

TEMA: ANÁLISIS DE AGUAS

1. INTRODUCCIÓN

Pueden seguirse muchos criterios igualmente válidos para hablar sobre análisis de aguas. Vamos a ir presentando las determinaciones recogidas en la *Reglamentación Técnico-Sanitaria para aguas potables*, finalizando con un apartado en dónde se recopilen las determinaciones más usuales en estudios de aguas residuales y vertidos.

Como norma general, cada parámetro recogerá información sobre procedencia de la sustancia a determinar, niveles frecuentes en aguas naturales y residuales y el fundamento de la técnica o técnicas analíticas más usuales para su determinación, con indicación de si trata de un *método oficial* de análisis.

2. CARACTERES ORGANOLÉPTICOS

1) Olor-sabor

Fisiológicamente, los sentidos del gusto y el olfato están íntimamente relacionados ya que las papilas linguales y las olfativas detectan estímulos simultáneos y complementarios. En la situación habitual, las sustancias con capacidad de producir olor/sabor en un agua pueden interactuar en tres formas:

Aditividad: suma simple de olores/sabores.

Sinergismo: incremento del olor/sabor con respecto a la suma simple de los individuales.

Antagonismo: reducción del olor/sabor resultante con relación a lo esperado por adición simple.

Las fuentes de sabores y olores en un agua responden a dos orígenes: naturales y artificiales. Respecto a las primeras incluyen gases, sales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos y compuestos procedentes de la actividad vital de los organismos acuáticos. Los compuestos productores de olor/sabor de origen artificial pueden ser también orgánicos e inorgánicos y están probablemente más definidos, al poder identificarse la fuente concreta productora del problema. Pasemos revista brevemente a ambos.

Compuestos inorgánicos

El H₂S con su típico olor a huevos podridos en concentración alta y a moho o pantano en concentraciones bajas es suficientemente conocido. Se suele detectar en aguas poco oxigenadas y en aguas profundas de lagos durante la estratificación térmica (verano/otoño). Así mismo, la mayoría de las sales y minerales producen olor salado o metálico en un agua, siendo el umbral de percepción tremendamente subjetivo. Metales que habitualmente producen sabores en un agua son Fe, Mn y

Zn; mientras entre los aniones, deben citarse Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- . Es típico también el sabor que produce en el agua el cloro o hipoclorito usado en su tratamiento, especialmente si el agua a tratar lleva compuestos fenólicos (sabor a clorofenoles, o "medicamentoso").

Compuestos orgánicos

De entre los de origen natural cítense a los siguientes:

Geosmina, aceite neutro de fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ con un olor terroso o leñoso, producido por especies de Actinomicetos.

Mucidona, metabolito de fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ con persistente olor a moho.

Otros odorantes típicos pueden ser metil-isoborneol, metilmercaptanos, sulfuro de dimetilo, etc.

Además, benceno y sustancias afines tienen tanto origen natural como industrial y no se perciben en un agua salvo que estén en concentraciones altas. Finalmente, menciónese a los detergentes debido a los perfumantes que contienen.

Los organismos potencialmente productores de olor/sabor en las aguas, son prácticamente todos los que pueden vivir en ellas, es decir, algas, hongos, bacterias, cianofíceas, organismos zooplanctónicos y en general, los encargados de llevar a cabo la putrefacción de materias orgánicas y su descomposición. La cloración de aguas para bebida que porten cantidades apreciables de materias orgánicas producen aguas con problemas de olor y sabor, poco apreciadas por el consumidor que automáticamente identifica estos problemas con exceso de cloro en el agua, lo que no es la verdadera causa.

Finalmente, la incidencia y problemática asociada a los olores y sabores en el agua potable viene marcada por dos aspectos: pH y temperatura. Y ello es debido a que, en general, las sustancias con incidencia organoléptica suelen estar afectadas por un equilibrio ácido-base, en que sólo una de las formas es la que produce el problema. Además, cualquier sustancia que provoque olor/sabor acentúa esta circunstancia cuando su presión de vapor y su volatilidad son mayores, es decir, cuando la temperatura del agua es más alta. La TABLA recoge algunos olores-sabores típicos potencialmente detectados en aguas.

La técnica de análisis más usual es el **método de las diluciones** (*método oficial*) que es un método de límites. Se trata de determinar el grado de dilución necesario para lograr la desaparición de un determinado tipo de olor o sabor presente en un agua. Se requieren varias personas (panel de catadores) para conseguir unos resultados aceptables. Lógicamente, el agua utilizada en las diluciones habrá estar exenta de cualquier tipo de olor o sabor, requiriéndose, pues, agua destilada sometida a algún tratamiento específico para eliminar este problema (como filtración a través de carbón activo).

Estos caracteres deben ser tomados en cuenta en el momento de la toma: ciertos olores pueden desaparecer, por ejemplo, en el transporte.

2) Color

El color de un agua se debe, fundamentalmente, a diferentes sustancias coloreadas existentes en suspensión o disueltas en ella. En aguas naturales el color proviene de las numerosas materias orgánicas procedentes de la descomposición de vegetales, así como de diversos productos y metabolitos orgánicos que habitualmente se encuentran en ellas (colocaciones amarillentas). Además, la presencia de sales solubles de Fe y Mn (aguas subterráneas y superficiales poco oxigenadas) también produce un cierto color en el agua.

En aguas naturales de lagos y embalses suele existir una relación directa entre color y pH, de forma que cuando aumenta el segundo lo hace el primero. En aguas de lagos y embalses, el color del agua profunda durante la época de estratificación térmica es marcadamente más alto al del agua superficial. Por otro lado, las colocaciones rojizas observadas a veces en aguas de bebida proceden del hierro y las negras del manganeso divalentes que se oxidan por la adición de cloro u otros agentes oxidantes, generándose la correspondiente precipitación de oxihidróxidos coloreados poco solubles. Otras veces, el color procede de la oxidación de las propias conducciones de agua potable, que si son de cobre provoca colocaciones verde-azuladas. En este sentido, la importancia del color en el agua de consumo es fundamentalmente, de carácter organoléptico: cuando se toma agua coloreada, ineludiblemente se la asocia a agua "peligrosa" para la salud. La mayor parte de los individuos perciben niveles de coloración de unos 15 mg/l Pt-Co. Respecto a aguas residuales industriales, suelen presentar colocaciones en función de la actividad industrial que desarrollen: fábricas de pasta de papel evacuan aguas parduzcas debido a la *lignina*; las aguas de mataderos son rojizas por la *sangre*; las lecheras y derivados lácteos producen aguas blancuzcas, etc...

Su medida se basa en el hecho de que el color producido por las sustancias de carácter natural de un agua es muy similar al desarrollado por disoluciones de mezclas de K_2Cl_6Pt y $CoCl_2$: la longitud de onda de máxima absorción corresponde entonces a 430-440 nm. Este método del **cloroplatinato potásico** (*oficial*) no sería aplicable a aguas residuales industriales fuertemente coloreadas por sustancias inorgánicas.

3) Turbidez

La presencia de materias diversas en suspensión, arcilla, limos, coloides orgánicos, plancton y otros organismos microscópicos da lugar a la turbidez en un agua. Estas partículas (de dimensiones variables desde 10 nm hasta diámetros del orden de 0.1 mm) se pueden asociarse a tres categorías: minerales, partículas orgánicas húmicas (provenientes de la descomposición de restos vegetales), y partículas filamentosas (por ejemplo, restos de amiantos). Las primeras provienen de la erosión de suelos y rocas, suelen estar revestidas de restos orgánicos, y conforman la mayor fracción de las materias en suspensión de la mayoría de las aguas naturales. Los aportes de aguas turbias de escorrentía en época de lluvias ricas en materias minerales causan aumentos de turbidez en aguas de ríos y

embalses. Las algas en época de su floración también pueden provocar incrementos importantes de turbidez en medios hídricos naturales.

Desde el punto de vista del agua potable de consumo público, se suelen correlacionar valores altos de turbidez asociados a la aparición de bacterias y virus. Por otro lado, los compuestos orgánicos productores de turbidez poseen un notable efecto adsorbente sobre los posibles plaguicidas existentes en un agua dificultando así su eliminación, además de formar quelatos con metales produciendo el efecto anterior.

En aguas naturales, la turbidez suele evolucionar pareja a la del aporte de aguas de escorrentías al medio, a su vez provocada por la existencia de lluvias, especialmente, si éstas son torrenciales o se producen en terrenos susceptibles de fácil erosión. Si el medio hídrico es suficientemente profundo, los fenómenos de sedimentación natural provocan el descenso del valor turbidez con un efecto dilatado respecto al término de los períodos de lluvias. En embalses y lagos, el período de mezcla (invierno-primavera) viene caracterizado por alta turbidez en toda la columna de agua, mientras durante la estratificación térmica (verano-otoño) las aguas superficiales presentan baja turbidez que va incrementándose con la profundidad del agua. Cuando se trata de aguas residuales (domésticas o industriales) éstas presentan altos valores de turbidez motivados por el contenido en diferentes sustancias en suspensión, en gran parte de carácter orgánico, que albergan estas aguas.

Cuando incide en una muestra de agua un rayo luminoso, las partículas en suspensión dispersan parte de la luz que penetra en la muestra. Esta luz dispersada (medida a una longitud de onda igual a 420 nm) se recoge sobre una célula fotoeléctrica provocando una corriente eléctrica en función de su intensidad, y por lo tanto, del grado de turbidez de la muestra. Este es el fundamento de la **nefelometría** (*método oficial*).

Se recomienda efectuar la determinación tan rápidamente como sea posible después de la toma de muestra.

3. CARACTERES FISICOQUÍMICOS

4) Temperatura

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

Las variaciones de temperatura afectan a la solubilidad de sales y gases en agua y en general a todas sus propiedades, tanto químicas como a su comportamiento microbiológico. Aunque la temperatura de un agua superficial está ligada a la irradiación recibida, la de las aguas profundas de embalses y lagos de nuestras latitudes experimentan una secuencia cíclica caracterizada por dos

períodos: (a) uno de "mezcla térmica" con temperatura similar en profundidad, y (b) otro de "estratificación térmica" con aguas más cálidas en superficie y más frías en el fondo e imposibilidad de mezcla vertical de capas de agua. Estos períodos rigen las características fisicoquímicas de la masa de agua en cada caso.

La temperatura de las aguas subterráneas depende del terreno que drenan, naturaleza de las rocas, profundidad de la surgencia y fenómenos magmáticos que puedan existir. En este sentido, según la *Ley de Minas* de nuestro país, "*son aguas termales aquéllas cuya temperatura de surgencia sea superior en 4°C a la media anual del lugar donde alumbren*".

La medida de la temperatura de un agua es un método muy simple y sólo requiere la inmersión de un termómetro convencional o electrónico en el fluido, un tiempo corto (generalmente, menos de 1 minuto) hasta lograr el equilibrio térmico. Es *método oficial*. Debe efectuarse en el momento de la toma de muestra.

5) pH

El pH de un agua se debe sobre todo al equilibrio carbónico y a la actividad vital de los microorganismos acuáticos. Respecto a lo primero, la secuencia de equilibrios de disolución de CO_2 en un agua, y la subsiguiente disolución de carbonatos e insolubilización de bicarbonatos, alteran drásticamente el pH de cualquier agua. Además, la actividad fotosintética reduce el contenido de CO_2 disuelto de un agua, mientras que la respiración de los organismos heterótrofos produce CO_2 causando un efecto contrario con respecto al pH medido. Por otro lado, el aporte de ácidos que naturalmente pueden acceder a un medio hídrico lo podría acidificar (así, por ejemplo, el H_2S formado en aguas poco oxigenadas y con fuerte ambiente reductor o los ácidos húmicos provenientes de la mineralización de la materia orgánica). Efectos de alcalinización natural de un agua pueden detectarse vía disolución de rocas y minerales de metales alcalinos y alcalinotérreos del terreno drenado por un agua.

El valor de pH de aguas superficiales se encuentra en el intervalo de 6 a 8.5, pudiendo las aguas subterráneas presentar menores valores de pH que las superficiales. En lagos y embalses, el pH experimenta una evolución espacial y temporal ligada a la dinámica térmica del lago, de forma que esta variable disminuye con la profundidad del agua. Además, durante la mezcla la variación es apenas de 0.1-0.15 u.pH en toda la columna de agua; en cambio, durante la estratificación térmica, en las aguas superficiales ricas en fitoplancton que usan CO_2 como alimento, se hallan valores de pH bastante más altos que en profundidad. En estas zonas profundas, pobres en O_2 y con abundantes microorganismos reductores, los valores de pH son más bajos, del orden de 1.0 u.pH inferiores a los de las aguas de superficie. Respecto a los vertidos de aguas residuales, los valores de pH pueden oscilar mucho. Así pues, aguas residuales domésticas exhiben valores de pH algunas décimas menores a los del agua potable de la que proceden; los vertidos industriales, lógicamente, presentan diferentes valores en función de la actividad industrial que los genera: aguas de minería, industrias metalúrgicas, e industrias

químicas suelen tener carácter ácido, y por contra, aguas de minas calcáreas exhiben carácter básico. Con relación al agua potable, el consumo de aguas con valores extremos de pH pueden provocar irritaciones de mucosas y órganos internos, e incluso procesos ulcerosos. Además, aguas con $\text{pH} < 7$ favorecen corrosiones en la red de distribución de aguas potables, y la aparición de condiciones físico-químicas que permiten la formación de H_2S en casos extremos mediante concurso microbiano. Por último, otro efecto asociado al pH de un agua potable es que valores altos están generalmente asociados a la presencia de aguas coloreadas y por tanto, no agradables para el consumo humano.

La técnica potenciométrica se basa en la ya conocida capacidad de respuesta del **electrodo de vidrio** ante soluciones de diferente actividad de iones H^+ . El potencial en el electrodo de vidrio varía linealmente con el pH del medio. La temperatura de la disolución afecta al valor del pH, por lo cual habrá que tenerse en cuenta esta circunstancia cuando se proceda a medir potenciométricamente el pH. Se trata de un *método oficial*. Se recomienda efectuar la medida de pH *in situ*.

6. Conductividad

La conductividad es producida por los electrolitos que lleva disueltos un agua y es, lógicamente, muy baja en el agua pura (unas pocas centésimas de $\mu\text{S}/\text{cm}$). Además, se comprende que exista una relación entre ella y la cantidad de los electrolitos que contiene, es decir, su residuo seco. Concretamente, en un agua natural no muy contaminada, se cumple que el valor del residuo seco en mg/l oscila entre 0.5 y 1.0 veces el valor de conductividad, expresada en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La conductividad de un agua natural está mediatizada por el terreno que atraviesa y por la posibilidad de disolución de rocas y materiales, el tipo de sales presentes, el tiempo de disolución, temperatura, gases disueltos, pH y toda la serie de factores que pueden afectar la solubilidad de un soluto en agua. A título informativo, las conductividades de las aguas de la zona mediterránea de la Península Ibérica (terrenos fundamentalmente calizos) suelen ser estadísticamente superiores a las que presentan las aguas del resto granítico de aquélla ($>1.000 \mu\text{S}/\text{cm}$ frente a $<500 \mu\text{S}/\text{cm}$). Respecto a embalses y lagos, la conductividad durante el período de mezcla de aguas suele ser inferior que en período de estratificación térmica, y en este caso, las aguas anóxicas del fondo pueden presentar más altos valores de conductividad que las de superficie. Finalmente, un agua residual presenta, lógicamente, un valor de conductividad superior al del agua de consumo de la población, en general un orden de magnitud más alta si tiene un componente residual doméstico mayoritario frente al de los vertidos industriales. Caso contrario, será notablemente más alta: por ejemplo, aguas de industrias metalúrgicas y mataderos.

