

## **Calidad del agua, contaminación y toxicidad: Algunas ideas y conceptos básicos.**

*(Este texto es también un complemento al libro "Andanzas y Desventuras de un ecólogo en los juzgados del Reyno" del profesor Narcís Prat, publicado por Editorial Milenio).*

### **¿Qué es la calidad del agua?**

Calidad del agua es un concepto relativo que depende del uso que va a tener el agua. Dependiendo de si el agua se va a usar para beber, irrigar campos, transportar mercancías, favorecer la vida de los peces o mantener el ecosistema con todas sus características funcionales, el sistema de evaluación de la calidad será diferente, con parámetros de medida diferente.

De forma general la calidad ha sido definida considerando tres aspectos:

1. Las concentraciones, especies y tipos de sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en el agua.
2. La composición y estado de la biota acuática.
3. Los cambios temporales y espaciales que se producen debidos a los factores intrínsecos y externos al sistema acuático de estudio.

Esta definición solo tiene sentido cuando queremos evaluar la calidad ecosistémica del medio, lo que significa que el objetivo será realizar una medida que nos permita saber si un determinado uso del agua permitirá a la vez mantener la estructura y la funcionalidad del ecosistema al cual vamos a extraer agua o verter aguas con un cierto grado de contaminación.

### **Calidad de agua y contaminación**

La definición de que es la contaminación es variable en función del objetivo de quien la va a estudiar, del uso del agua o del legislador, dos definiciones generales podrían ser.

- 1- Estrés ambiental provocado por la presencia de condiciones (una sequía por ejemplo) o sustancias (sales, tóxicos) que perjudican el funcionamiento de los ecosistemas.
- 2- Vertido de sustancias o energía al medio ambiente por parte del hombre en cantidades que perjudiquen su salud o destruyan los recursos.

Esta segunda es la que mejor se aplica al caso que nos ocupa que son los vertidos de las empresas a los ríos que producen el estrés ambiental a los ecosistemas al que se

refiere la primera definición. Observemos que el estrés ambiental puede ser debido en algunos casos a factores naturales (una inundación, una sequía) aunque este caso habitualmente no se considera dentro del concepto de contaminación.

Las fuentes de contaminación se pueden clasificar en cuatro grupos:

- Fuentes atmosféricas, que pueden provenir de focos muy lejanos.
- Vertidos puntuales, como los colectores urbanos o industriales.
- Fuentes difusas (agricultura, navegación, puertos, dragados).
- Mixtas, a la vez difusas y puntuales (vertederos urbanos e industriales, escorrentía urbana).

La mayoría de casos que se juzgaron en los años que trata este libro, eran de fuentes puntuales industriales, aunque también hubo alguna causa por fuentes difusas.

### **Tipos principales de contaminación que afectan las comunidades de organismos.**

De forma simple se podrían agrupar en cuatro tipos. Los parámetros principales y las fuentes de este tipo de contaminación se indican en la tabla 1. El orden de los capítulos de este libro está basado en esta clasificación.

Los cambios físicos (o condiciones de contorno), son aquellos que destruyen el hábitat de muchas especies (como la presencia importante de sólidos en suspensión) o tienen un efecto importante de forma directa o indirecta en la fisiología del organismo (como la temperatura o el pH). Estos cambios físicos producen efectos generales sobre toda la comunidad y dan idea del ambiente global en el que viven los organismos (capítulos 2, 3 y 4).

Los materiales orgánicos, muy abundantes en los vertidos urbanos, producen una disminución del contenido de oxígeno en el agua, aumentan el amonio (que es un tóxico importante) y potencian los efectos de otros tóxicos. El oxígeno disuelto es un factor clave y a concentraciones menores de 5 ppm hay muchos animales que desaparecen del agua. El parámetro que suele ser más representativo (además del oxígeno disuelto) de las condiciones de un efluente por lo que respecta a su contenido en materiales oxidables es la D.B.O. (Demanda Bioquímica de Oxígeno), muy usada en los estudios y normativas de contaminación. Un agua natural no debería tener una D.B.O. mayor de 10 ppm. Otro parámetro clave es la D.Q.O. (Demanda química de oxígeno). Ambos parámetros se definen y usan como argumento principal de los capítulos 5 y 6, aunque aparecen en muchos otros capítulos.

