
D.B.O ₅ mgr O ₂ /l	4,00	2,00	2,00	3,50	3,50	1,00	11

CUADRO 16

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	P. CANKEIRA	SIGUEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	1 - MARZO - 1978			9-MARZO-78	25 - ENERO - 1978		
NH ₄ ⁺ mgr/l	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.
Na ⁺ mgr/l	4,37	5,66	4,95	8,03	8,00	7,88	12,64
K ⁺ mgr/l	1,09	0,88	1,80	0,60	0,86	0,86	0,96
Ca ⁺⁺ mgr/l	1,20	1,60	2,00	2,00	2,40	2,80	2,00
Mg ⁺⁺ mgr/l	1,21	1,24	1,45	1,70	1,70	1,46	2,67
Fe ⁺⁺ mgr/l	0,04	N.M.	N.M.	0,18	0,15	0,15	0,15
Cl ⁻ mgr/l	0	0,53	1,06	4,97	6,03	5,68	15,97
NO ₂ ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	0,01	9x10 ⁻³	3x10 ⁻³	4x10 ⁻³	3x10 ⁻³
NO ₃ ⁻ mgr/l	1,32	2,25	2,44	2,44	3,11	2,80	3,19
F ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
CO ₃ H ⁻ mgr/l	11,28	12,50	11,41	12,20	12,20	13,42	12,20
CO ₃ ⁼ mgr/l	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁼ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
PO ₄ ⁼ mgr/l	4,12	7,58	6,77	11,70	6,17	5,05	5,05
CN ⁻ mgr/l	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.
Sio ₂ mgr/l	4,49	8,97	7,29	10,47	5,76	7,25	5,76
Pb mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu mgr/l	1,97	1,28	1,14	2,28	4,00	N.D.	N.D.
Zn mgr/l	17,50	7,60	5,80	9,30	4,20	2,60	3,60
Cr mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cd mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bi mgr/l	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

CUADRO 16 (CONTINUACION)

VALORES EN MEQ/L CALCULADOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS DEL CUADRO 15.

ESTACION DE MUESTREO	LAGUNA DE SOBRADO	P. CARREIRA	SIGÜEIRO	CHAYAN	PORTOMOURO	NEGREIRA	P. D. ALONSO
FECHA	1 - MARZO - 1978			9-MARZO-78	25 - ENERO - 1978		
meq. tot.	0,31	0,40	0,44	0,51	0,51	0,55	0,59
H ⁺	2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	4x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴
NH ₄ ⁺	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.
Na ⁺	0,19	0,25	0,21	0,35	0,35	0,34	0,55
K ⁺	0,03	0,02	0,05	0,01	0,02	0,02	0,02
Ca ⁺⁺	0,06	0,08	0,10	0,10	0,12	0,14	0,10
Mg ⁺⁺	0,10	0,16	0,12	0,14	0,14	0,12	0,22
Fe ⁺⁺	1x10 ⁻³	0	0	6x10 ⁻³	5x10 ⁻³	5x10 ⁻³	5x10 ⁻³
suma cat.	0,38	0,51	0,48	0,61	0,63	0,53	0,90
Cl ⁻	0	0,01	0,03	0,14	0,17	0,16	0,45
NO ₂ ⁻	0	0	2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	6x10 ⁻⁵	9x10 ⁻⁵	6x10 ⁻⁵
NO ₃ ⁻	0,02	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05
F ⁻	0	0	0	0	0	0	0
CO ₃ H ⁻	0,18	0,20	0,19	0,20	0,20	0,22	0,20
CO ₃ ⁼	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁼	0	0	0	0	0	0	0
PO ₄ ⁼	0,13	0,24	0,21	0,37	0,19	0,16	0,16
CN ⁻	0	0	0	0	0	0	0
suma an.	0,34	0,49	0,47	0,75	0,61	0,58	0,86
Alc. Fenolf	0	0	0	0	0	0	0
Alc. Nat-wet	0,18	0,20	0,19	0,20	0,20	0,22	0,20

CUADRO 17

De la observación de los resultados se podría señalar:

Un aumento de la conductividad, y de la casi totalidad de los diferentes iones a lo largo del río, véase a título de ejemplo la fig. 5 en la que se incluye esta variación para conductividad, sodio, cloruros y dureza total.

Que los valores obtenidos en la determinación del rH indican en unos casos el poder ligeramente oxidante del agua y en otros ligeramente reductor, aunque siempre está próximo al valor de 27 indicado para disoluciones sin marcada capacidad oxidoreductora (11).

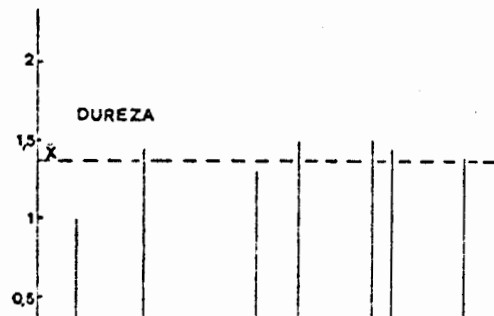
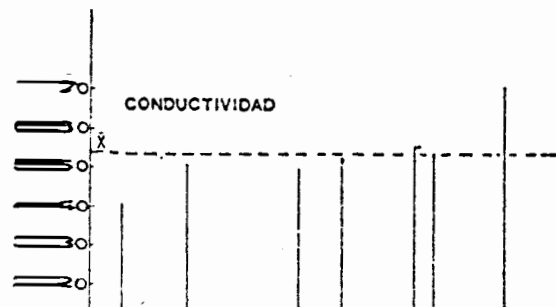
La dureza y el contenido en calcio y magnesio señalan que se trata de un agua muy blanda, presentando unos resultados muy próximos a lo largo del curso del río y en el período analizado (Fig. 5), excepto en las muestras recogidas en Junio y Septiembre del 77 en Puente de Don Alonso, que por influencia de la salinidad del mar se han visto sensiblemente incrementadas.

Un bajo contenido en ácido carbónico libre y en consecuencia nunca se han encontrado carbonatos. Presentan en cambio ligera alcalinidad al naranja de metilo, debido a la existencia de bicarbonatos.

El agua de este río es agresiva a la cal ya que, el pH y el anhídrido carbónico combinado después del tratamiento con carbonato cálcico, han dado valores más elevados que los obtenidos inicialmente.

En la determinación de residuos de pesticidas se han encontrado indicios de Lindano, y no se ha detectado en ninguna ocasión la presencia de policlorobifenilos, residuos de elevada electrón-afinidad que pueden ser confundidos con los pesticidas (134).