El *método oficial* se basa en el empleo de **células de conductividad**, equipadas además, con una fuente externa de corriente y un puente de WHEATSTONE. Se trata de medir la razón de corriente alterna que atraviesa la

celda de conductividad para un voltaje dado. Las células de conductividad pueden ir equipadas con electrodos de Pt o de otros metales. El sistema se suele calibrar con patrones de KCl con valor de conductividad conocida en función de su concentración.

7) Residuo seco a 180°C

Se lo puede definir como la cantidad total de sales, así como de materias orgánicas de tamaño muy pequeño, que contiene un agua. Los iones mayoritarios que forman las sales disociadas en un agua suelen ser HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ . Tanto residuo seco, como conductividad informan sobre el contenido salino de un agua.

Atendiendo al valor de su residuo seco a lo largo de su recorrido un río puede clasificarse en tres categorías:

- 1) Ríos en que el residuo seco no varía apenas en su recorrido. Son ríos cortos y con aguas ya muy salinas en cabecera.
- 2) Ríos que aumentan su contenido en sales desde su nacimiento hasta su desembocadura (se trata de la mayoría de los ríos).
- 3) Ríos en que disminuye su residuo seco a lo largo de su cauce.

En general, los ríos suelen presentar mayores valores de residuo seco durante la época seca a causa de la fuerte evaporación experimentada en estos períodos por las masas de agua. Las aportaciones por escorrentía pueden, por contra, operar tanto aumentando como disminuyendo el residuo seco, en función de la tasa de dilución promovida. Esto también es aplicable a lagos y embalses. Las aguas subterráneas poseen contenidos en sales disueltas en general, más altos que los de aguas de superficie a consecuencia del mayor tiempo de contacto entre agua y terreno.

Desde el punto de vista del consumo humano, el uso de aguas que contengan más de 1.000 mg/l de sólidos totales en disolución es desaconsejable tanto por las propias sales, como por su efecto productor de sabor salino o salobre. En este sentido, es corriente el fenómeno del ligero incremento de la salinidad del agua potable a lo largo de las redes de distribución en relación con el contenido salino del agua a la salida de la estación de tratamiento de aguas. Esto es debido a procesos de disolución de materiales en el interior de las tuberías de distribución, que son más acusados a medida que el punto de la red se halla más alejado de la estación potabilizadora.

La determinación del residuo seco permite estimar la cantidad de materias disueltas y en suspensión de un agua, pero en el resultado influyen la temperatura y la duración de la desecación. Se suele determinar mediante un **método gravimétrico** típico que es además, el *método oficial*. Consiste en evaluar por pesada la cantidad de residuos que contiene una determinada alícuota de agua problema, evaporada a sequedad a una temperatura constante de 180°C.

8) Oxígeno disuelto

Gas muy relevante en dinámica de aguas, su solubilidad es función de varios factores: temperatura, presión, coeficiente de solubilidad, tensión de vapor del gas, salinidad y composición físico-química del agua, siguiendo las leyes de HENRY y DALTON. Además, el porcentaje de saturación en O_2 de un agua depende de la turbulencia, de la superficie de contacto entre gas y agua y finalmente, de su salinidad, sobre todo de su contenido en Cl^- .

Las aguas corrientes superficiales no polucionadas suelen estar bien oxigenadas, e incluso sobresaturadas ($>7-8$ mg/l de O_2). La oxigenación en un agua natural es mayor durante el día que en la noche, ya que en ausencia de iluminación la fotosíntesis cesa, mientras el consumo de O_2 en funciones respiratorias se mantiene. En lagos y embalses de cierta profundidad existe una dinámica en la evolución espacial y temporal de O_2 profusamente estudiada, y que está relacionada con los períodos de mezcla y estratificación térmicas experimentados por los lagos. Durante la mezcla, la masa de agua está globalmente bien oxigenada (unos 7 mg/l de O_2 disuelto). Durante la estratificación, las aguas de fondo están muy poco oxigenadas (<2 mg/l) mientras las de superficie presentan altos niveles de O_2 disuelto (>7 mg/l). Esta secuencia de oxigenación-desoxigenación arrastra otras ligadas al aspecto oxidante del gas respecto a las sustancias presentes en la masa de agua. Así pues, está comprobada la relación directa entre aguas poco oxigenadas y altos contenidos en Fe^{2+} , Mn^{2+} , amonio y fósforo mediante solubilización de compuestos oxidados del fondo y sedimentos del lago (sales de Fe^{3+} , Mn^{4+} y materias orgánicas ricas en C, N y P) debido a acción microbiana y electroquímica. Cuando la oxigenación es alta, se da la precipitación de sales oxidadas a través de fenómenos opuestos a los anteriores. Las aguas subterráneas suelen estar poco oxigenadas ya que el intercambio gaseoso es nulo, la producción fotosintética también y puede existir algún consumo del poco gas existente en fenómenos de oxidación de materias orgánicas presentes en estas aguas.

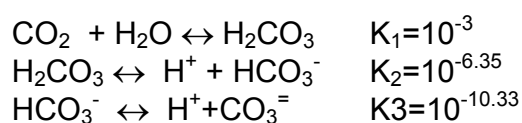
Respecto al agua potable, si bien es conveniente su riqueza en oxígeno para evitar fenómenos de anaerobiosis en la red de distribución, por contra, una alta tasa de O_2 en tuberías de distribución puede contribuir a fenómenos de corrosión de materiales metálicos que sirven a su vez de mecanismo de retroalimentación para el desarrollo de bacterias del Fe y del Mn que pueden provocar efectos de coloración y turbidez en el agua potable de consumo.

Es interesante señalar la evolución de la oxigenación de un cauce natural al que se efectúa un vertido residual rico en materias orgánicas. Aquí se pueden distinguir tres zonas: (a) "zona de degradación", (b) "zona de descomposición" y (c) "zona de recuperación" (ver **FIGURA**). En (a) se inicia la descomposición bacteriana de la materia orgánica, decreciendo la oxigenación del agua a un 40% de la de saturación. En (b) el O_2 apenas existe, se producen desprendimientos de gases y las aguas presentan aspecto pardo o negruzco. Por último, en (c) (que se dilatará más cuanto más polución se añada al río) comienza a oxigenarse el agua, ya que la producción fotosintética de O_2 supera al gastado en la descomposición bacteriana de materia orgánica.

Sin duda, la técnica más empleada en la actualidad (*método oficial*) es la que usa una sonda sensible a la actividad del O₂ disuelto provista de un electrodo selectivo, una membrana permeable al O₂ y un electrodo de referencia.

9) Anhídrido carbónico libre

El CO₂ es poco soluble en agua, si bien y pese a esto, en condiciones normales este proceso es capaz de generar uno de los aspectos más importantes y más estudiados de la Química del Agua, que recibe el nombre de "equilibrio carbónico", cuya formulación química global responde a:



El CO₂ disuelto en el agua proviene de la respiración de los organismos acuáticos no fotosintéticos, de la descomposición de materias orgánicas, de la disolución ácida de carbonatos y de la lluvia. Su eliminación, se produce fundamentalmente a través de la función clorofílica realizada por plantas y microorganismos fotosintéticos. En un agua natural, los equilibrios anteriores son más complejos por la intervención de los iones disueltos del agua, especialmente de Ca²⁺ y Mg²⁺, cationes mayoritarios en las aguas, produciéndose la competencia entre bicarbonatos relativamente solubles, y carbonatos más insolubles, de los metales anteriores.

De este modo y haciendo una síntesis de todo el complejo proceso, cuando en un agua existe CO₂ libre, éste tiende a reaccionar con los carbonatos presentes, solubilizándolos a través de su transformación en bicarbonatos y alcalinizando el agua. Por contra, los propios bicarbonatos pueden a su vez disociarse e insolubilizarse rindiendo CO₂ y acidificando el pH del medio. A esta dinámica se denomina "equilibrio carbónico" de un agua.

Así, un agua puede calificarse de "agresiva" si disuelve CaCO₃ de las paredes de una tubería o depósito, con lo que además, incremento su valor de pH. Por contra, si deposita carbonato desde el bicarbonato soluble y reduce su valor de pH, se califica de "incrustante". Estos fenómenos tienen gran importancia, tanto en aguas naturales, como en distribución de aguas debido a las alteraciones de los materiales de tuberías y canalizaciones que podrían acarrear.

Por todo lo dicho, un conocimiento lo más exhaustivo posible de las concentraciones de especies químicas involucradas en estos procesos es fundamental en analítica de aguas. Para conseguirlo deben conocerse los siguientes parámetros analíticos: pH, CO₃⁼, HCO₃⁻, CO₂ libre, CO₂ total, residuo seco y concentración total de Ca. Se puede calcular un valor de pH, propio para cada agua

y dependiente de la temperatura, en el cual no manifiesta tendencia ni a precipitar carbonato, ni a solubilizarlo; a esta magnitud se la denomina "pH de equilibrio" o pH_e y su cálculo es fundamental en estudios de aguas.

El CO_2 libre se determina mediante **valoración ácido-base** con disolución de NaOH diluida, utilizando fenolftaleína como indicador de punto final (*método oficial*). También se podría usar un método potenciométrico para la indicación del pH final (8.30). Se considera que el contenido en CO_2 total de un agua es la suma del CO_2 libre más el que existe en forma de bicarbonatos y carbonatos.

3. DETERMINACIÓN DE ANIONES

La determinación simultánea de numerosos aniones en aguas puede realizarse mediante **cromatografía iónica**. A continuación se recogen los aniones más frecuentes en aguas naturales y los métodos de determinación individuales.

10) Cloruros

Especialmente abundantes en los océanos, a donde acceden especialmente por disolución de depósitos minerales de sal gema (NaCl), representan hasta un 0,05% de la litosfera. La concentración de Cl^- en aguas de superficie no polucionadas se sitúa alrededor de 20-40 mg/l e incluso menores. En ríos, es típico su incremento a lo largo del recorrido del cauce fluvial desde su nacimiento hasta su desembocadura. En aguas subterráneas, las concentraciones pueden variar extraordinariamente en función de episodios de intrusión marina en determinados acuíferos (el agua salada tiene hasta 19 gll del ion): así, en zonas del Levante español se han medido hasta 2 gll (Valencia, Castellón); sin embargo, también pueden medirse contenidos tan bajos como 5 mg/l.

Cloruros, fosfatos y nitritos son indicadores típicos de contaminación residual doméstica vertida a un cauce natural. Esto, además, puede servir de señal de alerta acerca de la probabilidad de que el agua presente contaminación también de carácter microbiológico patógeno e indeseable. El ion Cl^- es altamente corrosivo y da lugar a deterioros y picaduras en tuberías y sistemas de distribución de aguas, así como en equipos industriales que operen con aguas ricas en cloruros. Así mismo, y en función de su contenido, pH del agua y otros iones presentes en ella, puede degradar los hormigones. Con relación al agua potable, la principal incidencia de los cloruros es la relativa al sabor que promueven: si bien depende del catión asociado, en general, cantidades de 200 a 300 mg/l son perceptibles en el agua de bebida por el consumidor medio.

Se puede emplear un método volumétrico (**argentometría**) basado en la reacción de precipitación de los iones Cl^- por adición de una disolución valorante de sales de Ag^+ en medio neutro. Como indicador del punto final se utiliza una disolución de K_2CrO_4 que precipita cromato de plata insoluble de color rojo (*es método oficial*).

11) Sulfatos

Los sulfatos, sales solubles en agua a excepción de los de Pb, Ba y Sr, se hallan profusamente repartidos en todas las aguas. El ion procede fundamentalmente de los procesos de disolución de yesos ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sin olvidar las cantidades procedentes de la oxidación bacteriana de sulfuros. La concentración de sulfatos en aguas es variable, oscilando entre 20 y 50 mg/l en ríos de América del Norte y del Norte de Europa y contenidos sustancialmente mayores (>400 mg/l) en zonas mediterráneas.

Debe hacerse ahora mención, por su importancia, al efecto desfavorable que producen altos contenidos de sulfatos (tanto cálcicos como magnésicos) en aguas destinadas a obras públicas, generando la sal de CANDLOT-MICHAELIS conocida como "cáncer del cemento" y que destruye irremisiblemente el hormigón.

Como efecto positivo, ha de destacarse que aguas con importante contenido en sulfatos, insolubilizan los metales pesados allí presentes y minimizan su toxicidad.

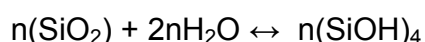
Por último, indíquese que los sulfatos en un agua de bebida provocan sabores amargos, estando el umbral de gusto en función del catión concreto que sea mayoritario en el agua (por ejemplo, unos 350 mg/l para sulfato sódico, y 500 mg/l para sulfato magnésico).

El fundamento de la **determinación turbidimétrica** de sulfatos (*Método oficial*) es la reacción entre el anión $\text{SO}_4^{=}$ y el catión Ba^{2+} para formar un producto insoluble, que con ayuda de una suspensión de goma arábica permanece en disolución un tiempo suficiente para su análisis turbidimétrico mediante medida espectrofotométrica a una longitud de onda de 425 nm. Como método de referencia se considera el **método gravimétrico**, pero su ejecución es larga, pues implica precipitación con BaCl_2 en medio HCl, digestión del precipitado, filtrado, lavado y calcinación. Además requiere cierta destreza en su desarrollo.

12) Sílice

El silicio, elemento químico del grupo del carbono, está muy abundantemente difundido en la naturaleza prácticamente en todas las rocas (silicatos, feldespatos, etc). De entre todos los silicatos, los de más alta solubilidad son los de Na y K que se disuelven tras meteorizarse previamente el mineral origen.

La sílice en un agua responde a dos estados: sílice coloidal o disuelta (ácido silícico). Estas dos especies se hallan en un equilibrio de polimerización y despolimerización como el siguiente:



siendo (a 25°C) la solubilidad de la sílice coloidal de unos 120-140 mg/l, y estando afectada la del ácido silícico por otros iones en disolución (el Al^{3+} lo precipita) y por su disociación ($\text{pH} > 9.0$) que incrementaría la solubilidad.

Las concentraciones de SiO_2 en aguas naturales oscilan entre 1 y 30 mg/l. En aguas de lagos y embalses, la distribución vertical en profundidad depende de la actividad de los microorganismos silíceos (*Diatomeas*) que consumen sílice y de la devolución de ésta al medio hídrico a través de la descomposición de sus cadáveres; lógicamente, también depende de la solubilización de las rocas silíceas del vaso del lago, de la descomposición de los silicatos por procesos bioquímicos y de fenómenos de coprecipitación conjunta de SiO_2 y oxihidróxidos de Fe y Mn en aguas profundas de lagos y embalses. Por otro lado, se comprueba el incremento del contenido en SiO_2 en un lago asociado a la entrada de aguas de escorrentía turbias ricas en silicatos (y en aluminio) tanto en suspensión, como coloidales y parcialmente disueltos, y el progresivo descenso de las concentraciones de la sustancia en función de la sedimentación experimentada por el lago (al igual que sucede con el Al). El uso industrial de aguas con altos contenidos en SiO_2 presenta problemas por deposiciones silíceas que provocan abrasiones, grietas y roturas en elementos metálicos de la caldera. Por contra, desde el punto de vista del agua potable parece haberse encontrado relación positiva entre el consumo de aguas con contenidos del orden de 15-20 mg/l de SiO_2 y bajos niveles de incidencia de enfermedades coronarias.

La determinación rutinaria, es el denominado **método del molibdato** (*oficial*) que sirve para determinar la sílice que reacciona con el molibdato, no cuantificando sin embargo, el contenido total de la sustancia en un agua sino sólo la sílice disuelta. El método se basa en la reacción a $\text{pH}=1.2$ entre la sílice y el ácido molibdico para formar un heteropoliácido que posteriormente reducido, proporciona una coloración azul susceptible de medida colorimétrica a 815 nm. Cuando existe también sílice coloidal, puede determinarse el contenido total tratando la muestra previamente con bicarbonato sódico y ácido sulfúrico.