La eutrofización, que supone un incremento de los nutrientes presentes en el agua y por ello puede provocar un crecimiento algal excesivo. La eutrofización puede dar lugar a cambios importantes en la composición de las comunidades de los diferentes ecosistemas y a la vez a una degradación de la calidad del agua para los usos humanos por la presencia en ella de diferentes compuestos (manganeso, amonio...) que pueden ser tóxicos.

Los tóxicos son todos aquellos materiales que pueden producir un efecto ambiental importante en una o más especies animales o vegetales que originen su muerte o su incapacidad para reproducirse o competir con otras especies. Los metales (capítulos 4, 12 y 13 de este libro, pesticidas, herbicidas, o compuestos orgánicos persistentes (capítulos 15 y 16), entre otros, entran en esta definición. Para cualquier tóxico hay que distinguir entre lo que sería la toxicidad aguda (muerte del organismo) con respecto a la toxicidad subaguda o crónica, es decir que el animal no se muere pero queda afectada su reproducción, el crecimiento o la supervivencia de los huevos (ver detalles un poco más adelante y también en los capítulos 17 y 18 del libro).

### **Respuesta de los organismos a la contaminación.**

El tipo de contaminación ejerce un efecto diferente sobre los organismos según sea la respuesta de estos. Hay tres tipos de respuesta, el óptimo, el rendimiento máximo y la tolerancia.

Óptimos: La respuesta de los organismos se da a valores intermedios del contaminante, de forma que ni valores demasiado bajos ni altos son favorables para el organismo. La respuesta es la típica campana de Gauss con un valor de máximos en la respuesta del organismo (Figura 1a). El pH o el oxígeno serían parámetros que responderían de esta manera.

Rendimiento máximo: La respuesta de los organismos es que la adición de la sustancia provoca un incremento de la respuesta del organismo (por ejemplo más fósforo más producción), hasta un punto en que se satura pues aunque el organismo tenga mucho de una cosa (fósforo) ya no puede crecer más porque le falta otra por ejemplo nitrógeno). Los nutrientes (fósforo i nitrógeno) responden típicamente de esta manera (Figura 1b).

Tolerancia: Aquí lo que importa es la cantidad máxima de una sustancia en el medio a partir de la cual el rendimiento del organismo disminuye, en algunos casos el límite es abrupto y pequeños cambios producen efectos importantes que pueden llegar a la muerte de los organismos (Figura 1 c).

## **Contaminación y depuración.**

En primer lugar hay que distinguir entre potabilizadoras y depuradoras. Las primeras preparan el agua para el consumo humano, las segundas limpian el agua para verterla en el medio. Lógicamente las potabilizadoras deben obtener un agua de mucha mayor calidad que las depuradoras. Las depuradoras están diseñadas para que la contaminación residual que quede pueda ser digerida por los medios receptores, esencialmente los ríos. Se trata de limpiar las aguas de modo que aunque quede algo de contaminación, de manera que la dilución en el medio haga el resto y el impacto sobre este sea mínimo. Típicamente los efluentes depurados tienen una concentración unas 5 veces la que correspondería al río limpio (Tabla 2).

El pH de entrada de un efluente en una depuradora tiene que estar cerca de la neutralidad (7) aunque valores entre 6 y 9 no suelen producir impactos en el cultivo biológico de una depuradora, siempre dependiendo de los caudales entrantes y del volumen del tanque donde se realice la depuración.

Por lo que hace a las sales si el agua tiene gran cantidad de sales tampoco funcionará bien la depuradora biológica, de manera que es conveniente que la salinidad esté por debajo del 1-2% lo que corresponde a conductividades de unos 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Muchas depuradoras tienen concentraciones de sales mayores (mas conductividad) lo que puede hacer la depuración menos efectiva.

Los sólidos en suspensión si están regulados por normativa Europea y su concentración en las aguas de salida de una depuradora no deben superar los 30 mg/l Por ello todas las depuradoras tienen tanques de decantación donde las aguas provenientes del tanque de oxigenación permanecen un tiempo (idealmente 24 horas) para que todas las partículas sedimenten. Véase que en los sistemas naturales la concentración de sólidos (en momentos en que no hay riadas) no debería ser superior a los 5 mg/l (Tabla 2).