Se ha detectado la presencia de pequeñas cantidades de hidrocarburos en todas las estaciones de muestreo, encontrándose los valores más altos en las proximidades de



Portomouro. En algunas muestras, en esta casilla se incluyen los valores calculados para grasas e hidrocarburos, respectivamente, obteniéndose la grasa de la banda de absorción a 1740 cm^{-1} característica del grupo carbonilo éster.

En cuanto a la materia orgánica, los valores hallados oscilan entre 1,76 y 5,36 mgr. de oxígeno/litro, salvo en una muestra recogida en Puente de Don Alonso que dió 51,30 mgr./litro.

La cantidad de oxígeno disuelto que contiene es elevada dando valores que se encuentran entre $10,71 \pm 0,97$ ($\bar{x} \pm \text{error probable} = 0,67\text{ s}$) (157) y hallándose la media de la temperatura en el río entre $12,15 \pm 2,92$ podemos establecer un *déficit de oxígeno* (72) para el conjunto de las muestras, con un valor de 0,13.

Los resultados encontrados de D.B.O₅, se encuentran siempre dentro del valor límite admisible con excepción de una muestra de la estación de Puente de Don Alonso.

En la determinación de sílice, los valores más altos hallados son los correspondientes a las estaciones de Puente Carreira, Sigüeiro y Chayán en todas las muestras recogidas.

No se ha detectado en ninguna ocasión la presencia de cianuros, plomo, cromo, cadmio ni de bismuto en las muestras analizadas, encontrándose casi siempre pequeñas cantidades de cinc (154 $\mu\text{g/litro}$ como máximo), y a veces algo de cobre (el valor máximo hallado ha sido de 8,40 $\mu\text{g/litro}$).

Con los valores de mgr/litro de los aniones y de los cationes, hemos calculado el residuo fijo teórico, mediante la fórmula (47):

$$\text{mgr/litro} = \text{suma mgr/l cationes} + \text{suma mgr/l aniones} - \frac{\text{mgr/l CO}_3\text{H}^-}{2}$$

La relación entre la conductividad y el residuo teórico así calculado presenta un valor promedio de 1,26 y una oscilación de 0,08.

La relación conductividad, miliequivalentes catiónicos experimentales da un valor de $0,087 \pm 0,005$, mientras que la conductividad frente a los miliequivalentes aniónicos experimentales presenta un valor de $0,093 \pm 0,008$. Ambos valores oscilan alrededor de 0,09, valor que se ha sugerido por este Departamento como una constante (47 y 155).

La conductividad frente a los miliequivalentes calculado mediante las resinas de intercambio iónico ha dado un valor promedio de $0,098 \pm 0,0067$.

En la suma de los miliequivalentes catiónicos dividida por la suma de los miliequivalentes aniónicos hemos obtenido un valor promedio de 1,03 con una oscilación de $\pm 0,1005$. Estos valores que en teoría deberían coincidir, presentan casi siempre en la práctica una pequeña diferencia, como indican algunos autores, entre ellos Rodier (49).

De todas formas estas comparaciones parciales resultarían interminables, por lo que a fin de facilitar una interpretación global hemos utilizado el *Índice General de Polución* propuesto por Sánchez Crespo (158), dado que reúne las características siguientes:

- a) Permite una rápida interpretación de un análisis, dando una idea-resumen del estado del agua.
- b) No está sujeto al carácter inseguro de una determinación analítica aislada.
- c) Sirve para estudiar fundamentalmente el agua de un río o de toda una cuenca.
- d) Evidencia la intensidad de polución, ya sea industrial, urbana o mixta."

"Incluso permitiría establecer las cargas económicas

proporcionales en las estaciones depuradoras y, en fín, fa
cilita la computación de datos a nivel nacional o interna-
cional."

"Este Índice se establece considerando la media aritm
mética de las características existentes en el agua de un
punto y momentos determinados, ponderadas por las máximas
admisibles que debería tener para que dicha agua pueda ser
vir para abastecimiento de población, previo tratamiento
normal adecuado. Se determina mediante la siguiente expresió
sión:

$$I.G.P. = \frac{\frac{CEa}{C_{Ma}} + \frac{CEb}{C_{Mb}} + \frac{CEc}{C_{Mc}} + \frac{CEd}{C_{Md}} + \dots}{n} \leq 1 \quad (159)$$

"Siendo CEa la concentración de un parámetro y C_{Ma}
su valor máximo admisible; n es el número de característi-
cas consideradas."

Esta forma de expresar la polución no es del todo
correcta pues como veremos, en los casos en los que la sa-
linidad del río resultó muy elevada, el Índice General de
Polución sufrió un notable aumento, claro que se puede
considerar como polución al no ser normal para las aguas
de río.

De todas maneras, como se indicaba antes, es una
forma de reducir a un sólo número infinidad de determina-
ciones.

En otro aspecto, se crea una problemática difícil
al pretender establecer los valores máximos admisibles,
que, según el citado autor (158), utilizando las normas
de la Organización Mundial de la Salud, Código Alimentario
Español e Instrucciones de la Dirección General de Obras
Hidráulicas, para trece de los parámetros, evaluados en la
totalidad de las muestras, serían:

<u>Parámetro determinado</u>	<u>Máximo admisible</u>
Conductividad	1255,20 μ Mhos/cm.
Resíduo fijo	1000 mgr/l
Dureza Total	45° H F.
Cloruros	250 mgr/l.
Sulfatos	200 mgr/l.
Nitratos	45 mgr/l.
Fluoruros	1,5 mgr/l.
Calcio	100 mgr/l.
Magnesio	50 mgr/l.
Sodio	50 mgr/l.
Hierro	0,30 mgr/l.
D.B.O ₅	6 mgr/l.
Materia orgánica	3 mgr/l.

Aplicando estos datos a algunos de los resultados encontrados en las diferentes estaciones de muestreo, se obtienen los Índices Generales de Polución, que figuran en el Cuadro 18 y cuya representación se recoge en la Figura 6.

Al determinar el Índice General de Polución, hemos observado un aumento de este Índice a lo largo del río, excepto en la estación de Negreira, que presenta una disminución con respecto a la estación anterior que es la de Portomouro; ésto es lógico ya que en la determinación de conductividad, aniones y cationes, se han hallado normalmente valores más bajos (circunstancia que podría ser explicada por recoger la muestra de Negreira en la última parte del embalse de Barrié de la Maza, donde las aguas han podido sufrir un proceso de sedimentación).