13) Fluoruro

El flúor, el más electronegativo de los elementos químicos conocidos, se encuentra en la litosfera en diversos minerales, como topacio fluorita (CaF_2), fluorapatito ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) etc..., así como integrante de algunas micas (flogopita). Dada la escasa solubilidad de estas rocas y minerales, la presencia de fluoruro en aguas es minoritaria.

Así pues, la concentración de F^- en aguas naturales no suele superar en valor medio el mg/l, pudiendo ser mucho mayor en zonas volcánicas ricas en rocas fluoradas (hasta 20 mg/l en zonas de Kenya), y en algunas aguas minerales. En este sentido, aguas minerales de la cornisa cantábrica española (hasta 6 mg/l) están abundantemente fluoradas. Por otro lado, los vertidos residuales procedentes de industrias del vidrio pueden contener habitualmente hasta 100 mg/l.

Sin duda, el interés que el F despierta en aguas se debe a su uso para prevenir la caries dental en la población que consume agua fluorada. Esta práctica, propugnada por la Organización Mundial de la Salud, está avalada por estudios que evidenciaron correlaciones entre comunidades que consumían aguas con niveles moderados de F (del orden de 1.5 mg/l) y menores tasas de aparición de caries dental. Recuérdese a tal efecto que el flúor es integrante del esmalte dental. Por contra, también se comprobó la relación entre consumo de aguas con niveles altos de F⁻ y aparición de fluorosis (enfermedad caracterizada por el moteado de los dientes) por un lado, y probables relaciones entre consumos elevados de F⁻ y problemas renales y de descalcificación de los huesos (sobre todo en personas de edad) por "secuestro" del calcio por parte del anión F⁻ dentro del organismo. En síntesis, si bien es una medida implantada en muchas comunidades (por ejemplo, en la Comunidad Andaluza, desde 1985) no está exenta de polémica.

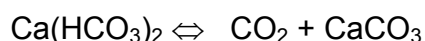
Normalmente, en análisis rutinario de fluoruros sigue una **técnica ionométrica** que es *método oficial*. Se usa un electrodo selectivo de fluoruros, cuyo elemento *sensible* es una membrana de fluoruro de lantano a través de la cual se establece una diferencia de potencial por parte de disoluciones de fluoruro de diferente concentración. Se requiere un electrodo de referencia de calomelanos (o de plata/cloruro de plata) y un voltímetro de suficiente precisión. Para que las medidas sean óptimas se utiliza una disolución de ajuste de fuerza iónica y pH en muestras y patrones, compuesta de ácido acético y cloruro sódico a pH = 5-5.5

4. ANÁLISIS DE CATIONES

14) Calcio

Elemento muy frecuente, normalmente forma sales solubles con muchos aniones (bicarbonato, sulfato, cloruro, fluoruro, etc ...) lo que lo convierte en el catión mayoritario en las aguas, superando como media, la veintena de mg/l. El Ca pasa al agua por dos vías: (a) disolución cuando proviene de sulfatos y silicatos; (b) por la acción agresiva del CO₂ disuelto en el agua cuando se trata de Ca presente en calizas, margas y dolomitas (esto mismo puede decirse del magnesio).

En aguas, el denominado "equilibrio carbónico" establece una relación entre el bicarbonato cálcico (soluble) de un agua y el carbonato de calcio, (poco soluble) que se solubiliza por medio del CO₂ disuelto en aquélla. El proceso químico se puede esquematizar como:



Las concentraciones de Ca en aguas varían mucho, estando asociadas al nivel de mineralización; por esto mismo, las aguas subterráneas presentan comúnmente más altos contenidos que las superficiales. La presencia de Ca en agua potable la dota de "sabor" que dependerá del anión mayoritario presente. Así

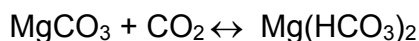
mismo, este metal posee un papel fisiológico importante en la construcción del tejido óseo y en la transmisión nerviosa como neurotransmisor celular. Además, parecen existir correlaciones negativas entre consumo de aguas con contenidos elevados en Ca y menor aparición de enfermedades cardiovasculares.

Una técnica muy utilizada es la de **absorción atómica** con llama (*método oficial*). Se opera con lámpara del propio elemento a 422.7 nm y llama de aire-acetileno. Otra técnica muy empleada como método rutinario es la **complexométrica** con AEDT (también *método oficial*) que se reseñará en el apartado correspondiente a *dureza total*, por estar íntimamente relacionada con ésta.

15) Magnesio

Elemento frecuente bajo forma de carbonatos, sulfatos y cloruros, así como en silicatos. En aguas salobres puede alcanzar hasta los 1.3 g/l, mientras sus concentraciones medias en aguas no marinas se sitúan alrededor de 20-40 mg/l (segundo catión mayoritario tras el Ca). En ríos, la concentración del metal suele aumentar desde el nacimiento hasta la desembocadura por disolución de rocas y minerales del terreno.

También el Mg (como el Ca) está involucrado en un equilibrio "carbonato insoluble-bicarbonato soluble" responsable de procesos de incrustación y agresión en tuberías de aguas:



Además, la descomposición térmica del bicarbonato de magnesio genera hidróxido insoluble y desprende CO₂ particularmente agresivo frente a diversos materiales metálicos y no metálicos.

El Mg (fundamental para la fotosíntesis como integrante de la clorofila) es también importante en ciertos sistemas enzimáticos e interviene en la formación de los huesos. Parece que el consumo de aguas con bajos niveles del metal < 15 mg/l) se relaciona con altas tasas de enfermedades coronarias. Por otro lado, el contenido elevado de Mg en aguas de bebida puede provocar efectos laxantes y sabor amargo.

El método oficial es el de **absorción atómica**, generalmente con llama, operando a 285.2 nm y con llama de aire-acetileno. También se puede calcular el contenido en magnesio de un agua aplicando la **técnica complexométrica** con AEDT usada para la *dureza total*

16) Dureza total

Con los criterios actuales la dureza total se define como la suma de las concentraciones de Ca y Mg, ambos expresados como carbonato cálcico, en mg/l.

En la **determinación complexométrica de dureza con AEDT** (*método oficial*) existen varios equilibrios en competencia: por un lado, los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} forman dos complejos tipo quelato con la sal disódica del ácido etiléndiaminotetracético (AEDT) de constantes de formación ligeramente diferentes. La desaparición de las últimas trazas de ambos cationes disueltos se pone de manifiesto por el viraje de un indicador específico (*negro eriocromoT*) y sensible a una mínima concentración de Mg^{2+} con él complejada lo que provoca su cambio de coloración. Si el agua está convenientemente tamponada en medio amoniacal (pH=10) se forman complejos amoniacales del Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en aquélla de cierta estabilidad, que impiden la precipitación de los metales. A medida que se va adicionando AEDT al medio se produce primero la valoración del Ca^{2+} (que queda desplazado de su complejo amoniacal) por formación del quelato con AEDT, y una vez agotado aquél se valoraría el Mg^{2+} por nuevo desplazamiento del complejado con amonio. Finalmente, el desplazamiento de una mínima cantidad adicional de Mg^{2+} añadida a la disolución y complejado desde el principio con un indicador coloreado, para formar el quelato con AEDT, pondría de manifiesto la complejación total de todo el Ca^{2+} y todo el Mg^{2+} existentes.

La **complexometría del calcio** es una complejación selectiva del catión con AEDT a un pH fijo (12-13) en el cual no se da la formación del complejo AEDT-MG. También se utiliza un indicador coloreado, en este caso murexida, como punto final de la volumetría.

17) Sodio

El Na es un elemento abundante que se encuentra en la litosfera en forma de sales diversas (cloruros, sulfatos, silicatos y feldespatos). Dada la alta solubilidad de las sales de Na, en muchas aguas es el catión más frecuente después del Ca incluso superando las concentraciones de Mg. Si bien es especialmente importante su contenido en aguas marinas (unos 10 g/l) en las aguas continentales es más modesta: entre 1 y 300 mg/l dependiendo de la composición del terreno sobre el que discurre el cauce hídrico. Por otro lado y en general, las aguas subterráneas y las costeras con fenómenos de intrusión marina poseen cantidades de sodio superiores. En este aspecto, ha de comentarse que se suele comprobar una correlación entre niveles altos de Na en aguas naturales y niveles así mismo elevados de fluoruro.

En aguas de bebida, el Na influye sobre su sabor estando el umbral de percepción asociado a la temperatura de consumo y anión presente. Como ejemplos, son aguas sápidas las que contienen más de 20 mg/l de Na_2CO_3 o más de 420 mg/l de NaHCO_3 . Fisiológicamente, es conocida la relación entre el Na y trastornos cardiovasculares, hipertensión, enfermedades renales, cirrosis hepática, toxemias de embarazo, etc...

La determinación rutinaria es por **emisión atómica con llama**, operando a una longitud de onda de 589.0 nm y con llama de aire-acetileno. También se podría trabajar con **absorción atómica** (*método oficial*) a la misma longitud de onda.

18) Potasio

Se trata de uno de los cationes mayoritarios en aguas naturales, en consonancia con su amplia difusión en la naturaleza bajo forma de cloruro, sulfato, fluoruro y fosfatos, así como en arcillas y micas (en forma de K interlaminar). Pese a las oscilaciones en su concentración, en general, las aguas no suelen presentar contenidos superiores a unos 15 mg/l en este elemento. Es interesante señalar que el contenido relativo de K a lo largo de un río suele disminuir a la vez que el de Na se incrementa a consecuencia de la tendencia del potasio a sustituir al sodio contenido en arcillas.

Debe indicarse así mismo, la existencia de un isótopo radiactivo natural del potasio, el ^{40}K que contribuye a la radiactividad de fondo detectada en la corteza terrestre.

Finalmente, el K es un elemento importante en la fisiología humana (sistema nervioso y muscular), y corrosivo cuando se usan aguas que lo contengan en calderas e intercambiadores de calor.

Al igual que en el anterior caso, la determinación rutinaria suele ser por **emisión atómica con llama** (aire-acetileno), operando a 766.5 nm. Opcionalmente puede trabajarse con **absorción atómica** (*método oficial*).

19) Aluminio

El Al presente en aguas naturales proviene de la disolución de silicatos y filosilicatos, pudiendo encontrarse como sales solubles o compuestos coloidales: su concentración varía normalmente entre 0.1 y 10 mg/l. La dinámica del Al en aguas naturales se inicia con la meteorización de rocas silicatadas que generan en un principio aluminio coloidal, posteriormente convertido en aluminio disuelto. En embalses y lagos, las concentraciones de Al aumentan en profundidad durante el período de mezcla térmica debido a los aportes de aguas ricas en arcillas en suspensión al lago. Cuando las escorrentías cesan y durante la estratificación térmica, la cantidad de Al se reduce en toda la masa hídrica, salvo en aguas profundas de lagos que experimenten una situación grave de anoxia, que exhiben, por contra, una importante acumulación de Al en profundidad. Dado que la solubilidad del hidróxido de aluminio presenta un mínimo a $\text{pH}=5.07$, en aguas con pH s más ácidos se encuentra el Al en forma iónica (Al^{3+}) o complejoado con cloruros o fluoruros, y a pH s básicos ($\text{pH}>9.0$) debido a su anfoterismo, está como ion aluminato de alta solubilidad (AlO_2^-).

La existencia de Al en aguas tratadas proviene del uso común de sales de aluminio en coagulación de aguas destinadas a consumo doméstico. Respecto a esto, durante mucho tiempo se consideró que existía relación entre alta incidencia de la enfermedad de ALZHEIMER y el uso de agua de grifo rica en Al, en procesos de diálisis a que se sometía a enfermos renales. Sin embargo, en la actualidad este punto parece no confirmarse.

Se puede determinar mediante **espectrofotometría de absorción molecular**: en medio tamponado acético, el aluminón (reactivo selectivo de Al) forma con el metal un complejo de coloración roja, susceptible de medida colorimétrica a 525 nm (*método oficial*). Opcionalmente, se podría analizar aluminio en aguas mediante **absorción atómica sin llama** (cámara de grafito), operando a 309.2 nm (*método oficial*, así mismo). También podrían utilizarse otros sistemas más avanzados de emisión atómica sin llama como el ICP.

5. COMPONENTES NO DESEABLES

20) Nitratos

La presencia de NO_3^- en aguas procede de la disolución de rocas y minerales (muy frecuentes), de la descomposición de materias vegetales y animales, de efluentes industriales y del lixiviado de tierras de labor en donde se utilizan abonos que los contienen profusamente como componentes en sus formulaciones.

En general, las aguas naturales de superficie no suelen contener más de unos 10 mg/l e incluso con frecuencia no pasan de 1 mg/l de la sustancia. Sin embargo, desde hace unos 20 años se ha comprobado un gran incremento del contenido en NO_3^- en muchas aguas, sobre todo subterráneas, relacionado con el uso ya antes comentado de fertilizantes nitrogenados. Estos aumentos han hecho que muchos pozos y acuíferos subterráneos se hayan de abandonar en su empleo para consumo humano ante sus altos niveles de NO_3^- (>50 mg/l) y su evidente riesgo para la salud. Aunque en aguas residuales la presencia de NO_3^- es mínima, sí puede ser elevada en las aguas ya depuradas procedentes de estaciones depuradoras, ya que el compuesto se convierte en factor limitante del crecimiento en sistemas hídricos si existe abundancia de fósforo, promoviendo fenómenos indeseables de eutrofización de aguas naturales.

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

Existen dos técnicas, ambas *oficiales*, de aplicación rutinaria: el **método ionométrico** y el **espectrofotométrico UV**. Existen además procedimientos de análisis colorimétrico utilizando diversos reactivos cromogénicos. Los NO_3^- de un agua pueden determinarse mediante un electrodo selectivo con una membrana inerte que desarrolla un potencial eléctrico cuando se pone en contacto con un líquido intercambiador de iones por un lado y los NO_3^- presentes en del agua problema por otro. Se requiere, además, un electrodo de referencia de doble unión y disoluciones de ajuste de la fuerza iónica de las disoluciones. Por otro lado, las medidas de absorbancia UV a 220 nm permiten la determinación de los nitratos, que son absorbentes a esta longitud de onda. No obstante, dado que las materias orgánicas también absorben esta longitud de onda, se debe hacer una segunda lectura a 275

nm, donde el nitrato no absorbe para obtener la medida relativa sólo a nitratos. Es aplicable solo a aguas con bajo contenido en materia orgánica.

21) Nitritos

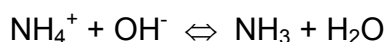
Especie poco estable químicamente, su presencia en un agua suele indicar una contaminación de carácter fecal reciente. Así pues, en aguas superficiales bien oxigenadas, la concentración de NO_2^- no suele superar 0.1 mg/l. Sin embargo, en ríos con contaminaciones de aguas residuales urbanas e industriales apreciables pueden medirse niveles muy superiores. Lógicamente, aguas subterráneas sometidas a ambiente reductor y/o pobres en oxígeno, pueden contener también NO_2^- . Las aguas profundas y desoxigenadas de lagos y embalses estratificados presentan concentraciones de NO_2^- sustancialmente más altas que las detectadas en las aguas de superficie.

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

La técnica rutinaria (*método oficial*) es la del **método de ZANMELLI**: se trata de hacer reaccionar los NO_2^- de un agua con el ácido sulfanílico en medio HCl, en presencia de amonio y de fenol, para formar un compuesto coloreado amarillo susceptible de medida espectrofotométrica a una longitud de onda de 435 nm.