El parámetro más importante para el diseño de las depuradoras es la DBO, la Demanda Bioquímica de Oxígeno, es decir el oxígeno que se necesita por parte de los organismos, para degradar la materia orgánica. Si el agua va al río sin depurar, la elevada DBO hace que los microorganismos del río degraden la materia orgánica, consuman el oxígeno del agua y esta se quede sin oxígeno con lo cual la mayoría de organismos perecen por falta de oxígeno. Por ello las depuradoras lo que deben hacer es disminuir la DBO hasta valores que puedan diluirse fácilmente por las aguas del medio, que deberían llevar caudales superiores en 5 veces como mínimo a los que la depuradora vierte. Véase en la tabla 2 que un depuradora urbana típica recibe aguas domésticas con una DBO de 200 mg/l, el proceso de depuración reduce la DBO en más del 95% hasta llegar al valor límite fijado por la ley

de 25 mg/l que es 5 veces mayor al de un río natural. Una depuradora físico-química es muy ineficiente y no reduce mucho la DBO comparada con una depuradora biológica que funcione bien (Tabla 2).

La DQO siempre es mayor que la DBO ya que incluye el oxígeno que van a consumir sustancias químicas presentes en las aguas residuales y que no son biodegradables y por ello no pueden ser utilizadas por los organismos. En un efluente urbano típico la DQO es 2,5 veces la DBO, si el efluente es industrial esta ratio aumenta. En un río limpio la DQO debería ser inferior a 30 mg/l.

El fósforo es el principal responsable de la eutrofización, como se puede ver las concentraciones en los lagos y ríos sin influencia humana el valor es siempre muy bajo (0,02 mg/l usualmente, hasta 0,1 en algunos ríos). Como puede verse en la tabla 2 una depuradora biológica con tratamiento secundario baja la cantidad de fósforo pero relativamente menos de lo que se reduce la DBO respecto a lo que es el agua limpia. O sea que las buenas depuradoras vierten el agua con un riesgo grave de eutrofización ya que su concentración es elevada. Si queremos quitar más fósforo hay que implementar un sistema terciario de depuración, que normalmente duplica el coste de la misma.

Finalmente en la tabla 2 tenemos el amonio, que como vemos disminuye muy poco en el tratamiento físico-químico y más en el biológico, pero todavía es elevado y puede producir riesgos importantes de muerte o daños irreversibles a diferentes organismos, especialmente a los peces. Como el amonio (cuando se transforma en amoníaco) puede llegar a ser muy tóxico para los peces, esto nos da pie a hablar del concepto de Toxicidad y de cómo lo hemos utilizado este supuesto como un riesgo grave para la salud de los ecosistemas en los juicios de delito ecológico (ver capítulo 7).

## **Toxicidad**

Un compuesto es tóxico cuando produce efectos biológicos importantes en los organismos de forma que altera completamente en funcionamiento de los ecosistemas.

Los efectos de un tóxico pueden ser:

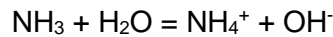
Letales: Implica la muerte de los organismos afectados.

Subletales: No matan a los organismos pero si impiden que algunas de sus funciones vitales se realicen como la reproducción.

De comportamiento: No inducen la muerte de tejidos pero si sutiles cambios en las condiciones del medio que hacen que los organismos cambien su comportamiento y por ello puedan provocar cambios importantes en los ecosistemas.

Un compuesto puede ser o no tóxico también en función de las características del medio. El caso más relevante es el del amonio cuya toxicidad depende del pH.

El amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), se encuentra en equilibrio en el agua con el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) de acuerdo con la reacción siguiente:



La forma dominante está definida por el pH, de manera que a pH elevado domina el amoníaco, a pH bajo el amonio. El amoníaco es muy tóxico (especialmente para los peces) el amonio no.

El criterio para la protección de peces es que el agua no debería tener el amoníaco por encima de 0,02 ppm (1 ppm = 1 mg/l).

- A pH 9 y 20°C, la presencia de 0,07 ppm de amonio, supone que al mismo tiempo hay 0,02 ppm de amoníaco, el agua ya es tóxica para muchos peces.