En la estación de la Laguna, el aumento del I.G.P.

(véase cuadro 18) en relación con las siguientes estaciones, en la muestra tomada el día 7-marzo-77, es ocasionada por la cantidad de materia orgánica presente ya que el resto de los componentes se mantienen dentro de los valores normales. En la muestra del 13-mayo-77, el gran aumento del I.G.P. se debe a la presencia de fluoruros en cantidad superior a la admisible, y en la del 1-marzo-78 a la materia orgánica y a la D.B.05.

En las muestras de la estación de Puente Don Alonso del 2-junio-77 y 15-septiembre-77 se observa una notable elevación del I.G.P., debido a la salinidad del mar y quizá también a la sequía de estos meses de verano (véase Figura 6).

En otro orden de cosas y al objeto de probar lo antedicho, se ha representado en una gráfica (Fig. 7) el promedio del Índice General de Polución (*) para cada mes de muestreo frente al régimen de lluvias de la misma época, observándose un aumento del mismo en los meses del verano, y al contrario, una disminución del I.G.P. cuando la cantidad de lluvia recogida era mayor, posiblemente debido a que en estos casos ocurre una dilución en las aguas del río, que supone una disminución de la conductividad y demás parámetros.

(*).- Los valores promedios del I.G.P. que se han representado son los siguientes:

27-Noviembre-76 -----	0,098
14-Enero-77 -----	0,11
7-Marzo-77 -----	0,14
14-Abril-77 -----	0,14
13-Mayo-77 -----	0,25
2-Junio 77 -----	0,56
15-Septiembre-77 -----	0,69
29-Noviembre-77 -----	0,21
25-Enero-78 -----	0,23
1-Marzo-78 -----	0,165

INDICE GENERAL DE POLUCION, CALCULADO PARA LOS 13
PARAMETROS INDICADOS EN EL TEXTO.

CUADROS	8	10	12	14	16
Laguna	0,097	0,196*	0,367*	0,182	0,188*
P.Carreira	0,106	0,156	0,207	0,184	0,141
Sigüeiro	0,098	0,127	0,226	0,166	0,147
Chayán	0,102	0,166	0,218	0,336	0,208
Portomouro	0,123	0,161	0,441	0,278	0,201
Negreira	0,115	0,131	0,370	0,284	0,182
P.D. Alonso	0,104	0,141	0,876*	7,527*	0,322

CUADRO 18

NOTA.- Los valores marcados con * son aclarados igualmente
en la literatura.

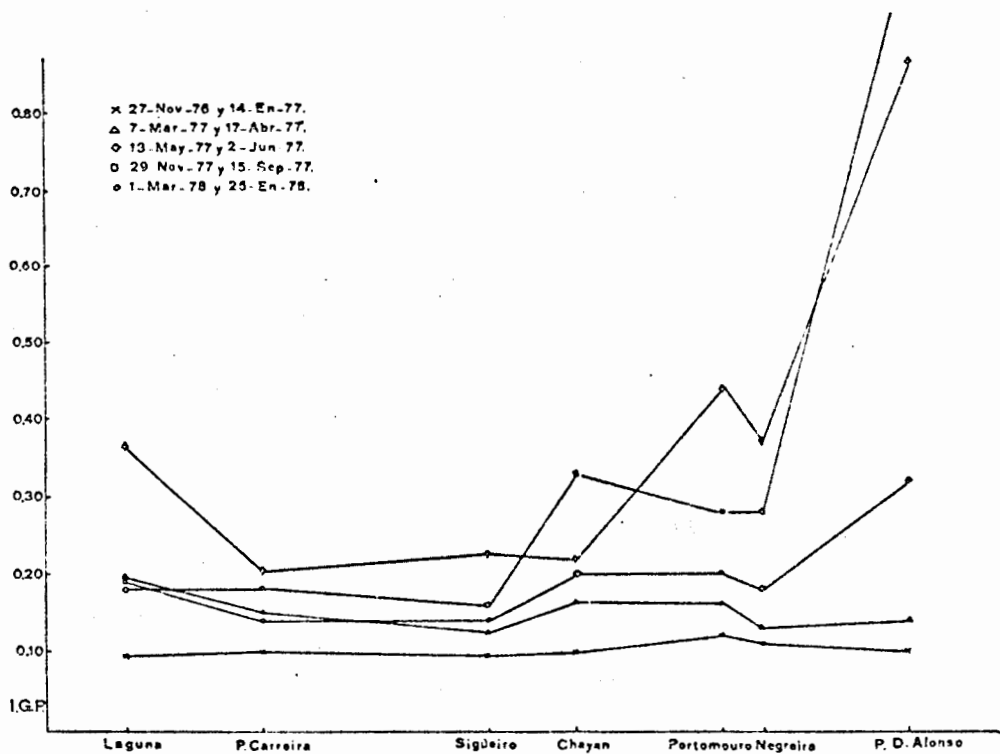


FIGURA 6.- INDICE GENERAL DE POLUCION CON TRECE PARAMETROS.