22) Amoníaco

Es etapa final de la reducción de sustancias orgánicas e inorgánicas ricas en nitrógeno. En aguas oxigenadas, el amonio se oxida a NO_2^- por acción de bacterias, partiendo bien de amoníaco neutro o bien de sales de amonio. Dado que existe un equilibrio ácido-base tal como el siguiente:



de constante de acidez $K_a=5,71 \cdot 10^{-10}$, se deduce que el valor del pH del agua determinará las diferentes concentraciones de amoníaco e ion amonio presentes en cada situación, y por lo tanto la actividad de cada tipo bacteriano concreto. De cualquier forma, el producto final es el ion NO_2^- que a su vez puede ser metabolizado para formar proteínas y aminoácidos. A la muerte del organismo vivo, otro tipo de bacterias se ocupan de transformar las proteínas en amonio según un proceso reductivo.

El agua de lluvia puede presentar algunas trazas de amonio. Por su parte, las aguas superficiales bien aireadas, generalmente contienen poco NH_3 (no más de

0.100 mg/l. Por contra, las aguas contaminadas por vertidos residuales domésticos exhiben concentraciones mucho más elevadas (hasta 50 mg/l). En lagos y embalses, las concentraciones de amonio siguen una secuencia regida por la de estratificación y mezcla térmicas de la masa de agua, suficientemente estudiadas en bibliografía: durante la mezcla vertical y horizontal de la masa de agua coincidente con estación de lluvias, los niveles de amonio apenas varían en la columna de agua manteniéndose bajos <0.2 mg/l. En cambio, durante la estratificación, las aguas del fondo del lago poco oxigenadas presentan concentraciones de amonio muy superiores a las aguas de superficie y más altas, en general, que 1.00 mg/l. Las aguas subterráneas siempre suelen contener amonio, cuya concentración es mayor para menores contenidos en oxígeno y un ambiente reductor más acusado.

Por último, dígase que si bien el amonio no es especialmente tóxico para los organismos superiores, sí lo puede ser para los peces cuando se encuentra en forma de NH_3 no iónico.

Normalmente se determina mediante la **técnica de NESSLER** (*método oficial*). Este método, con o sin destilación previa (en este caso alcalinizando a $\text{pH}=9.5$ con NaOH), se basa en la reacción coloreada producida entre el reactivo de NESSLER (yodomercuriato potásico) y el amonio en un medio alcalino, generando un compuesto coloreado susceptible de medida colorimétrica a 425 nm. Una alternativa a este método es el empleo de una sonda sensible al NH_3 (**método ionométrico**), que en condiciones bien definidas de pH y fuerza iónica permite determinar la concentración de nitrógeno amoniacal en el agua.

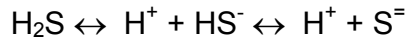
23) Nitrógeno Kjeldahl

El N-Kjeldahl es una medida habitual en estudios de aguas residuales utilizada para cuantificar la cantidad de nitrógeno orgánico y amoníaco presente en aquéllas. De este modo, un agua residual doméstica puede contener hasta unos 100 mg/l de N-Kjeldahl expresado como NH_3 , mientras un agua natural no excede de 5 mg/l.

En el **método de KJELDAHL** (*método oficial*) se trata de llevar a cabo una digestión del agua en medio sulfúrico y en presencia de sulfato potásico y un catalizador de sulfato mercúrico. Así, la materia orgánica se oxida a CO_2 y H_2O , desprendiéndose NH_3 que en el medio de digestión se transforma en sulfato de amonio, no volátil. La disolución digerida se alcaliniza con hidróxido sódico y tiosulfato sódico volviéndose a formar NH_3 que se destila y se fija en una disolución ácida. El amonio en esta disolución se determina por valoración por retroceso con ácido fuerte (ácido sulfúrico) o mediante el método de NESSLER antes comentado.

24) Sulfuro de hidrógeno

El H_2S , gas muy soluble en agua y tóxico, se comporta como un ácido diprótico que experimenta los siguientes equilibrios de disociación:



con valores de sus dos constantes de disociación de $9.1 \cdot 10^{-8}$ y 10^{-15} , respectivamente. Esto supone, que a $\text{pH} < 7$ existirá mayoritariamente el ácido libre y a $\text{pH} = 7$ habrá aproximadamente la misma cantidad de ácido y bisulfuro. Puesto que la toxicidad del H_2S es mucho mayor que la del HS^- , las aguas ácidas con especies sulfuradas presentes serán más tóxicas que las neutras. En la dinámica del sulfuro en aguas es relevante citar la formación de sulfuros insolubles con varios elementos metálicos, pues así se estabiliza esta valencia de máximo estado reducido del S, impidiendo o dificultando su posterior oxidación.

La presencia de H_2S libre en aguas bien oxigenadas es muy rara (ya que se produce una rápida oxidación por el oxígeno presente) siendo frecuente su existencia en aguas residuales, en donde se genera por reducción bacteriana de sulfatos. En aguas del fondo de lagos y embalses estratificados, aguas subterráneas en condiciones reductoras, pantanos y aguas en putrefacción, así como en cauces fuertemente solucionados, puede aparecer sulfuro en concentraciones superiores en algunos casos a 0.5 mg/l. Además, la aparición de acumulaciones elevadas de sulfuros en las redes de alcantarillado ha provocado, en más de una ocasión, intoxicaciones de diferente gravedad en los trabajadores que se encontraban en aquéllas.

Se emplea la técnica **colorimétrica** (*método oficial*) basada en la reacción del anión S^{2-} con FeCl_3 y el dimetil- para- feniléndiamina para generar azul de metileno. Debe añadirse al medio de reacción fosfato amónico para eliminar la interferencia de color debida al cloruro férrico. El complejo coloreado se mide a 664 nm. Otra metodología igualmente aplicable de forma rutinaria es la **titulación iodométrica** de sulfuros apoyada en la valoración del S^{2-} mediante oxidación con I_2 que lo transforma en azufre elemental. Este método es igualmente útil para la estandarización de los patrones de sulfuro usados en el método anterior.

25) Boro

El boro se halla en la naturaleza formando parte de granitos, pegmatitas, y boratos. En el agua dulce, los niveles de B oscilan entre 0.01 y 0.10 mg/l, midiéndose concentraciones notablemente superiores ($> 2,5$ mg/l) en aguas residuales y en acuíferos contaminados por emisiones ricas en B (Zonas de Granada y de Cataluña). De cualquier forma, los niveles de B en aguas subterráneas son estadísticamente superiores a los de las aguas superficiales aún en ausencia de contaminaciones. En aguas marinas se hallan entre 4-5 mg/l de B.

Elemento esencial para el correcto desarrollo de las plantas, toxicológicamente se demuestra su incidencia negativa sobre el sistema nervioso y digestivo en seres humanos, (pudiendo provocar incluso la muerte a dosis muy altas) y siendo así mismo letal a dosis altas para muchas especies piscícolas.

Este elemento se puede analizar fácilmente mediante una **técnica espectrofotométrica** (*método oficial*) basada en que en medio ácido, el B forma con el ácido carmínico un complejo coloreado susceptible de determinación colorimétrica trabajando a una longitud de onda de 585 nm.

26) Carbono orgánico total

Este parámetro no cuenta con ningún *método oficial*. Una técnica, no obstante, muy empleada es la de **combustión-infrarrojos**. En este caso, después de homogeneizar y diluir la muestra, se inyecta la misma en una cámara de reacción caliente, rellena con un catalizador oxidante. Tras la vaporización del agua, se logra la oxidación catalítica del carbono orgánico a 950°C hasta CO₂ que transportado en un flujo de gas, se determinaría mediante un analizador de IR no dispersivo.

27) Sustancias extraíbles al cloroformo

Técnica en cierto desuso en la actualidad ante la proliferación de métodos más precisos de análisis, por ejemplo cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución, puede ofrecer una visión general de la posible presencia de contaminantes de carácter orgánico en un agua potable, además de poder servir como técnica de preconcentración para compuestos orgánicos afines por el cloroformo, después investigados por las técnicas antes reseñadas.

El método (*oficial*) se apoya en la afinidad de una amplia gama de sustancias orgánicas por el cloroformo. Existen dos modificaciones a la técnica, una que usa carbón activo como paso previo a la extracción de los orgánicos por el líquido, y otra que emplea directamente la extracción líquido-líquido entre el agua y el cloroformo. Posteriormente a la extracción se procede a la **gravimetría** del residuo extraído.

28) Hidrocarburos

La técnica *oficial* es mediante **espectroscopía infrarroja**: los hidrocarburos se extraen con CCl₄ y se determinan por espectroscopia infrarroja a la longitud de onda correspondiente la tensión C-H a 2920 cm⁻¹.

Para determinar el contenido en cada hidrocarburo se emplea la cromatografía de gases, inyectando el extracto, y empleando el detector de ionización de llama (FID).

Si las cantidades de hidrocarburos son importantes, un método rutinario de análisis muy empleado es la **extracción líquido-líquido** de aceites y grasas, con un disolvente específico como el triclorotrifluoretano (Freón 1-3), hexano, cloroformo, CCl₄ o éter seguida de la **gravimetría** del residuo obtenido. El total de grasas y aceites extraídos por el método anterior contiene sustancias no polares y también polares. Un método aproximado de cuantificar el contenido en hidrocarburos y

aceites no polares de la muestra, se apoya en la diferente afinidad de los aceites y grasas por un adsorbente polar debido a su distinta polaridad. Para ello se utiliza una sustancia polar fácilmente eliminable del extractante por simple filtración, por ejemplo, gel de sílice anhidra.

29) Aceites y grasas

Las grasas se extraen de la muestra, acidificada a pH 5, con tricloroetileno y luego se determinan gravimétricamente después de la evaporación del disolvente.

30) Fenoles

Son compuestos orgánicos derivados del benceno por sustitución de átomos de hidrógeno por grupos hidroxilo. El compuesto típico del grupo es el propio fenol C_6H_5-OH , debiendo destacarse los cresoles o metilfenoles ($CH_3-C_6H_4-OH$) y los tres difenoles isómeros pirocatequina, resorcina e hidroquinona, de fórmula general $C_6H_4(OH)_2$, así como compuestos fenólicos clorados, formados por cloración de fenoles originalmente presentes en aguas brutas: 1 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol.

En general, los fenoles no son sustancias comúnmente presentes en agua natural, salvo en las que atraviesan o fluyen por zonas de turberas aguas ricas en materias húmicas. Su procedencia está ligada a efluentes industriales procedentes de pasta de papel, explotaciones mineras, refinerías de petróleo, alpechines, industrias químicas y farmacéuticas, así como a su uso en revestimientos y pinturas bituminosas (postes de madera, tuberías y canalizaciones de aguas o de otros fluidos).

El 2,4-diclorofenol es un intermedio de reacción producido en el transcurso de la fabricación industrial del herbicida 2,4-D. El 2,4,6-triclorofenol, preservante de maderas, es uno de los derivados fenólicos con mayor porcentaje de formación en aguas cloradas: en algunas aguas cloradas se han llegado a medir hasta más de 1 $\mu g/l$. Este compuesto posee poder mutagénico en algunos microorganismos. El 1 pentaclorofenol, fungicida ampliamente empleado, puede hallarse en aguas de superficie polucionadas en cantidades de hasta 10 $\mu g/l$, no encontrándose más de 1 $\mu g/l$ en aguas de bebida. Como en el caso anterior, tampoco está suficientemente clara su posible acción mutagénica, ni su poder carcinogénico. En general, los contenidos de monofenoles, difenoles, tri y tetrafenoles en aguas naturales y aguas de bebida oscilan entre 1 y 10 $\mu g/l$ aportando a éstas un desagradable gusto "medicamentoso" cuyo umbral de percepción es tan bajo como 0.1-1.0 $\mu g/l$.

Toxicológicamente, niveles de 1 mg/l de fenoles en aguas naturales resultan tóxicos para los peces, mientras que concentraciones menores afectan a otros organismos acuáticos, como moluscos, algas, protozoos, bacterias, con lo que el poder autodepurador del cauce de agua disminuirá de una forma muy sensible. En general, los compuestos fenólicos pese a su poder bactericida y bacteriostático pueden degradarse por diversos microorganismo presentes en aguas naturales,

especialmente del grupo de las *Pseudomonas*. Finalmente, dígase que dada la escasa presencia de estos compuestos en aguas de bebida, su incidencia respecto al ser humano, suele ser mínima.

El **método de la antipirina** (*método oficial*) se fundamenta en que los compuestos fenólicos presentes en un agua extraídos mediante extracción líquido-líquido, reaccionan con la 4-amino antipirina a $\text{pH}=7.9 \pm 0.1$ en presencia de ferricianuro potásico para formar un complejo coloreado amarilloanaranjado susceptible de medida espectrofotométrica a 460 nm. Esta técnica determina fenoles orto y meta sustituidos, y fenoles parasustituidos con grupos carboxilos, halógenos, metoxílicos o sulfónicos. En cambio, se dejan de determinar para-fenoles con sustituyentes alquílicos, arílicos, nitro, benzoílicos, nitrosos o aldehídicos. Dada la imposibilidad de preparar patrones específicos de cada tipo de fenol concreto, se ha adoptado la práctica de utilizar patrones de fenol puro. Así pues, el método indica del contenido "mínimo" de fenoles de un agua. Para la determinación de fenoles individuales se utiliza la **cromatografía** de gases o líquidos, generalmente previa preconcentración mediante extracción líquido-líquido o extracción en fase sólida.

31) Detergentes

Pueden dividirse en tres grandes grupos, aniónicos, no iónicos y catiónicos, dependiendo de su grupo polar hidrófilo. El grupo polar es el componente "tensioactivo" responsable de rebajar la tensión superficial y de este modo facilitar la "retirada" de los compuestos grasos y en general, de la suciedad de prendas de vestido y diferentes útiles domésticos. Las formulaciones de los detergentes son variadas aunque suelen presentar un contenido de tensioactivos menor del 35%, con una proporción mayoritaria de "coadyuvantes" en el efecto limpiador: agentes complejantes, secuestrantes, dispersantes, enzimas, aditivos, etc... Como detergentes aniónicos cítense los alquilsulfatos primarios, alquilsulfatos secundarios, alquilsulfonatos, sulfatos de amidas grasas, alquilarilsulfonatos, y amidas grasas sulfonadas, entre otros. Catiónicos son, por ejemplo, los constituidos por sales de amonio cuaternario conjugados con halógenos. Finalmente, detergentes no iónicos típicos son los obtenidos por polimerización de óxido de etileno con diferentes alcoholes. Los primeros detergentes utilizados poseían cadenas de hidrocarburos ramificadas (detergentes "ABS") que a la postre se comprobaron poco biodegradables, con problemas acusados de persistencia en el medio hídrico. Por ello, la Legislación española los prohibió a partir de enero de 1969 (*Decreto de 20-1-68*). Posteriormente, y hoy son los mayoritariamente utilizados, se formularon detergentes de cadena lineal (detergentes "LAS") con lo que su carácter biodegradable se incremento notablemente. La biodegradabilidad es la posibilidad de transformación del detergente en sustancias inocuas mediante acción biológica, con lo cual su efecto polucionante se minimiza.

Además del elemento tensioactivo, el detergente contiene otras sustancias diversas, entre las que han de destacarse los polifosfatos, carbonatos, silicatos, sulfatos y perboratos. En este sentido, el aporte de fosfatos provenientes de detergentes evacuados en las aguas residuales está siendo extensamente estudiado desde los años 80, desde la óptica de su incidencia sobre el fenómeno de la eutrofización de medios hídricos. Recuérdese que una alta productividad primaria propicia a su vez la aparición de crecimientos incontrolados de depredadores heterótrofos, cuya dinámica vital incrementa notablemente la materia orgánica de la masa de agua, agotando el oxígeno de ésta y promoviendo su tránsito hasta estados anóxicos y fuertemente "contaminados" por materia orgánica en descomposición, en último extremo. La presencia de sales de boro en los detergentes propician el incremento paulatino del contenido en este elemento en aquellas aguas superficiales o subterráneas que reciben aportes de detergentes. Dada la inercia del boro en la potabilización del agua, el aumento del elemento en las aguas de consumo también resulta evidente. Otro efecto negativo asociado al vertido de aguas ricas en detergentes es la formación de espumas, que además de un impacto estético negativo notable, provocan una grave perturbación en el intercambio de oxígeno entre el agua y la atmósfera, así como en los procesos de sedimentación en las estaciones depuradoras de aguas y en el propio proceso de depuración biológica.

En general, las concentraciones de detergentes aniónicos (los más usados) en aguas residuales domésticas oscilan entre 1 y 20 mg/l, mientras en aguas superficiales, las concentraciones no suelen superar 0.5 mg/l salvo en la proximidad de vertidos de aguas residuales.

Desde el punto de vista toxicológico, un alto contenido en detergentes de un agua puede provocar irritaciones en piel y órganos internos, así como efectos depresivos en el ser humano. El sabor en un agua se detecta para concentraciones de 0.2 mg/l y la formación indeseable de espuma, para contenidos de 0.3 mg/l en agua potable. Por último, se ha comprobado que contenidos de detergentes de 2.5 mg/l afectan al crecimiento de las plantas, y concentraciones de 5-6 mg/l son tóxicas para algas y peces en general.

La metodología típica por excelencia para el análisis de detergentes aniónicos (los más frecuentes) en aguas es la **técnica del azul de metileno** (*método oficial*). Las moléculas tensioactivas aniónicas del detergente, forman pares iónicos con el azul de metileno, que pueden ser extraídos en cloroformo, determinándose fotométricamente a 650 nm. Las **técnicas cromatográficas** permiten la separación y cuantificación de los distintos compuestos individualmente.

32) Compuestos organoclorados

Dentro de esta categoría de "compuestos organoclorados", pueden incluirse a toda la serie de moléculas orgánicas halogenadas presentes en un agua, y que son indicativas de su contaminación por compuestos químicos sintéticos: TEM, disolventes orgánicos tales como tricloroetano y tetracloroetano, diversos alcanos y alquenos halogenados, pesticidas y herbicidas clorados, PCB, compuestos

aromáticos clorados y sustancias húmicas cloradas. Vamos a referirnos en concreto a dos grupos de organoclorados cuyo análisis es prácticamente rutinario: THM (trihalometanos) y compuestos adsorbidos sobre carbón activo (también denominados AOX).

Los trihalometanos (THM) son compuestos monocarbonados (o incluso dicarbonados) con sustituyentes halogenados. Su descubrimiento en la década de los años 70 dio lugar a una importante serie de investigaciones alternativas sobre su generación en el agua, y acerca de su incidencia en el ser humano. Se producen por cloración de otros compuestos orgánicos "precursores", del tipo de sustancias húmicas e incluso algas, presentes en las aguas brutas sometidas a potabilización. Un agua rica en precursores de THM sometida a cloración experimenta una compleja serie de reacciones químicas conducentes a la rotura de los anillos aromáticos y a generar compuestos monocarbonados y dicarbonados simples con sustituyentes halogenados, en especial, cloro, bromo y yodo. El mecanismo concreto de formación discurre actuando el cloro por etapas como agente electrófilo que ataca las posiciones del anillo bencénico unidas a grupos OH, a los que transforma en grupos óxido, perdiendo aromaticidad el anillo, hasta que se da la total apertura y rotura del mismo en unidades más pequeñas.

En la formación de THM colaboran todas las sustancias polifenólicas de un agua. Además, incrementos del pH del agua, de temperatura, de contenidos en bromuros y ioduros y de las dosis de cloro aplicadas en la potabilización conducen a la generación de cantidades importantes de THM en el agua tratada. El empleo de otros oxidantes como ozono, dióxido de cloro y cloraminas da lugar a una menor tasa de generación de estas sustancias en el agua tratada.

Los THM más frecuentes en aguas de bebida son cloroformo, diclorobromometano, dibromoclorometano y bromoformo siguiendo su proporción relativa el orden de cita anterior. Recientemente, se han encontrado otros compuestos halogenados con 2 átomos de carbono, si bien con una incidencia mínima. Las concentraciones totales de los cuatro THM más frecuentes no suelen superar 1.00 mg/l, estando normalmente alrededor o por debajo de 100 µg/l. En aguas tratadas de algunos países de Europa (incluida España) los contenidos de THM no rebasaban los 90 µg/l, siendo más altos en aguas superficiales de ríos con cierto grado de contaminación, muy salinas y con altos contenidos en cloruros y bromuros.

Toxicológicamente, los THM son depresores del sistema nervioso central y pueden afectar negativamente las funciones hepáticas y renales. El consumo de aguas con altos contenidos en THM puede correlacionarse positivamente con una mayor incidencia en la aparición de episodios de cáncer hepático siendo el efecto más negativo el provocado por los THM bromados frente a los clorados. Sin embargo, debe hacerse hincapié en que con los niveles normalmente muy bajos encontrados en aguas de consumo, la correlación causa-efecto respecto al poder cancerígeno de estos compuestos no está totalmente clara: según la OMS el consumo de aguas con contenidos de 30 µg/l de cloroformo presenta un riesgo

adicional de producir cáncer cifrado en 1 por 100.000, proporción muy exigua frente a otros compuestos tóxicos habitualmente consumidos en mayores dosis por el hombre.

El análisis de THM aplica como técnica más habitual y también *método oficial* la de **extracción con disolventes adecuados** (pentano, hexano o metilciclohexano) y determinación de cada especie en particular mediante **cromatografía de gases** equipada con detector de captura electrónica.

Con relación a los AOX se aplica normalmente una **técnica microculombimétrica** como final de un proceso complejo que requiere varias etapas: (a) adsorción sobre carbón activo de los compuestos halogenados; (b) elución de los haluros inorgánicos presentes en el carbón por desplazamiento competitivo con iones nitrato; (c) introducción del carbón activo con la materia orgánica adsorbida en un horno para pirolizar el carbono orgánico a CO₂ y los haluros a haluros de hidrógeno, HX, y (d) transporte de los HX en corriente de gas portador hacia una célula de titulación microculombimétrica, en la cual se cuantifica el contenido en haluro mediante la medida de la corriente generada por la precipitación de los haluros con sal de plata.

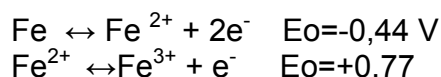
33) Hierro

Elemento muy frecuente, se da en forma ferrosa Fe²⁺ y férrica Fe³⁺ siendo la solubilidad en agua de las sales ferrosas mayor que la de las férricas. Compuestos de hierro típicos son sus oxihidróxidos, carbonatos y sulfuros.

En aguas de superficie generalmente el Fe se encuentra en forma trivalente y en niveles muy bajos (0.1-0.3 mg/l) ya que en las condiciones fisicoquímicas habituales de estas aguas el ion férrico es prácticamente insoluble. Por su parte el Fe²⁺ se encuentra sólo si el agua está bajo condiciones anóxicas, o bien en lagos o embalses estratificados térmicamente. En este sentido, las aguas subterráneas exhiben concentraciones de Fe algo superiores a las de las superficiales y casi siempre en forma ferrosa, por su relativo déficit en oxígeno. Además, el Fe²⁺ suele complejarse con las materias orgánicas presentes en las aguas, dificultando su eliminación en la subsiguiente potabilización de éstas.

La dinámica del Fe en un agua se mueve entre dos extremos típicos: si desciende la oxigenación se puede producir el incremento de la concentración de Fe divalente (más soluble) a partir de la reducción química o biológica de las sales precipitadas de Fe trivalente presentes en el fondo de la masa de agua, pudiendo alcanzarse más de 1 mg/l de Fe total. Esto ocurre en aguas profundas de lagos durante la estratificación térmica. Cuando se da la mezcla de aguas, la oxigenación posibilita el descenso de los niveles de Fe (en este caso trivalente sobre todo) en toda la columna de agua. Estos fenómenos acaso sean de los más estudiados en química de aguas.

Desde el punto de vista fisiológico, el Fe es muy frecuente en muchas proteínas (por ejemplo, hemoglobina, citocromos) así como en numerosos enzimas de oxidoreducción. Respecto a esto, los dos equilibrios de óxido-reducción en que interviene el metal y que son importantísimos a escala bioquímica responden a:



Para terminar, dígase que la ingestión de cantidades altas de Fe provoca hemocromatosis (lesiones reversibles de diversa gravedad en varios tejidos). En el agua potable, además, el Fe puede hallarse debido a corrosiones de tuberías de distribución, generando la aparición de sabores astringentes y color, turbidez y manchas en la ropa lavada y en los accesorios sanitarios.

Un *método oficial* es la **absorción atómica** bien con llama de aire-acetileno, o bien mediante cámara de grafito, midiendo en ambos casos a 248.3 nm.

Otra técnica también *oficial* es la **espectrofotométrica**. Por ejemplo, el método de la ortofenantrolina basado en la formación de un complejo coloreado entre Fe^{2+} y ortofenantrolina susceptible de determinación colorimétrica a 510 nm. Todo el Fe presente se oxida en primer lugar con HCl caliente a Fe^{3+} , que posteriormente se reduce a Fe^{2+} con ácido ascórbico.

34) Manganeso

De amplia difusión en la naturaleza, es probablemente uno de los metales más importantes en la dinámica de aguas naturales. Así, en aguas bien oxigenadas no presenta alta concentración (pocas decenas como mucho de $\mu\text{g/l}$) pues los compuestos allí existentes (Mn^{4+} , Mn^{6+}) son relativamente poco solubles. Las sales de Mn^{2+} sí tienen mayor solubilidad pero en medios aireados se oxidan precipitando oxihidróxidos. El Mn en un agua puede estar disuelto, como coloide o asociado a materias orgánicas que lo estabilizan fuertemente, implicando dificultades para su posterior eliminación en la estación potabilizadora de aguas.

La dinámica del Mn es similar a la del Fe antes descrita. De este modo, únicamente existen contenidos significativos de Mn en aguas subterráneas cuando en ausencia de O_2 se produce la disolución química y microbiana del metal y cuando las aguas superficiales se encuentran desprovistas de aquel gas (embalses y lagos estratificados térmicamente) donde pueden superarse ampliamente los 2-3 mg/l. Esta dinámica está muy estudiada en muchos sistemas naturales.

En concreto, durante la mezcla térmica de aguas del lago los niveles de Mn en profundidad son bajos pues el medio está suficientemente aireado. Por contra, en las aguas profundas desoxigenadas durante la estratificación térmica, las concentraciones aumentan mucho por redisolución en ambiente reductor de los compuestos oxidados de Mn presentes en el lodo y sedimentos sólidos del fondo del vaso del lago. El Mn se considera como metal traza "esencial" fisiológicamente

interviniendo en el correcto funcionamiento de las flavoproteínas y en la síntesis del colesterol, de la hemoglobina y actuando como catalizador enzimático.

En aguas potables, pequeñas cantidades del metal (< 0,2 mg/l) propician la vida de bacterias manganésicas en la red de aguas, lo que acarrea problemas de color, turbidez y mal sabor en el agua consumida.

Por último, es interesante comentar la aplicación de permanganato potásico en tratamiento de aguas como oxidante y floculante, y para eliminar olores/sabores del agua a tratar.

También aquí existen dos *métodos oficiales* de buenas prestaciones: el primero es el de **absorción atómica** con llama (aire-acetileno) o con cámara de grafito, operando a 279.5 nm. La otra técnica, la **espectrofotométrica**, puede seguir el método del peryodato potásico o del persulfato amónico, ambos basados en la oxidación del Mn a permanganato y posterior medida colorimétrica de las disoluciones así obtenidas a 525 nm.

35) Cobre

Se encuentra en la naturaleza, tanto como elemento nativo, o bien integrando numerosos compuestos como óxidos o hidróxidos, sulfato de hierro y cobre o carbonato cúprico. En aguas naturales no suele superar 1 mg/l, sobre todo en asociación con materias orgánicas coloidales.

El Cu es un oligoelemento esencial para el hombre estando involucrado en la formación de hemoglobina, junto al cobalto, y en la de los eritrocitos que a su vez intervienen en el desarrollo de los sistemas óseo y nervioso central. También se encuentra combinado con algunas proteínas del plasma sanguíneo y dentro de ciertas enzimas.

El Cu es importante en tratamiento de aguas siendo eficaz en la lucha contra las algas en depósitos de almacenamiento de aguas, lagos, embalses y piscinas. En distribución de aguas potables, debe tenerse en cuenta que las tuberías de este metal pueden corroerse por el oxígeno del agua, acidez de ésta, temperatura, corrosiones electroquímicas, etc...

Finalmente, en concentraciones del orden de 3-5 mg/l puede aportar sabor amargo, coloración y turbidez al agua de consumo, así como provocar manchas en los sanitarios domésticos para niveles superiores a 1 mg/l.

La normativa oficial establece la técnica de **absorción atómica**, con llama o sin llama y operando a 324.7 nm, la **técnica espectrofotométrica** y la **polarográfica**. Respecto a la segunda, **el método de la oxalildihidrazida** se basa en la formación de un complejo entre el cobre y la oxalildihidrazida-acetaldehído, en medio tamponado a pH=9.3, de color violáceo, susceptible de determinación

espectrofotométrica midiendo a 540 nm. Por último, la **determinación polarográfica** de cobre, sólo o conjuntamente con otros metales se puede realizar cómodamente mediante preelectrolisis previa a -200 mV durante unos 90 segundos y redisolución anódica posterior, utilizando como técnica determinativa, por ejemplo, la voltamperometría diferencial de pulsos. El "pico" del cobre aparece a +51 mV.

36) Zinc

Abundantemente distribuido en la naturaleza asociado a sulfuros de otros metales (Fe, Cu, Cd, Pb) también se encuentra como sulfuro de Zn puro en la blenda. Su presencia en aguas naturales (superficiales y subterráneas) es rara, pudiendo encontrarse en forma inorgánico, iónica o coloidal, siendo las especies más frecuentes Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$ y $ZnCl_3^-$. Sus compuestos poco solubles (hidróxidos y carbonatos) tienen capacidad de adsorberse fuertemente sobre sedimentos y lodos del fondo del lecho de los cauces hídricos. En aguas de consumo, su presencia indica disolución parcial de las tuberías galvanizadas de distribución de aguas.

Elemento muy esencial para el hombre, se encuentra en aminoácidos, y en numerosos enzimas que intervienen en digestión de proteínas, metabolismo del etanol, metabolismo del Ca y P, etc... El Zn influye además, en el crecimiento, desarrollo encefálico, conducta, reproducción, funciones sensitivas, inmunoresistencia, actúa potenciando la insulina, etc... Sin ser tóxico a dosis altas y dado que se suele dar asociado al Cd (elemento muy tóxico) su incremento en un acuífero puede informar sobre una potencial presencia indeseable del segundo en el agua.

Se puede proceder a su determinación mediante **absorción atómica** (*método oficial*) con llama o sin llama, trabajando a 213.9 nm, o bien aplicar un **método espectrofotométrico** como el del ferrocianuro. Este segundo se basa en la formación de un precipitado coloidal de ferrocianuro de zinc, susceptible de posterior determinación colorimétrica operando a 650 nm. Por último, otra técnica opcional es la **polarográfica**. Aquí se realiza una preelectrolisis previa a -1.200 mV, y posteriormente se lleva a cabo una redisolución anódica utilizando por ejemplo, la técnica de voltametría diferencial de pulsos. El potencial de "pico" del metal es a -1.000 mV.