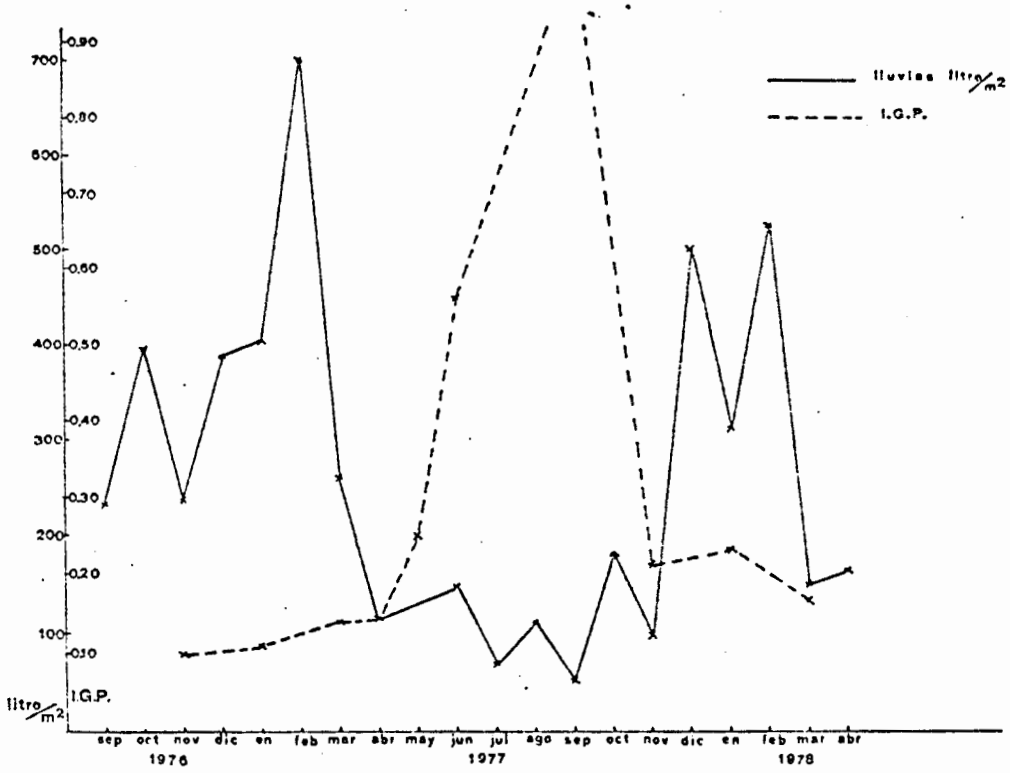


FIGURA 7

Hemos hecho además este mismo Índice General de Polu
ción, utilizando sólo siete de estos trece parámetros, pa-
ra hacer una comparación de este río, con un estudio sobre
el Sar y el Sarela hecho en este Departamento (47). Estos
nuevos Índices se encuentran recogidos en el Cuadro 19 y
en la Fig. 8.

Mediante estos Índices, se ha podido comprobar la me-
nor polución que presenta el río Tambre, frente a los ríos
Sar y Sarela, lo que es lógico ya que éstos últimos reco-
gen los vertidos urbanos de la ciudad de Santiago de Com-
postela, y tienen menos caudal.

INDICE GENERAL DE POLUCION PARA LOS 7 PARAMETROS INDICADOS EN EL TEXTO.

CUADROS	8	10	12	14	16
Laguna	0,123	0,276*	0,177	0,213	0,222*
P.Carreira	0,137	0,216	0,198	0,236	0,197
Sigüeiro	0,120	0,174	0,176	0,197	0,210
Chayán	0,133	0,208	0,177	0,245	0,259
Portomouro	0,176	0,140	0,162	0,229	0,182
Negreira	0,167	0,130	0,162	0,248	0,211
P.D.Alonso	0,134	0,111	0,467*	5,618*	0,207

CUADRO 19

NOTA.- Los valores marcados con * son explicados en la literatura.

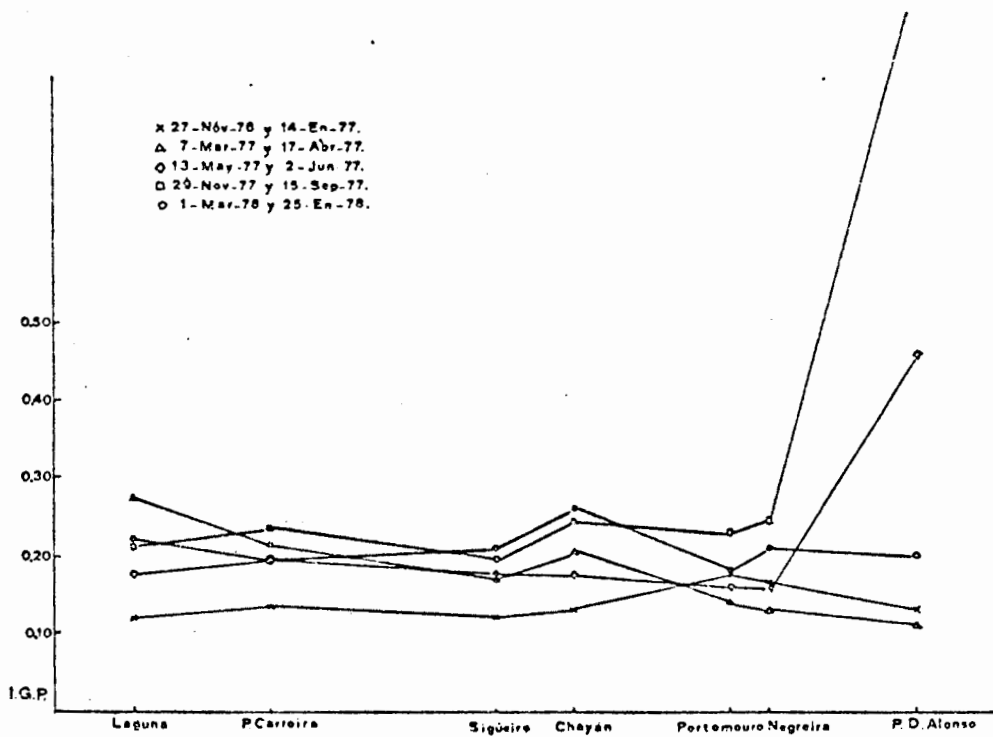


FIGURA 8.- INDICE GENERAL DE POLUCION CON SIETE PARAMETROS.

5.- CONCLUSIONES

- 1^a.- El análisis bacteriológico ha puesto de manifiesto la presencia de *Escherichia coli* lo que indica contaminación fecal, debido a los vertidos de aguas residuales del habitat cercano al río. El análisis biológico del sedimento no ha mostrado características propias de aguas contaminadas.
- 2^a.- Se observa un ligero incremento de la conductividad a lo largo del río, excepto en Negreira, que presenta generalmente un valor más bajo con relación a la estación anterior de Portomouro. El valor promedio hallado ha sido de $52,83 \pm 0,52$ (Fig. 5), oscilando entre 31,91 y 82,23 $\mu\text{Mhos}/\text{cm}$.
- 3^a.- En la determinación del rH hemos encontrado siempre valores próximos a 27, siendo el promedio $28,07 \pm 2,14$, lo que indica la ligera capacidad oxidante del agua del río (11).
- 4^a.- Es un agua muy blanda ya que los valores de dureza ($1,37 \pm 0,17$) {conteniendo en calcio ($2,47 \text{ mgr}/1 \pm 0,40$) en magnesio ($1,12 \text{ mgr}/1 \pm 0,35$)} son muy bajos y presentan poca variación en las diferentes estaciones de muestreo, menos en aquellas recogidas en Puente Don Alonso durante los meses de verano de 1977, causada sin lugar a dudas por la salinidad del mar y la fuerte sequía de ese período.
- 5^a.- El agua del río Tambre es agresiva a la cal, ya que el pH y el anhídrido carbónico combinado después del tratamiento con carbonato cálcico, han dado valores

muy elevados comprendidos entre $725,92 \pm 90,90$ para las muestras recogidas en los meses de Marzo a Junio del 77, y entre $13,86 \pm 2,48$ en el resto.