37) Fósforo

El P, elemento esencial para la vida al igual que carbono, nitrógeno y azufre, está implicado en un complejo ciclo bioquímico que implica el tránsito del elemento a través una serie de estados inorgánicos y orgánicos, que lo transforman fundamentalmente vía microbiana. El P de un agua puede poseer una procedencia triple: (a) disolución de rocas y minerales que lo contienen; (b) lavado de suelos en los que se encuentra como resto de actividades ganaderas o agrícolas; (c) aguas residuales domésticas vertidas a las aguas naturales. A este particular, cítese una

fuente de primera magnitud cual es la de los detergentes utilizados en limpieza doméstica, causantes del 50% del P presente en aguas polucionadas por vertidos urbanos.

A su vez, el P de un agua se reparte entre compuestos inorgánicos, orgánicos (disueltos o en suspensión) y P en tejidos vivos. Por último, el P inorgánico (sobre todo bajo forma química de fosfato) está implicado en los tres equilibrios de disociación ácido-base que experimenta el ácido fosfórico:



que posibilitan, según el valor de pH del agua, diferentes proporciones de las especies fosforadas. Respecto a los detergentes, los compuestos fosforados que contienen son los tripolifosfatos que experimentan hidrólisis rindiendo al final fosfato monoácido:



El P es factor limitante para el crecimiento del fitoplancton, pero su provisión en un agua se agota si no se renueva, dada la imposibilidad de su fijación desde la atmósfera. Por contra, si el contenido de un medio hídrico en P es muy alto se produce un notable incremento de la actividad fitoplanctónica con los consiguientes problemas de agotamiento de oxígeno del agua y exceso de materia orgánica, los cuáles dan lugar a los conocidos fenómenos conocidos bajo el nombre de "eutrofización" ya comentados en el caso del nitrógeno. Los contenidos en P total de aguas naturales no contaminadas son del orden de 0.100 mg/l a 1.0 mg/l. Si se producen contaminaciones por desechos urbanos, principalmente, pueden incrementarse de forma extraordinaria. Como dato informativo, un agua residual doméstica fuertemente cargada puede tener hasta 15 mg/l de P total, y si se trata de vertidos de aguas residuales procedentes de industrias cerveceros y mataderos, se pueden superar los 50 mg/l. A este respecto, en un agua residual urbana, aproximadamente la tercera parte del contenido en P total corresponde a P orgánico.

El método *oficial* es el de **espectrofotometría molecular**. La determinación de fósforo disuelto se basa en la reacción en medio ácido entre el anión fosfato disuelto y el molibdato amónico en presencia de tartrato de K y Sb, para formar ácido fosfomolibdico el cual es reducido mediante ácido ascórbico, generándose una coloración azul debida al Mo y susceptible de determinación colorimétrica a 690 nm. Una alternativa es la determinación mediante **cromatografía iónica**.

Para analizar fósforo total de un agua se requeriría una digestión previa de la muestra con persulfato amónico que transforma la mayoría de compuestos orgánicos de P, polifosfatos, hexarnetafosfatos y fosfitos inorgánicos en ortofosfatos disueltos.

38) Cobalto

Elemento muy minoritario tanto en la litosfera como en las aguas, en éstas no suele superar el $\mu\text{g/l}$ como valor medio, oscilando entre 0.1 y 5 $\mu\text{g/l}$. Se trata de un metal traza esencial por su intervención en la constitución de la vitamina B₁₂, a su vez necesaria para la producción de hemáties en el hombre.

El método *oficial* es el de **absorción atómica**, generalmente mediante cámara de grafito habida cuenta del bajo nivel del catión (a nivel de trazas) en aguas, operando a 240.7 nm.

39) Bario

Elemento relativamente abundante en nuestro planeta, sus compuestos más frecuentes son algunos minerales, como baritina (sulfato) y carbonato (witerita).

Metal común en aguas, presenta un nivel medio de aproximadamente 0.1 mg/l. Además, algunas aguas termales volcánicas pueden contener hasta 10 mg/l de Ba. En el agua potable la concentración de Ba no suele superar 1.0 mg/l, exhibiendo un valor medio oscilando alrededor de 0.10-0.40 mg/l.

La toxicidad del Ba depende de la sal en que se encuentre: de este modo, mientras el acetato no es tóxico hasta unos 5 mg/l, el cloruro lo es a dosis bastante menores. Por otro lado, este metal puede poseer un efecto estimulante sobre el organismo, si bien se ha comprobado que poblaciones que consumían aguas con unos 10 mg/l de Ba presentaban alta incidencia en efectos cardiológicos negativos.

La técnica más empleada para esta determinación y también la *oficial*, es la de **absorción atómica** con llama de óxido nitroso y acetileno, trabajando a una longitud de onda de 553.6 nm.

40) Materias en suspensión

Las materias en suspensión, tales como arcilla, limos, coloides orgánicos, plancton y otros organismos microscópicos se presentan como partículas de dimensiones variables desde 10 nm hasta diámetros del orden de 0.1 mm y se pueden asociar a tres categorías: minerales, partículas orgánicas húmicas (provenientes de la descomposición de restos vegetales), y partículas filamentosas (por ejemplo, restos de amiantos). Las primeras provienen de la erosión de suelos y rocas, suelen estar revestidas de restos orgánicos, y conforman la mayor fracción de las materias en suspensión de la mayoría de las aguas naturales. Los aportes de aguas turbias de escorrentía en época de lluvias, ricas en materias minerales, causan aumentos de la materia en suspensión en aguas de ríos y embalses. Las algas en época de su floración también pueden provocar incrementos importantes en medios hídricos naturales.

La *técnica oficial* de análisis consiste en el **filtrado** de la muestra de agua a través de un filtro de 0.45 µm de tamaño de poro, secado del residuo a 105°C y posterior **determinación gravimétrica**.

41) Cloro residual

La cloración del agua para suministro y residual sirve principalmente para destruir o desactivar los microorganismos causantes de enfermedades. Una segunda ventaja, especialmente en el tratamiento del agua de bebida reside en la mejora general de su calidad, como consecuencia de la reacción del cloro con el amoníaco, hierro, manganeso, sulfuro y algunas sustancias orgánicas.

El cloro aplicado al agua en su forma molecular o como hipoclorito sufre una hidrólisis inicial para formar cloro libre, consistente en cloro molecular acuoso, ácido hipocloroso e ión hipoclorito. La proporción relativa de estas formas depende del pH y la temperatura. Al pH de la mayoría de las aguas predomina el ácido hipocloroso y el ión hipoclorito.

La cloración puede producir efectos adversos. Se pueden intensificar el sabor y olor característico de los fenoles y otros compuestos orgánicos. Pueden formarse derivados organoclorados, potencialmente carcinógenos, como el cloroformo. El cloro combinado con el amoníaco o aminas afecta de forma adversa a algunas formas de vida acuática por la formación de cloraminas.

La técnica rutinaria por excelencia es el **método del DPD**, siendo *método oficial* Se basa en la formación de un complejo coloreado susceptible de medida colorimétrica (a 515 nm) entre el cloro libre y el DPD (N-N´dietil-para-feniléndiamina) en un medio tamponado (con fosfatos). La adición al medio de reacción además, de un agente complejante de los cationes mayoritarios presentes en el agua (AEDT) y de una sal de Hg, eliminan las interferencias del método. Opcionalmente, tratándose así mismo de *método oficial*, podría utilizarse para el análisis de cloro una **valoración con tiosulfato sódico** en medio ácido.

6. COMPONENTES TÓXICOS

42) Plata

Se halla en escasa proporción en la naturaleza, tanto en forma nativa, como presente en algunos minerales o más comúnmente asociada a sales de plomo, zinc, cobre y oro. Las concentraciones de plata en el agua son mínimas (entre 1 y 10 µg/l). Las sales de Ag, de propiedades bacteriostáticas, se pueden usar como relleno de filtros domésticos de agua, que pueden dar en ocasiones problemas de altos niveles del metal en aquélla.

Metal no especialmente tóxico para el hombre, la ingestión de dosis continuadas y altas provoca la enfermedad denominada "argiria", caracterizada por una coloración gris azulada en la piel, por deposición de Ag en la dermis, folículos pilosos, glándulas sudoríparas y sebáceas. Esta afección se comprueba en obreros expuestos industrialmente.

La técnica más empleada, y también *método oficial*, es la de **absorción atómica** sin llama (cámara de grafito) trabajando a una longitud de onda de 328.1 nm.

43) Arsénico

Integrante de minerales de metales diversos y sulfuros de otros metales, como cobre, cobalto, plomo, zinc, etc.... numerosos compuestos de arsénico son solubles en agua, especialmente en forma de As^{3+} y As^{5+} y complejos orgánicos. Las cantidades de As del agua son menores que algunos $\mu\text{g/l}$, si bien pozos contaminados pueden contener del orden de mg/l , así como vertidos típicamente industriales. Recuérdese a tal efecto el uso de As en insecticidas. El As penetra en el organismo y se biotransforma, eliminándose por la orina en forma de metilarsénico. Es un metal claramente perjudicial y muy tóxico para el organismo.

Este elemento puede determinarse mediante **absorción atómica** (*método oficial*) empleando como más adecuado, el sistema conocido como **generador de hidruros**. El hidruro de As se forma mediante reacción con borohidruro sódico en medio alcalino (hidróxido sódico) y las lecturas se realizan a una longitud de onda de 193.7 nm. Otra técnica complementaria de amplia difusión en la actualidad es la **polarográfica**, en concreto la polarografía diferencial de pulso en donde el As presenta un potencial de "pico" característico a -400 mV que permite su determinación.

44) Berilio

Metal de escasa presencia en aguas naturales, sus sales más habituales son cloruros, nitratos y sulfatos, todos ellos con una solubilidad de alta a moderada en el orden citado. En aguas continentales su concentración media varía desde 10^{-2} a $1.2 \mu\text{g/l}$. Su principal particularidad es la de poder ser bioncentrado por el fitoplancton y otros organismos depredadores de aquél en factores de tres órdenes de magnitud y superiores

El de **absorción atómica** es el *método oficial* para este elemento, siendo la técnica más apropiada la de sin llama (cámara de grafito) operando a una longitud de onda de 234.9 nm.

45) Cadmio

Elemento asociado al zinc en sulfuros, la solubilidad de sus compuestos en agua depende de la acidez de ésta, siendo sus complejos húmicos poco solubles. En aguas de superficie suele encontrarse en pocos $\mu\text{g/l}$, (en general, $<1 \mu\text{g/l}$). En el agua potable su presencia proviene de su solubilización desde tuberías de plomo (metal al que se asocia como impureza) si se descarta la contaminación de la fuente de captación del agua bruta empleada para potabilización.

Metal de contrastada toxicidad, se halla incluido dentro de la denominada lista negra de la Unión Europea y por ello, sus aplicaciones industriales están en franco retroceso. El Cd presente en un agua puede ser absorbido por los vegetales (arroz y trigo, especialmente) acumulándose en ellos y pasando desde aquí vía alimentación al ser humano. También puede acumularse directamente en aquellos animales que beban aguas contaminadas por el elemento. El Cd provoca una enfermedad típica cual es la de ITAI-ITAI, caracterizada por dolores abdominales, diarreas, y enfisema pulmonar. También produce lesiones renales, asociadas a descalcificación de huesos (sustituyendo en éstos al calcio) y deformaciones óseas. La denominación dada a estos trastorno proviene de la población japonesa del mismo nombre, en donde se comenzó a detectar debido al consumo habitual de pescado contaminado con Cd, que afluía al agua costera desde el vertido residual de una mina próxima a la población.

Existen dos técnicas de carácter *oficial*: la de **absorción atómica** y la **polarográfica**. Respecto a la primera, habida cuenta del bajo nivel de Cd en aguas, es más aconsejable operar sin llama (cámara de grafito) a 228.8 nm. Con relación a la segunda, se puede determinar Cd, después de una preelectrólisis a -1.300 mV y mediante redisolución anódica utilizando, por ejemplo, la técnica de voltametría diferencial de pulso. El potencial de "pico" del metal es de -630 mV.

46) Cianuros

Sustancias de alto poder contaminante general y en medios hídricos en particular, provenientes casi exclusivamente de la actividad industrial, en el término cianuro se incluyen diferentes compuestos cianurados. Los cianuros se dividen en simples y complejos, representados los primeros por la fórmula $A(\text{CN})_x$ siendo "A" un metal y "x" la valencia de éste. El cianuro en disolución se halla disociado, y de acuerdo a su pK_a de disociación ($\cong 9,2$), en aguas naturales se encontrará fundamentalmente como especie no disociada de mayor toxicidad que la especie iónica. Los CN^- metálicos, por ejemplo de cobre, plata y zinc, que son poco solubles, se solubilizan mediante procesos de complejación en presencia de cianuros alcalinos, potenciando su toxicidad en función de su mayor o menor posibilidad de formar HCN en su proceso de disociación. Por otro lado, los cianuros complejos experimentan reacciones de descomposición vía "fotólisis" producidas por la exposición solar directa que generarían HCN tóxico. Este proceso, en aguas turbias o poco iluminadas se da muy lento y unido a la difusión de HCN hacia la atmósfera y a su destrucción química y microbiológica permiten evitar la acumulación de altos niveles muy tóxicos de HCN en lagos, embalses y otros medios hídricos.

Los CN no se suelen encontrar en aguas naturales en concentraciones superiores a 0.2 mg/l, y en general los niveles del compuesto no sobrepasan los 0.1 mg/l. Así mismo, la presencia de cianuros en aguas residuales está en franco retroceso en la actualidad, debido a su sustitución en la industria por otras sustancias menos tóxicas. La presencia de cantidades del orden de 0.100 mg/l de CN^- en aguas naturales provoca la inhibición del metabolismo microbiano (que se recupera al disminuir los niveles del compuesto) causando también la inhibición en la reproducción de los peces.

El método oficial es el colorimétrico. Los cianuros libres (aquellos que pueden reaccionar con AgNO_3) se transforman mediante su reacción con Cloramina-T en cloruro de cianógeno, el cual reacciona con piridina para formar ácido glutacónico. Este último a su vez, en presencia de ácido barbitúrico genera un compuesto coloreado susceptible de determinación colorimétrica a una longitud de onda de 578 nm. Otra técnica alternativa de amplio uso en el presente es la **ionométrica** utilizando un electrodo selectivo de CN^- . El elemento sensor del electrodo es una membrana sólida que contiene una mezcla de sales de plata moderadamente solubles. Cuando la membrana entra en contacto con el cianuro se desarrolla un potencial (dependiendo de la concentración del compuesto) que puede medirse con ayuda del electrodo de referencia.

Finalmente, si se desea medir el contenido en cianuros totales de un agua, habrá que efectuar una destilación previa de la muestra a fin de provocar la descomposición en caliente, en presencia de cloruro de cobre y de ácido sulfúrico, de los cianuros complejos de la muestra. El HCN liberado es arrastrado por una corriente de gas y recogido en disolución de NaOH. Posteriormente, se seguiría alguno de los métodos reseñados más arriba.

47) Cromo

Presenta este elemento dos estados de oxidación característicos, Cr^{3+} y Cr^{6+} siendo las sales del primero más insolubles que las del segundo. A través de fenómenos de oxidación química o microbiana se pueden solubilizar los compuestos de cromo trivalente, insolubilizándose mediante reducción las sales del segundo. El Cr^{6+} es relativamente estable, detectándose incluso en medios con elevado contenido orgánico (por ejemplo, en las alcantarillas de conducción de aguas residuales).

La concentración de Cr en aguas naturales no polucionadas por emisiones industriales crómicas no suelen sobrepasar los 25 $\mu\text{g/l}$, siendo mayor en aguas con pH bajo (así como en aguas más duras) que en aquellas otras con valores de pH >7.0.

El Cr es elemento traza importante en el ser humano pues actúa como cofactor de la insulina y favoreciendo una mayor captación de glucosa por parte de los tejidos. Por contra, se necesitarían concentraciones elevadas de Cr^{3+} para

provocar intoxicaciones, mientras ingestiones mucho menores de Cr^{6+} , mucho más tóxico, sí podrían provocar úlceras cutáneas, dermatitis, trastornos pulmonares e incluso cáncer de pulmón.

Dos son los *métodos oficiales* para determinación de este elemento: el de **absorción atómica** y el **colorimétrico**. Respecto al primero, tanto si se opera con llama o sin ella (cámara de grafito) la longitud de onda de trabajo es 357.9 nm. En relación al segundo, se puede emplear el **método de la difenilcarbocida**. Este se aplica para determinar tanto el Cr total ($\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$) como sólo el Cr^{6+} presente en aguas, especialmente cargadas de materias orgánicas. En el primer caso ha de reducirse todo el cromo de la muestra a Cr^{3+} , después se oxidaría, y ya en forma hexavalente se determinaría mediante el complejo coloreado que forma con la difenilcarbocida en medio ácido. La determinación directa de Cr sin el proceso de "reducción-oxidación" ofrecería únicamente la cantidad de Cr^{6+} presente en el agua. De cualquier forma, el complejo coloreado difenilcarbocida- Cr^{6+} se mediría a una longitud de onda de 540 nm.

48) Mercurio

Este metal se puede encontrar tanto como elemento puro o como mineral en forma de sulfuro o cinabrio, más frecuente este último. Se presenta además, en dos estados de valencia: monovalente y divalente. En aguas, las concentraciones totales de Hg son ciertamente mínimas, en general menores que 1 $\mu\text{g/l}$. En aguas polucionadas, por contra, se han llegado a medir concentraciones superiores, de hasta 0.4 mg/l en aguas de ríos de Alemania, como caso excepcional.

El Hg es un elemento que se biotransforma en el medio ambiente. En agua se halla tanto en forma inorgánico (cloruro e hidróxido de Hg_2^{2+}) como en forma de compuestos orgánicos de alta toxicidad: metilmercurio, dimetilmercurio y fenilmercurio. Estos compuestos orgánicos a pH ácido (< 5.0) y medio oxidante generan mercurio iónico divalente. Por su parte, el Hg^{2+} formado en el proceso anterior puede experimentar dos tipos de procesos:

(a) Reducción microbiana a Hg metálico (por algunas cepas bacterianas hídricas, p.e., *Pseudomonas*). Este Hg, volátil, emigraría a la atmósfera y por medio de la lluvia ingresaría de nuevo en el medio hídrico.

(b) Formación de compuestos organomercúricos muy tóxicos como metilmercurio y dimetilmercurio. Bajo esta forma, el metal se adheriría fuertemente a partículas orgánicas y microorganismos (tanto bénticos, como lénticos) sufriendo un proceso de metilación microbiana (en medio aerobio o anaerobio). En el primer caso intervienen bacterias metanogénicas, y en ambos se generaría metionina mercúrica, que se descompondría más tarde en los derivados mono y di metilados (en función del pH se formaría preferentemente una u otra especie). Finalmente, el dimetilmercurio dada su alta volatilidad, podría pasar a la atmósfera y a través de las precipitaciones, de nuevo al medio hídrico.

Todos los compuestos orgánicos e inorgánicos de Hg, incluido el metal puro, son muy tóxicos, especialmente los compuestos orgánicos, siendo además la

absorción del metimercurio muy rápida por los organismos vivos. Después de ésta, y debido a una tasa de eliminación desde el cuerpo muy lenta, se produce el fenómeno de "bioacumulación": esto significa que la tasa de Hg acumulada en cada organismo de un nivel alimentario superior se incrementa varios órdenes de magnitud con relación al nivel trófico inferior inmediato (al igual que se comentó con el cadmio). Para el Hg, el fenómeno se puso de manifiesto en otra localidad japonesa: Minamata. Allí se detectó la intoxicación de la población a causa de mínimos vertidos mercuriales de una fábrica cercana: el fitoplancton costero consumía Hg particulado, después el zooplancton depredaba al primero, que a su vez era comido por el pescado, que finalmente consumían los pescadores de la zona. En la cadena alimentaria se detectaron tasas de metal en humanos muy superiores a lo esperable por la cuantía del vertido originaria. El Hg se acumula en los tejidos grasos, cerebro, riñones, músculos, huesos y células nerviosas, produciendo parálisis muscular, afectación visual y disminución de la capacidad intelectual que puede acabar en la muerte, por bloqueo enzimático de los vasos sanguíneos. Además, dado que afecta e impide el proceso de división cromosómica puede producir teratogénesis. Por todo lo dicho, se comprende la inclusión del metal en la lista negra de contaminantes de la Unión Europea.

El método oficial es el de **absorción atómica** sin llama admitiendo éste dos modalidades: generador de hidruros y método del vapor frío (que es el más recomendado, siendo totalmente específico para el Hg). La técnica del **generador de hidruros** tiene por objeto la generación del hidruro volátil del elemento, que bajo esta forma es inyectado en un cilindro hueco de vidrio, el cual está situado en la trayectoria óptica del haz de emisión de radiación de la lámpara de cátodo hueco. El cilindro en cuestión puede ser abierto o cerrado mediante ventanas de cuarzo. El reactivo formador del hidruro es cloruro de estaño, ambos en disolución ácida. La longitud de onda óptima de investigación del Hg es 253.7 m. En la **técnica del vapor frío** se sustituye el mechero por una célula especial de medida provista de ventanas de cuarzo. Se trata de proceder a la oxidación y mineralización del Hg de la muestra, que posteriormente se reduce y ya en estado elemental se volatiliza, siendo después arrastrado por una corriente de aire seco que lo lleva hasta la célula de medida.

49) Níquel

Varias sales de este elemento son bastante solubles en agua, pero en general, los niveles medios de Ni en aguas superficiales no superan los 5-10 µg/l. Sin embargo, se pueden medir concentraciones del orden de 1 mg/l en algunos casos. En aguas subterráneas, las concentraciones pueden ser más altas: es el caso de algunos pozos de Rusia (unos 13 mg/l de Ni). En aguas de consumo, por otro lado, pueden medirse concentraciones algo superiores a las del agua en origen debido a solubilizaciones parciales de las tuberías niqueladas de distribución de aguas.

El Ni, poco tóxico en general, puede ser cancerígeno en algunas de sus sales, pudiendo provocar así mismo (como otros metales divalentes) fenómenos mutagénicos a concentraciones elevadas.

El método de **absorción atómica** (especialmente sin llama) es el *oficial*. En él se opera a 232.0 nm como longitud de onda óptima. Se usa la llama para concentraciones altas y la cámara de grafito para bajos niveles (al igual que en todos los elementos metálicos que usan estas técnicas).

50) Plomo

Se halla en la naturaleza fundamentalmente como sulfuro y carbonato. El Pb metálico expuesto al aire, se oxida primero por el O₂ de éste (formando hidróxido) y posteriormente es atacado por el CO₂ con lo que se generaría PbCO₃ de carácter pasivante. El metal en contacto con aguas salinas también se pasiva por generación de sulfatos y cloruros en general. Sin embargo, aguas blandas o ácidas son capaces de atacar estas sales, formando Pb(OH)₂ y posibilitando la corrosión del metal. El contenido natural de Pb en aguas está comprendido entre 1 y 10 mg/l. Valores superiores serán indicativos de posibles contaminaciones. Contenidos altos del metal en el agua potable se deben a procesos de solubilización del Pb de las tuberías de distribución (hasta 2 mg/l en zonas de Escocia). Por esto, el metal se ha abandonado casi totalmente para este fin.

El Pb es un elemento de carácter tóxico. Produce la enfermedad del "satumismo" caracterizada por su acumulación en huesos, sistema nervioso, riñón, etc. Esta enfermedad provoca falta de apetito, anemia, parálisis, dolor de cabeza, etc. atacando en mayor medida a la población infantil). Además, el metal puede producir en el organismo bloqueo enzimático general siendo potencialmente cancerígeno. También como el Hg, es un elemento de carácter típicamente acumulativo, con una tasa de eliminación muy lenta. En este sentido, y para terminar, dígase que parecen haberse encontrado evidencias entre trastornos de retardo mental en niños y altos niveles en Pb de su sangre.

Dos son las técnicas *oficiales* para determinación de Pb en aguas: **absorción atómica y polarografía**. En el primer caso se suele trabajar sin llama (cámara de grafito) a 283,3 nm. En la polarografía, el Pb se puede determinar tras preelectrólisis previa a -600 mV y posterior redisolución anódica utilizando, por ejemplo, la técnica de voltasnetría diferencial de pulso. El potencial de "picd" del metal es de 410 mV.

51) Antimonio

Elemento traza típico, se encuentra en mínimas cantidades en el agua, proviniendo de la disolución de rocas y minerales sulfurosos, y estando normalmente asociado a minerales y sales de arsénico. Este metal presenta características tóxicas, si bien en dosis relativamente altas.

El análisis de este elemento se puede llevar a cabo mediante el **generador de hidruros**, usando como agente formador del hidruro NaBH_4 , en medio alcalino (NaOH), y efectuando posteriormente la determinación por **absorción atómica** operando a una longitud de onda óptima de 217.6 nm.

52) Estaño

El metal libre se encuentra en aguas naturales en cantidades traza. Deben mencionarse especialmente los compuestos orgánicos del mismo. De todos los metales, el estaño es que presenta mayor número de compuestos organometálicos con usos comerciales. Además de los compuestos sintéticos existen organometálicos de estaño que se producen de forma natural gracias a biotransformaciones. Los principales usos industriales del estaño incluyen aplicaciones de compuestos de estaño en fungicidas, desinfectantes, etc. De particular interés son los compuestos de tributilestaño por su amplio uso en la fabricación de pinturas biocidas y su gran impacto ambiental en los ecosistemas marinos.

El análisis de este elemento se lleva a cabo por **absorción atómica sin llama**, operando a una longitud de onda de empleando cámara de grafito o generación de hidruros.

53) Selenio

Elemento fisiológicamente "esencial", se encuentra difundido en la naturaleza en pequeñas cantidades, asociado a Cu y S puros o combinados, y a compuestos de B. En suelos de carácter volcánico es especialmente abundante.

Se halla disuelto en el agua, en dos estados de oxidación Se^{4+} y Se^{6+} así como dimetilselenio. Si bien las concentraciones en aguas superficiales no suelen superar los 10 $\mu\text{g/l}$, en aguas subterráneas se suelen medir concentraciones superiores a las detectadas en las primeras. Así, en aguas de pozos de terrenos seleníferos de Dakota del Sur (EEUU): hasta casi 1 mg/l es usual encontrar en ellos. Trabajos recientes han puesto de manifiesto que la dinámica de evolución en profundidad del Se en aguas de lagos y embalses viene regida tanto por factores químicos y redox, como por actividad microbiológica.

La esencialidad del Se se justifica en que forma parte de enzimas y aminoácidos esenciales, así como del "factor 3" esencial para la nutrición de los animales. Además, posee poder detoxificante frente a ciertos metales tóxicos como el cadmio, promoviendo su carencia en el organismo enfermedad de KESHAN (China) que afecta al miocardio. Por contra, dosis altas del elemento pueden

provocar efectos parecidos a los de intoxicación por As, potenciando su presencia en el agua el poder tóxico de éste.

La técnica *oficial* es la de **absorción atómica**, siendo más adecuado utilizar previamente el **generador de hidruros**. En este caso se utiliza como reductor borohidruro sódico en medio de hidróxido sódico, efectuando después la detenninación a 196.0 nm. Opcionalmente se podría aplicar una **técnica polarográfica**: tras preelectrólisis previa a -300 mV, se procede a la redisolución catódica utilizando por ejemplo, la técnica de voltametría diferencial de pulso. El potencial de "pico" del metal es de -500 mV.

54) Vanadio

Metal extendido en la naturaleza asociado a plomo, potasio, azufre y otros elementos. Su presencia en aguas no suele pasar del µg/l, salvo excepciones en aguas contaminadas por residuos petrolíferos.

Posee un papel fisiológico importante, interviniendo en la calcificación ósea y en la biosíntesis de colesterol. Parece detectarse un efecto positivo respecto a enfermedades cardiovasculares, en zonas donde se consumen aguas con pequeños contenidos de V. A concentraciones más elevadas resulta tóxico.

La determinación puede llevarse a cabo mediante **absorción atómica** sin llama (cámara de grafito) dado que la concentración del metal en aguas es mínima. La longitud de onda de trabajo es de 318.4 nm.

55) Plaguicidas y productos similares

Se trata de compuestos orgánicos o inorgánicos que se utilizan para luchar contra los parásitos de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos y del hombre y su ambiente, pudiendo clasificarse en: insecticidas, herbicidas, acaricidas, fungicidas, antibióticos y rodenticidas. Además, pueden considerarse como plaguicidas a los atrayentes, repelentes y esterilizantes de insectos.

El producto activo de un plaguicida suele tener una riqueza comprendida entre el 75% y el 98%, siendo el resto productos secundarios e impurezas de fabricación. Características típicas de cualquier plaguicida son: (a) toxicidad (que actúa también sobre los organismos superiores, pero atenuada por la mayor complejidad metabólica de estos frente a los organismos de bioquímica más simple); (b) elevada resistencia a la degradación o persistencia; (c) carácter acumulativo, lo que posibilita su toxicidad diferida potenciada a través de su ascenso en la cadena trófica. Como ejemplo, sirva el dato de que después de varios años de no utilizar habitualmente DDT en cultivos de varios países europeos y en EEUU, todavía se lo puede encontrar en suelos y aguas subterráneas de estas zonas.

Otro aspecto negativo relativo a la existencia de plaguicidas en aguas es, su acusado carácter organoléptico. Concentraciones, en muchos casos, de sólo pocos $\mu\text{g}/\text{l}$ son capaces de propiciar la aparición de olores y sabores en un agua.

Los principales plaguicidas más usados en la actualidad son insecticidas y dentro de estos los siguientes grupos:

- 1) Organoclorados: Aldrín, DDT, Dieldrín, clordano, endrín, heptacloro, HHDN, Lindano, metoxicloro, 2,4-5-T y tetradifón, como más importantes.
- 2) Organofosforados: Azinfosmetil, diazinon, fentiión, fosdrín, malatión, paratión, sintox y TEPP, especialmente.
- 3) Carbarnatos: Carbaryl, zectrán, temik, undén.

La toxicidad de un pesticida es función del tipo de compuesto y de su concentración, siendo los insecticidas organoclorados más tóxicos para los peces que los organofosforados en un factor de 100 y estos lo son más que los herbicidas en un factor de 1.000. Con respecto al hombre y mamíferos, la toxicidad de los insecticidas organofosforados es superior a la de los organoclorados, pero al ser más degradables, su potencia tóxica es menor.

Vamos a reseñar ahora algunos aspectos relacionados a los insecticidas más potencialmente tóxicos y/o normalmente encontrados en aguas, (los organoclorados) y posteriormente, se hablará acerca de los herbicidas.

a) DDT

Corresponde al diclorodifeniltricloroetano, estructura que posee varios isómeros, siendo el p,p'-DDT producto comercial mayoritario. Es muy poco soluble en agua y fue muy aplicado después de la segunda guerra mundial debido a sus buenas prestaciones en la lucha contra el paludismo, el tifus y otras enfermedades transmitidas por insectos durante el conflicto bélico. Hoy en día, debido a su persistencia y toxicidad, su uso se ha abandonado en muchos países, incluido EEUU. Los niveles de pesticida en aguas de EEUU hasta 1966 se fueron incrementando a valores próximos a $1\mu\text{g}/\text{l}$, reduciéndose en años posteriores con el abandono del uso del compuesto. En Europa, las concentraciones en ríos alemanes no sobrepasan en valor medio $1\mu\text{g}/\text{l}$ situándose en muchos caso alrededor de $0.01\mu\text{g}/\text{l}$. Igual puede decirse de España. En aguas potables se suelen hallar valores bastante inferiores a $1\mu\text{g}/\text{l}$.