- 6^a.- En el análisis de residuos de afinidad electrónica (pesticidas y policlorobifenilos), sólo se ha detectado la presencia de Lindano, encontrándose hasta un máximo de $27,39$ ngr/litro en Portomouro el 27 de Enero de 1978.
- 7^a.- Los valores máximos encontrados de hidrocarburos ($0,22$ ppm) corresponden a la estación de Portomouro debido posiblemente a la existencia en su proximidad de una Estación de Servicio.
- 8^a.- La materia orgánica ha dado valores que oscilan entre $1,76$ y $5,36$ mgr. de oxígeno/litro, excepto en la muestra recogida el 15 de Septiembre de 1977 en Puente Don Alonso que obtuvimos un valor de $51,3$ mgr/li-tro.
- 9^a.- El agua del río está prácticamente saturada de oxígeno, encontrándose una media de $10,71 \pm 0,97$, valor que teniendo en cuenta el promedio de la temperatura del agua, $12,15 \pm 2,92$ se puede estimar un déficit de $0,13$ (72).
- 10^a.- Los resultados encontrados de D.B.05 señalan que es un agua no polucionada, ya que se encuentran siempre por debajo de 6 mgr. oxígeno/litro, valor límite admisible (158), salvo en la muestra del 25 de Enero de 1978 de Puente de Don Alonso en la que se obtuvo el valor de 11.
- 11^a.- Se comprueba un ligero aumento del contenido de sodio, potasio, cloruros, fosfatos, nitratos y sulfatos (éstos últimos cuando son detectables) a lo largo del río (véase fig. 5), circunstancia que está de acuerdo con el aumento de la conductividad ya citado.
- 12^a.- La presencia de fluoruros sólo se ha detectado en al-

gunas de las muestras recogidas durante el año 77, siendo el valor máximo encontrado de 5,87 mgr de F^- /litro.

- 13^a.- No hemos encontrado en ninguna ocasión carbonatos, y como consecuencia tampoco presenta alcalinidad a la fenolftaleína, aunque sí al naranja de metilo debido a la existencia de bicarbonatos.
- 14^a.- No se ha detectado la presencia de cianuros, plomo, cromo, cadmio, ni de bismuto en las muestras analizadas, encontrándose en alguna ocasión cobre (hasta 8,4 μ gr/litro); y cinc en casi todas las muestras, hasta un máximo de 154 μ gr/litro.
- 15^a.- En la determinación de sílice, los valores más altos hallados son siempre los correspondientes a las estaciones de Puente Carreira, Sigüeiro y Chayán (siendo el valor más alto hallado 14 mgr/litro).
- 16^a.- Se comprueba que la relación existente entre la conductividad y los miliequivalentes totales (hallando éstos mediante resinas de intercambio iónico o experimentalmente por la suma de los miliequivalentes aniónicos, ó de los catiónicos), da un valor promedio próximo a 0,09 como ya se ha establecido en este Departamento para aguas de mesa (155) y en aguas de ríos Sar y Sarela (47).
- 17^a.- El Índice General de Polución, experimenta un aumento a lo largo del curso del río; y considerando el promedio mensual este índice se encuentra incrementado en los meses de verano (véase fig. 7). Es curioso observar la fuerte relación existente entre la temperatura ambiente y el Índice General de Polución cuyas gráficas (Figs. 2 y 7) parecen coincidir.
- 18^a.- Por último, todas estas conclusiones se resumen indicando que no existe polución química ni biológica apreciable en las aguas del río Tambre, mientras que los resultados del análisis bacteriológico han pues-

to de manifiesto la presencia continuada de *Escheri-*
chia coli.

6.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- CANALS GUILERA, R.- *El agua, ensayo etimológico acerca de algunos posibles hidronimos*. Documentos de investigación hidrológica. Vol. 18, 363-381. S. Sebastián. 1974.
- 2.- ZOETEMAN, B.C.J.- *El índice potencial de polución como instrumento para la gestión de la calidad del agua de los ríos*. Agua. Julio-Septiembre, n° 90, 48. 1975.
- 3.- FERRAN RIBAS.- *Introducción al estudio de los meta-zoos en abastecimientos de agua*. Agua. Julio-Agost, n° 85, 48. 1974.
- 4.- J.C.L.- *Facetas poco conocidas de los ríos*. Agua. Noviembre-Diciembre, 2-7. 1966.
- 5.- Sección de Contaminación y Depuración del Agua. Patronato Juan de la Cierva. 2° Simposio del agua en la Industria, 194. Madrid 1973.
- 6.- OLIVER SUÑE, B.- *La polución de las aguas, problemas estado actual*. Agua. Septiembre-Diciembre, I, 1961.
- 7.- CATALAN LAFUENTE.- *Terminología general del agua. Contaminación y Prevención*. n° 4, 1972.
- 8.- CATALAN LAFUENTE.- *Terminología general del agua. Contaminación y Prevención*. II, 5, 1973.
- 9.- RENARD, J.- *La polución de las aguas en Francia*. Docu

- mentos de Investigación Hidrológica. n° 11, 88. 1971.
- 10.- VERGES, J.- *Consumo de agua y polución de las principales empresas de La Tordera*. Documentos de Investigación Hidrológica. n° 19, 223-272. 1976.
 - 11.- COLAS, R.- *La pollution des eaux*. Presses Universitaires de France. Paris. 25, 1962.
 - 12.- NEMERON, N.L.- *Aguas residuales industriales. Teorías, aplicaciones y tratamiento*. Ed. H. Blume. Madrid. 1977.
 - 13.- CATALAN LAFUENTE.- *Tratamiento y depuración del agua. Contaminación y Prevención*. Febrero. n° 2, 46-49. 1972.
 - 14.- O.M.S.- *Normas Internacionales para el agua potable*. Ginebra, 1972.
 - 15.- DOURIS, R.- *Toxicologie Moderne*, 221-226. Ed. Vigot. Freres. Paris, 1951.
 - 16.- CANTO JANER, J., GUARDIOLA PUJALS, J., SALVATELLA BATILLOSI, N.- *Polución del agua por Cromo en el río Llobregat*. Agua. Enero-Marzo. n° 88, 13. 1975.
 - 17.- *Código Alimentario Español*.- Ed. Celta. Madrid. Mayo (1968). Puesto en vigor B.O.E. Decreto 2519/74 de 9 de agosto (BOE del 13 de Septiembre).
 - 18.- GISBERT CALABUIG, J.A.- *Medicina Legal y Toxicología*. Sección Saber. Valencia. 1977.
 - 19.- *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 4, n° 7, New York (1973).
 - 20.- BREMOND, R. y WICHARD, R.- *Les parametres sur la qualite des eaux*. Ministere de la protection de la nature y de l'environnement. 67, Boulevard. Haussmen. Paris. 8^a.