El DDT actúa sobre el sistema nervioso. También se ha comprobado su efecto carcinogénico en estudios con animales de laboratorio que desarrollaban tumores de hígado.

b) Aldrín y dieldrín

Son dos pesticidas persistentes que se acumulan en las cadenas alimentarias. El primero corresponde al hexacloro-1,2,3,4,10,10- hexahidro-1,4,4a ,5,8,8a-dimetano-1,4-endo-5,8-exo naftaleno, y el segundo es el hexa-cloro 1,2,3,4, 1 0, 10,epoxi-6,7 octahidro- 1,4,4a,5,6,7,8,8a dimetano- 1,4 endo-5,8 exo naftaleno. El dieldrín deriva del aldrín por oxidación metabólica en el interior de un organismo vivo, o por oxidación química en suelo o incluso en las hojas de varios cultivos a las cuales se

aplica aldrif. Su riesgo sanitario y medioambiental ha sido muy estudiado desde 1966 así como su presencia en aguas. En este sentido, en aguas superficiales de ríos y lagos de EEUU los contenidos se incrementaban hasta 0.1 µg/l. En aguas de bebida no se sobrepasaban 0.002 µg/l de concentración. También ha sido detectado en aguas de ríos de España (Cataluña).

Ambos pesticidas actúan sobre el sistema nervioso central. Los estudios sobre mutagenicidad no han ofrecido resultados positivos. Por contra, las dos sustancias son capaces de desarrollar tumores hepáticos en animales de laboratorio.

c) Hexaclorobenceno

Utilizado como fungicida, su presencia ha sido extensamente detectada en aguas de lluvia y en ríos de EEUU, Europa y América del Sur, así como también en aguas potables con niveles de hasta 0.4 µg/l. En España, en general, se detectan concentraciones similares. En zonas fuertemente agrícolas como Andalucía, el contenido medio en HCB totales en aguas del río Guadalquivir fue de hasta 0.054 µg/l.

Puede provocar desde trastornos hepáticos, hasta erupciones en la piel y ojos. Se ha comprobado una correlación entre consumo de leche materna con altos niveles de HCB y defunciones infantiles; además, puede provocar efectos teratogénicos en animales de laboratorio. Finalmente, el HCB es un compuesto claramente cancerígeno.

d) Lindano

Es el isómero γ del hexaclorociclohexano, extremadamente soluble en agua para tratarse de un pesticida (10 mg/l) siendo también muy soluble en otros solventes orgánicos.

Se trata del pesticida más frecuentemente encontrado en el medio hídrico, dada su alta utilización. En aguas de bebida de EEUU se han encontrado niveles máximos de 4 µg/l. En general, en el medio acuático su nivel medio se cifra en alrededor de 0.1 µg/l. Datos correspondientes a Alemania lo detectan en todas las captaciones de aguas superficiales destinadas a potabilización en un rango comprendido entre 0.005 µg/l y 7 µg/l. En ríos españoles es un contaminante típico detectándose unos niveles en aguas del río Guadalquivir del orden de la decena de ng/kg.

Este pesticida se acumula fundamentalmente en el hígado y tejidos adiposos, si bien al ser hidrosoluble puede ser eliminado con cierta facilidad. También puede penetrar en el organismo a través de la piel y puede atravesar la barrera placentaria. No es demasiado tóxico pero ataca al sistema nervioso central, y puede ser causa de trastornos hepáticos. No se ha comprobado su poder teratogénico, mientras sí existe una correlación positiva entre ingestas del producto y muertes prematuras en animales de laboratorio así como desarrollo de tumores en estos.

e) Herbicidas

El segundo tipo más empleado de pesticida es el de los herbicidas. De entre estos, los más utilizados por el hombre, y que potencialmente pueden pasar a las aguas, tanto superficiales como subterráneas, mediante arrastres por lluvias, lixiviado y percolación de terrenos, lavado de las propias plantas por riegos, precipitaciones, etc. pueden encuadrarse en los siguientes grupos:

- 1) Triazinas: atrazina y simazina.
- 2) Ureas substituidas: diurón, metoxurón, isoproturón.
- 3) Derivados fenoxiacéticos: mecropop y 2,4 D.

Sin duda, las triazinas son las mayoritariamente aplicadas y dentro de este grupo, simazina y atrazina fundamentalmente. La simazina es la 2-cloro-4,6bis etil-s-triazina, y la atrazina, la 2-cloro-4 etil-6 isopropil-s-triazina. Mientras la primera es poco soluble en agua (5 mg/l), la atrazina es notablemente más soluble (70 mg/l). De cualquier forma, ambas son adsorbidas por las arcillas del suelo, lo que unido a su baja solubilidad explica su alta persistencia después de su aplicación, así como su lenta cinética de ingreso en el medio hídrico. A este respecto, y según datos recientes de los Países Bajos casi el 50% de captaciones de aguas superficiales y subterráneas presentaban contenidos en atrazina menores que 10 ng/l y el 90% contenían menos de 10 ng/l de simazina.

Idénticas conclusiones se extraen de otros estudios realizados en EEUU, donde se obtuvieron concentraciones entre <1.0 y 54 ng/l para aguas subterráneas. En nuestro país, aguas de la zona de Barcelona presentaron así mismo bajos niveles de simazina y atrazina, comprendidos entre 0.5 y 20 ng/l.

Llegado este punto conviene destacar, por su incidencia medioambiental, que la atrazina (como muchos otros pesticidas) puede degradarse por irradiación UV lo que supone el alivio en la acumulación de estos tóxicos tanto en aguas como en el medio ambiente en general.

El 2,4-D es otro herbicida de amplia utilización sobre todo en forma de dispersión aérea. Se trata de un compuesto estable en forma ácida y fácilmente metabolizado tanto en el suelo como en el agua, donde no presenta contenidos superiores a 0.1 µg/l. Es rápidamente excretado después de su ingesta por el hombre y animales. De bajo nivel toxicológico, no presenta teratogenicidad y no parece ser cancerígeno.

Finalmente, desde la óptica toxicológica humana, los herbicidas en general no son demasiado activos, pues a título de comparación, la dosis aguda oral DL50 para ratas de simazina y atrazina, es (aproximadamente) más de un orden de magnitud superior que la del DDT. De cualquier manera, parece ser que ambos compuestos son potencialmente cancerígenos.

El método oficial de análisis es el de **cromatografía de gases**. Consiste en la extracción de los pesticidas de la muestra de agua, en concreto con cloruro de metileno para el caso de pesticidas clorados (los más investigados). El extracto se cambia a hexano durante la concentración, y en esta forma se determinan las diferentes sustancias mediante CG con un detector de captura electrónica. El acoplamiento del cromatógrafo a un espectrómetro de masas es necesario para la identificación inequívoca de estos compuestos.

56) Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Amplio grupo de compuestos orgánicos caracterizados por poseer dos o más grupos bencénicos acoplados solos entre sí o junto a otros ciclos no aromáticos con los que comparten dos átomos de carbono. Compuestos típicos son naftaleno, fluoranteno y benzofluorantenos, benzopireno y benzoperileno y el indenopireno con mayor o menor grado de sustitución.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos proceden de:(a) combustión incompleta de ciertos compuestos orgánicos y (b) biosíntesis promovida por algunas bacterias, algas e incluso, plantas superiores.

Son compuestos de escasa solubilidad en agua acumulándose adsorbidos sobre sedimentos y arcillas del fondo de los cauces de agua y también del suelo. Una vez en el sedimento, los HAP pueden sufrir fotodescomposición UV siendo además degradados total o parcialmente por algunos microorganismos.

La concentración de los seis HAP de mayor presencia en aguas, fluoranteno, benzo-3,4-fluoranteno, benzo-11,12 fluoranteno, benzo-3,4pireno, benzo-1,12 perileno e indeno (1,2,3 ed) pireno, oscila entre 0.12 y 3.1 µg/l para aguas de ríos de Alemania (de alta contaminación industrial) presumiéndose valores de este orden para otras aguas superficiales con idéntico grado de polución. En aguas subterráneas y aguas potables, los niveles de HAP son inferiores a 0.05 µg/l, llegando en algún caso a 0.11 µg/l. Estudios más recientes, por contra, han cifrado el contenido en diversos tipos de HAP para aguas de ríos españoles fuertemente contaminados de Cataluña en valores cercanos a 100 µg/l, más altos que los recogidos en referencias anteriores.

Compuestos tóxicos, se ha comprobado que dosis mínimas provocan tumores de piel y también internos en animales de laboratorio: gastrointestinales y esofágicos. Respecto a su poder mutagénico, los estudios se circunscriben al benzo-3,4pireno resultando efectos mutagénicos a dosis moderadas. Para terminar, coméntese que los HAP son capaces de inducir la síntesis de enzimas responsables de su propio metabolismo, lo que supone su desaparición a medida que lo hace el tiempo de exposición del organismo a estos compuestos. Así pues, es difícil evaluar su poder cancerígeno concreto.

Para este análisis se toman como referentes los seis hidrocarburos aromáticos policíclicos más comunes, es decir: fluoranteno, benzo-3,4-fluoranteno, benzo-1,12 fluoranteno, benzo-3,4-pireno, benzo-1,12 perileno e indeno(1,2,3 ed) pireno.

Un método oficial es el de **extracción líquido-líquido** con hexano y posterior medida de la intensidad de **fluorescencia** UV del extracto, así se determina la concentración total de HAP. Otra técnica *oficial*, además, es la **cromatográfica**. En este caso se trata de extraer los HAP mediante cloruro de metileno. El extracto se

somete a un proceso de CG con detección por ionización de llama, UV o fluorescencia. También puede utilizarse la técnica acoplada GC-EM.

7. RADIATIVIDAD

57) Conteo total α y β

No se cuenta con *métodos oficiales* de análisis hasta el presente. Las medidas de este tipo global de radiactividad en aguas, requieren una esmerada y precisa preparación de patrones y de muestras para conseguir resultados fiables y reproducibles. Téngase en cuenta que por este método no se determinan radioelementos concretos sino en general.

Los métodos analíticos seguidos tratan de "medir" el número de partículas radiactivas que emite la muestra y que son capaces a su vez de generar fotones susceptibles de determinación fotoeléctrica, en unas determinadas condiciones técnicas operativas y para un determinado tiempo de emisión. Cualquier equipo comercial de conteo radiactivo suele constar de una cámara de conteo, un preamplificador, un contador de impulsos con suministro de potencial de alta tensión, un cronómetro y un registrador. Los patrones usados corresponden a radioemisores (α ó β) de contrastada respuesta.

La actividad puede corresponder a la muestra total de agua, al agua filtrada o a las materias en suspensión. En el primer caso se opera evaporando casi a sequedad la muestra, redisolviendo en ácido nítrico, evaporando de nuevo y efectuando el conteo radiactivo de una nueva microdisolución con HNO_3 . Si se trata del agua filtrada, se procede al filtrado de la muestra a través de un filtro de $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro. Finalmente, para la radiactividad de la materia en suspensión se ha de trabajar con el residuo retenido sobre el filtro anterior.

8. AGUAS RESIDUALES Y VERTIDOS. OTROS ANÁLISIS DE INTERÉS

58) Potencial redox

Esta magnitud mide la capacidad global de un agua de, por sí misma, proceder a la oxidación o reducción de sustancias. Es decir, un agua con un elevado potencial redox contendrá apreciable cantidad de oxígeno, siendo "rica" en compuestos en estado oxidado: Fe y Mn en sus estados superiores de oxidación, sulfatos, nitratos, fosfatos, y materia orgánica, en general, fuertemente mineralizada. Por contra, un agua con bajo potencial redox, será "rica" en compuestos en estado reducido, apenas contendrá oxígeno y sí sulfuros, amoníaco y materias orgánicas difícilmente mineralizables.

El potencial redox de un agua puede expresarse bien como potencial redox " E_H ", o bien por el "rH", estando ambas variables relacionadas:

$$rH = [E_H/0,032] + 2pH$$

siendo "rH" el logaritmo cambiado de signo de la presión parcial de hidrógeno en el agua, y "pH" el de ésta. Además, si se tiene en cuenta que de acuerdo al equilibrio gaseoso teórico de un agua, el producto de la presión parcial de oxígeno por el cuadrado de la presión parcial de hidrógeno es igual a 10^{-12} , se deduce que el rH variará entre 0 y 41. Valores altos de rH implican una alta oxigenación del agua y alto potencial de oxidación. Por contra, valores bajos de rH implican abundancia de hidrógeno y condiciones reductoras.

El uso del potencial redox en aguas residuales y en sus procesos de depuración es amplio. De este modo, aguas residuales urbanas recientes presentan un E_H próximo a 100 mV. Aguas de fosas sépticas y otras sometidas a putrefacciones y ambientes reductores muy acusados presentan E_H inferiores a -40 mV. Por otro lado, valores de $rH > 25$ caracterizan un medio oxidante, rH entre 15 y 25 corresponden a un medio aireado de aguas bien oxigenadas, mientras aguas situadas en la zona de transición entre medio aireado y anaerobio exhiben valores de rH entre 13 y 15 y aguas con rH inferiores a 13 corresponden a medios claramente reductores (aguas sépticas y nauseabundas).

59) Demanda bioquímica de oxígeno a los cinco días

Esta determinación es "clásica" entre las de aguas residuales y vertidos en unión de la demanda química de oxígeno que se comentará a continuación.

La DBO 5 es la cantidad de oxígeno necesario a las condiciones dadas del ensayo, es decir, incubación a 20°C en oscuridad y durante 5 días, para lograr por vía microbiana la degradación de las materias orgánicas de un agua. Se puede llevar a cabo mediante la **técnica de las diluciones**.

Para ello se preparan volúmenes conocidos de agua destilada con diluciones conocidas del agua problema y se incuban en las condiciones antes expuestas. En ocasiones debe añadirse un *inóculo* al agua para conseguir la degradación de la materia orgánica, sobre todo en aguas industriales con presencia de potenciales tóxicos para los microorganismos descomponedores. El *inóculo* puede obtenerse de efluentes residuales domésticos previamente sometidos a decantación.

Además, la *técnica oficial* recomienda el uso de un inhibidor de nitrificación (por ejemplo, 2-cloro-6-[triclora metil] piridina) a fin de evitar esta circunstancia negativa durante el tiempo de incubación requerido para el análisis.

60) Demanda química de oxígeno

El *método oficial* es el del **dicromato**, admitiendo varias modificaciones, no obstante. Se trata de proceder a la oxidación de las materias orgánicas e inorgánicas de un agua usando dicromato potásico en medio sulfúrico y en caliente, valorando por retroceso el dicromato no consumido por los materiales reductores de la muestra. La adición de catalizador de Ag^+ posibilita una mejor oxidación de aquéllos; además,

el uso de sal de Hg^{2+} mejora el rendimiento del proceso evitando en gran parte la interferencia de los haluros de la muestra.

El procedimiento habitual requiere la digestión de la muestra en medio ácido y caliente durante 2 horas. Como valorante se suele utilizar sal de MOHR estandarizada.

71) Alcalinidad

La alcalinidad se determina mediante **valoración ácido-base** (*método oficial*) con H_2SO_4 0.04N utilizando indicadores colorimétricos o potenciométricos del punto final. Se puede hablar de la alcalinidad a la fenolftaleína ("Título Alcalimétrico" o TA) con un punto de viraje a $\text{pH}=8.3$, y de alcalinidad al naranja de metilo ("Título Alcalimétrico Completo" o TAC) cuyo viraje se da a $\text{pH}= 4.3$. De las relaciones entre estas dos valoraciones se obtiene aproximadamente la cantidad de HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$ e hidróxidos presentes en una muestra de agua.