- 21.- MANCY, K.H. and WEBER, W.J.- *Jr. Analysis of industrial Wastewaters*. Wiley. Interscience. 1971.
- 22.- PIEDROLA ANGULO, G. y CABALLERO CHUECA, F.- *Medicina preventiva y social, higiene y sanidad ambiental*. I, 5^a ed. Madrid. 1975.
- 23.- MERVIN PALMER, C.- *Algas en abastecimientos de agua*. Ed. Interamericana, S.A. Méjico 1962 .
- 24.- RAMBOWW, C.A. and SYLVESTER, R.O.- *Methodology in establishing water quality standards*. J. Water Pollution Control Federation. 39, 1155 1967 .
- 25.- OLIVER SUÑE, B., OLIVER CLAPES, B.- *Normalización del control de calidad de las aguas*. Agua. Marzo-Abril. 1969.
- 26.- *La contaminación de las aguas en Ambiente 73*. Agua. Mayo-Junio. 1973.
- 27.- LINATI BOSCH, J.A.- *Actividades de la comisión especial de polución de aguas superficiales de la International Water Supply Association*. (IWSA). Agua. Enero-Febrero, 2-7, 1967.
- 28.- Comité Internacional de los Servicios de Abastecimiento de agua de la cuenca del Rhin (IAWR). *La polución del agua del Rhin y el abastecimiento de agua potable*. Documentos de Investigación Hidrológica, n° 19, 361-374. 1976.
- 29.- GROSSMAN, I.- *Experiences with surface water quality standards*. J. sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Engrs. 94, (SAI) 13 (1968).
- 30.- Boletín del Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos. n° 35. Madrid, 4-8. 1977.
- 31.- HELLIN, I.- *Anales de Bromatología*. XII. 53, Madrid 1960.

- 32.- KOHAN, O.M. y CATALAN LAFUENTE, J.- Agua. Nov-Dic.6. Barcelona. 1963.
- 33.- CATALAN LAFUENTE, J. y GOMIS GOMIS, C.- Agua. Nov-Dic. 12. Barcelona 1964.
- 34.- ALEIXANDRE, T., ALONSO, J., MATEOS, J.P. y CATALAN, J. Agua. Enero-Febrero. 17. Barcelona 1965.
- 35.- CATALAN LAFUENTE, J. y BUSTOS ARAGON, A.- Agua. Julio-Agosto. 9. Barcelona 1965.
- 36.- CATALAN LAFUENTE, J. y BUSTOS ARAGON, B.- Agua. Marzo-Abril. 13. Barcelona 1965.
- 37.- CATALAN LAFUENTE, J. y GOMIS GOMIS, C.- Agua. Marzo-Abril. 7. Barcelona 1966.
- 38.- ALONSO PASCUAL, J. y MARTI GALLEGO, P.- Agua. Julio-Agosto. 15. Barcelona 1968.
- 39.- CATALAN LAFUENTE, J., CABO RAMON, J. y MORA DURAN, J.- Agua n° 67, 19. Barcelona 1971.
- 40.- CASARES, R., GARCIA PUERTAS, P. y MARTINEZ PARA, M. C.- *Anales de Bromatología*. XXV, 1. Madrid. 1973.
- 41.- CATALAN, J., CABO, J., MORA, J., ARIAS, J., BECERRIL C., CABAÑAS, A. y VELASCO, J.L.- Documentos de Investigación Hidrológica, n° 18, 63. Barcelona 1974.
- 42.- ESCOLANO BUENO, A.- Documentos de Investigación Hidrológica, n° 17, 97. Barcelona 1974.
- 43.- LOIDI BIZCARRONDO, J.A.- Documentos de Investigación Hidrológica, n° 17, 9. Barcelona 1974.
- 44.- FARALDO ROCA, M^a A.- Tesis Doctoral. Madrid 1974.
- 45.- AGUILAR DE LA HELGUERA, A., DEWISME GONZALEZ, E., y

- MARTIN SANCHEZ, J.M.- Documentos de Investigación Hidrológica, n° 18, 9. Barcelona 1974.
- 46.- CANTO, J., GUARDIOLA, J. y SALVATELLA, N.- Agua, n° 91, 15. Barcelona 1975.
- 47.- LIMINANA ROMERO, V.- Trabajo de licenciatura dirigido por SIMAL, J. y LAGE, A. Junio. Facultad de Farmacia. Santiago de Compostela. 1978.
- 48.- Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of analysis*. 12 Ed. A.O.A.C. Washington 1975.
- 49.- RODIER, J.- *L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau*. Ed. Dunod. Paris, 1966.
- 50.- PHILIPS.- Boletín de Instrumentación Analítica. Vol. 12. n° 1. 1978.
- 51.- LONDON, A.- Proc. Engng. 368-371, 1974.
- 52.- SANDESCU, F.- Revta. Chim. 26 (7), 608-611, 1975.
- 53.- Instituto de Hidrología.- *Análisis de aguas naturales*. 1975.
- 54.- HACH CHEMICAL COMPANY.- *Water Analysis Handbook*. Iowa. 1973.
- 55.- CASARES, R.- *Tratado de Análisis Químico*. Tomo III. 8^a Ed. Madrid 1967.
- 56.- KJELDAHL, J.Z.- Anal. Chem. 22, 366. 1883.
- 57.- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 12 th Ed. American Public Health Association. 1965.

- 58.- HARWOOD, J.E. y HUYSER, D.J.- Wat. Res. 4 (10), 695-704, 1970.
- 59.- BECKETT, M.J. y WILSON, A.L.- Water research. 8, 6, 333-340. 1974.
- 60.- BOO, H. y otros.- Mikrochim. Acta. 2, 5-6, 515-523. 1976.
- 61.- SCHEINER, D.- Water Research. 10, 1, 31-36. 1976.
- 62.- YAVUZ, O.A. y HARRY, B.M.- Anal. Chem. 49 (9), 1331-1335. 1977.
- 63.- HERES, A. y otros.- Analysis. I, 6, 408-412. 1972.
- 64.- MUELLER, V. y WINDEMAN, H.- Mitt. Geb. Lebensmittellunters, u Hyg. 43 (4), 485-511. 1972.
- 65.- GABRIELS, R.- Analysis. 3, 3, 139-141. 1975.
- 66.- DHIR, R.P., KOLARKAR, A.S. y BHOLA, S.N.- Indian J. Technol. 14 (4), 198-200. 1976.
- 67.- KHARIZANOV, Y. y TRENDAFILOVA, N.- Izu. Khim. bulg. Akad. Nauk. 1975, 8 (4), 751-755. 1976.
- 68.- FLEET, B., WIN, S. y WEST, T.S.- Analyst. vol. 94, 269-274. 1969.
- 69.- ATSUKO, I. y KEIHEI, U.- Japan Analyst. 19 (3), 393-397. 1970.
- 70.- NAGASAKI, C. y TOEI, K.- Japan Analyst. 21 (1), 87-91. 1972.
- 71.- HULANICKI, A. y TROJANOWICZ, M.- Analy. Chim. Acta. 68, 1, 155-160. 1974.
- 72.- MERCK.- *Análisis de aguas. Una relación de métodos*

químicos para la práctica. Sin fecha. V-13/2252/3/
1268.

- 73.- WELZ, B. y WIEDEKING, E.- Z. Analyt. Chem. 264, 2, 110-118. 1973.
- 74.- HARRISON, T.S., FOSTER, W.W. y COBB, W.D.- Metallurgia Metal Form. 41 (1), 27-29. 1974.
- 75.- JAUNIAUX, M. y otros.- Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 6, 565-580. 1975.
- 76.- TOLI, K. y otros.- Analyst. 100, 1194, 629-636. 1975
- 77.- TWEETEN, T.N. y KNOECK, J.W.- Analyt. Chem. 48, 1, 64-67. 1976.
- 78.- MOHR, F.- Ann. 97, 335. 1856.
- 79.- JACOBSEN, E. y TANDBERG, G.- Analyt. Chim. Acta, 64, 2, 280-283. 1973.
- 80.- BERTHIER, P.- Analisis. 2, 10-11, 722-728. 1974.
- 81.- ZEILANOVA, E.A. y SENYAVIN, M.M.- Zh. Analit. Khim. 30 (11), 2207-2212. 1975.
- 82.- SEKERKA, I. y otros.- Wat. Res. 9, 7, 663-665. 1975.
- 83.- RAMIREZ-MUÑOZ, J.- Analyt. Chim. Acta. 74, 2, 309-319. 1975.
- 84.- European Breving Convention Analysis Committee.- J. Inst. Brew. London, 83 (3), 161-162. 1977.
- 85.- SIMAL, J. y col.- Analisis clínicos, 5, 25. 1976.
- 86.- RIDER, B.F. y MELLON, M.F.- Ind. Eng. Chem. (anal.), 18, 96. 1946.

- 87.- HENRIKSEN, A. y SELMER-OLSEN, A. R.- *Analyst*, vol. 95, 514-518. 1970.
- 88.- GONZALER GARCIA-GUTIERREZ, A.- *Infcción Quim. Analit. pura apli. Ind.* 27 (4), 171-178. 1973.
- 89.- GARG, B.S. y MEHTA, Y.L.- *Talanta*, 23, 1, 71. 1976.
- 90.- KERSTING, Z.- *J. Analyt. Chem.* 2, 403. 1863.
- 91.- VILLANUA, L. y HERNANDEZ RODICIO, M.- *Anales de Bromatología*. Tomo II, 1, 55-63. Madrid 1950.
- 92.- KEENEY, D.R., BYRNES, B.H. y GENSON, J.J.- *Analyst*, vol. 95, 383-386. 1970.
- 93.- MERTENS, J. y MASSART, C.L.- *Bull. Soc. Chim. Belg.* 82, 34, 175-190. 1973.
- 94.- MONSELISE, J.I.- *Israel, J. Technol.* 11 (3), 163. 1973.
- 95.- HULANICKI, A. y otros.- *Analyt. Chim. Acta.* 69, 2, 409-414. 1974.
- 96.- PICCARDI, G. y LEGITTIMO CELLINI, P.- *Anal. Chim. Acta.* 91 (2), 307-313. 1977.
- 97.- MILES, D.L. y ESPEJO, C.- *Analyst*, vol. 102, 104-109. 1977.
- 98.- LAMAR, W.L. y DRAKE, P.G.- *J. Amer. Water Works Assoc.* 45, 563. 1955.
- 99.- KE, P.J. y REGIER, L.W.- *Analyt. Chim. Acta.* 53, 1, 23-29. 1971.
- 100.- COLLOMBEL, C. y otros.- *Ann. Pharm. Franc.* 29, 11, 541-552. 1971.

- 101.- WARNER, T.B.- Wat. Res. 5, 7, 459-465. 1971.
- 102.- DESCHREIDER, A. y MEAUX, R.- Rev. Ferment. 28, 4, 150-156. 1974.
- 103.- ALARY, J., ROCHAT, J. y GROSSET, C.- *Annales des falsifications et de l'Expertise Chimique*. 70^a Annee, n° 760, 633-641. 1977.
- 104.- HENRIKSEN, A. y BERGMAN-PAULSEN, I.M.- Waten. 30 (2), 187-192. 1974.
- 105.- ARCHER, A.W.- Analyst, 100, 1195, 755-757. 1975.
- 106.- GJERSTEN, P. y HOWARD, G.- Brauwissenschaft, 30, 1, 18-19. 1977.
- 107.- SHAH, S.K.- J. Inst. Brew, 81, 4, 293-295. 1975.
- 108.- KRUG, F.J., BERGAMIN, H., ZAGATTO, E. Ag. y STORGAARD, S.J.- Analyst, 102 (1216), 503-508. 1977.
- 109.- Association of Official Analytical Chemists.- *Official Methods of analysis*. II Ed. A.O.A.C. Washington 1970.
- 110.- RAMIREZ-MUÑOZ, J.- Analyt. Chim. Acta. 78, 2, 431-438. 1975.
- 111.- SCHWARZENBACH, G. y ACKERMANN, H.- Helv. Chim. Acta. 31, 1029. 1948.
- 112.- GUSEV, S.I. y otros.- Zh. Analit. Khim. 24, 4, 585-588. 1969.
- 113.- PASOUSKAYA, G.B.- Iz. u. Vuz. Khim. i. Khim. Teknol. 12, n° 6, 725-727. 1969.
- 114.- FISHMAN, M. y PASCOE, R.F.- Prof. Pap. U.S. geol. Surv. No. 700. C. 1970.

- 115.- KEGEL, J.- Z. analyt. Chem. 276, 1, 45-50. 1975.
- 116.- FOGLEMAN, W.W. y SHUMAN, M.S.- Analyt. lett. 9 (8), 751-765. 1976.
- 117.- WINKLER, L.W.- Ber. Dent. Chem. Ges. 21, 2843. 1888.
- 118.- FADRUS, H. y MALY, J.- Analyst, 96, 1144, 591-597. 1971.
- 119.- JONES, M.M. y MULLEN, M.W.- Talanta, 20 (3), 327-329. 1973.
- 120.- DREW, E.A. y ROBERTSON, W.A.A.- New Phytol. 73, 793-796. 1974.
- 121.- REEVES, J.R.- Wat. Sewage, wkr, 123 (2), 44-45. 1976.
- 122.- HALL, K.C.- Journal of chromatographic Science, vol. 16, 311-313. 1978.
- 123.- HACH CHEMICAL COMPANY.- *Dissolved oxygen. Portable Water Analysis Instrumentation.* Iowa. 1970.
- 124.- MATER, D. GWF.- Wasser-Abwaser, 114, 8, 366-370. 1973.
- 125.- WELLS, W.N.- Wat. Sewage Wks, 118 (7), 207-209. 1971.
- 126.- REES, T.D. y HILTON, J.- Lab. Pract. 26 (2), 91-93. 1977.
- 127.- HACH CHEMICAL COMPANY.- *First in water analysis, Laboratory Instrumentation.* Iowa. 1972.
- 128.- NOTA, G. y PALOMBARI, R.- J. Chromatogr. 84, 1, 37-41. 1973.
- 129.- CLYSTERS, H. y otros.- Analyt. Chim. Acta. 83, 27-38. 1976.

- 130.- NAHRSTEDT, A.- Dtsch. Apoth. Ztg. 117 (34), 1357-1359. 1977.
- 131.- KONRAD, J.G., PIONKE, H.B. y CHESTERS, G.- Analyst, vol. 94, 490-492. 1969.
- 132.- MESTRES, R.- Ann. Fals. Expert. Chim. 62, n° 685, 75-85. 1969.
- 133.- UNNAK, J. y otros.- J. Chromatogr. 91, 545-547. 1974.
- 134.- SIMAL, J. y otros.- Ann. Bromat. 27, 1, 19-62. 1975.
- 135.- PEREZ ALONSO, M^a P.- Quim. Anal. 30 (5), 323-325. 1976.
- 136.- DESBAUNES, E. y otros.- Wat. Res. 6, 8, 885-893. 1972.
- 137.- JELTER, R. y otros.- W. Research, 6, 3, 271-278. 1972
- 138.- MALEVIALLE, J.- Water Research. 8, 12, 1071-1075. 1974.
- 139.- CHAIGNEAU, M. y CHASTAGNIER, M.- Bull. Soc. Chim. Franc. 1-2, 40-44. 1975.
- 140.- RANCHET, J. y CLEMENT, P.- Tech. Sci. Munic. Eau, 71 (10), 23-27. 1976.
- 141.- CREUS, J.M^a., SIMAL, J., CHARRO, A. y BOADO, A.- Documentos de Investigación Hidrológica, n° 18, 35-44. Barcelona 1974.
- 142.- ASHIZAWA, T. y col.- Japan Analyst, 19 (10), 1333-1340. 1970.
- 143.- WILLEY, B.F., DUKE, C.M., WOJCIESZAK, A.L. y THOMAS C.T.- J.Am. Wat. Wks Ass. 64, 303-306. 1972.

- 144.- LODEMANN, C.K.W. y BUKENBERGER, V.- GWF, Wasser-Abwasser, 114, 10, 478-487. 1973.
- 145.- KEMPF, T. y SONNEBORN, M.- Z. Analyt. Chem. 267 (4), 267-270. 1973.
- 146.- HORVATH, Z., FALB, K. y FODOR, I.- Mag. y Kem, Foly, 83 (6), 254-257. 1977.
- 147.- SIMAL, J., CREUS, J.M^a., OUTON, A. y LAGE, M^a A.- *Análisis Clínicos*, 1^a parte, 25-28. 1975, y 2^a parte, 13-20. 1976.
- 148.- FRAGUAS y FRAGUAS, A.- *Geografía de Galicia*. Ed. Moret. La Coruña 1953.
- 149.- Datos facilitados por el Servicio de Meteorología del Aeropuerto de Labacolla de Santiago de Compostela. Mayo 1978.
- 150.- BOLETIN BECKMAN.- National Technical Laboratories. 99-C, 2, 1948.
- 151.- Manual de Instrucciones para el uso del potenciómetro METROHM AG 9100 HERISAU tipo E/353/B.
- 152.- CASARES, R.- *Tratado de Análisis Químico*. Tomo II. Ed. Casares. Madrid 1973.
- 153.- CHARRO, A., SIMAL, J. y CREUS, J. M^a.- *Guión de Prácticas de Bromatología*. Departamento de Bromatología-Toxicología y Análisis Químico Aplicado. Facultad de Farmacia. Santiago de Compostela 1975.
- 154.- PERKIN-ELMER Corporation.- *Analytical Methods for atomic Absorption Spectrophotometry*. Norwalk Connecticut. U.S.A. 1973.
- 155.- CHARRO, A., SIMAL, J. y CREUS, J.M^a.- Documentos de Investigación Hidrológica, n° 17, 363-369. Barcelona. 1974.

- 156.- CHARRO, A., SIMAL, J. y CREUS, J.M^a. y colaboración de VAAMONDE, R.- *Prácticas de Bromatología*. Departamento de Bromatología-Toxicología y Analisis Químico Aplicado. Facultad de Farmacia. Santiago de Compostela 1978.
- 157.- BERMEJO MARTINEZ, F.- *Cálculos Numéricos en Química Analítica*. Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias. Santiago de Compostela 1968.
- 158.- SANCHEZ CRESPO, R.- Agua. Enero-Febrero, 16. 1970.
- 159.- RODIER, J.- *L'analyse de l'eau*. Tomo 2. Ed. Dunod. París. 1976.