- En cambio a pH 7 y la misma temperatura, se necesitan 3,5 ppm de amonio para que existan en el agua al mismo tiempo 0,02 ppm de amoníaco.

Como a lo largo del día en un río pueden darse estos cambios de pH, por la mañana con el pH bajo los peces no se mueren con 2 ppm de amonio, por la tarde en el mismo lugar los peces se mueren si el pH ha subido a 9.

El amonio fue uno de los parámetros más usados para mostrar la toxicidad de los efluentes de muchas depuradoras o de industrias sin depurar, pues los valores de vertido eran muchas veces de decenas o centenas de ppm (ver capítulo 7).

¿Como se estandariza la toxicidad? (explicado también en el capítulo 16)

Para saber que valores de un parámetro son tóxicos o no se hacen diferentes experimentos, usando organismos. El más conocido es el test de la *Daphnia*.

En este test se tienen varias *Daphnia* (vulgarmente conocidas como pulgas de agua) en frascos y a cada uno de ellos se añade una cierta cantidad del toxico o del efluente problema. En algunos frascos se mueren todas las pulgas de agua, en otros la mitad en otros la cuarta parte... De forma estandarizada se calcula la CL50 (Concentración letal 50) o sea la concentración a la que se mueren la mitad de las *Daphnia*.

Pero no podemos aceptar esta concentración como un límite legal para los ecosistemas. Imaginemos que definiéramos la calidad del aire de una ciudad por la concentración a la que se muere la mitad de la gente. No lo aceptaríamos, ¡claro!

Para las concentraciones subletales, se usa el mismo test, pero ahora en lugar de parar el experimento cuando se mueren la mitad de las *Daphnia*, lo que se hace es observar el

momento en que las *Daphnia* dejan de moverse, pero sin estar muertas (lo que se sabe pues al diluir la muestra las *Daphnia* vuelven a moverse). Esto es lo que se llama la Concentración Efectiva 50 (EC50), la concentración a la cual la mitad de los organismos sufren un efecto por parte del efluente o contaminante que les impide moverse. Tampoco nosotros aceptaríamos que la concentración de contaminantes en una ciudad fuera tal que la mitad de la población tuviera que quedarse en casa quieta hasta que la disminución de la contaminación les permita moverse.

Por lo tanto hay que encontrar una concentración de n contaminante que no tenga ningún efecto sobre los organismos, lo que se llama el NOEC (Por la siglas en inglés de Non Observable Effect Concentration), una concentración que de forma típica es entre 100 y 1000 veces menor que la CL50. De manera que cuando en los juicios por delito ecológico se preguntaba si había riesgo de afección grave al sistema, la respuesta era siempre en relativo, según el compuesto se calculaba la dilución necesaria para hacer que el riesgo de esta contaminación fuera nula.

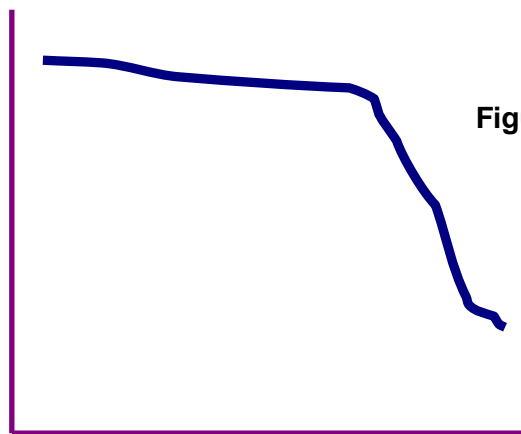
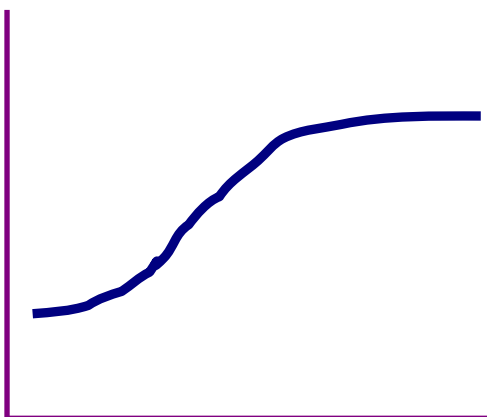
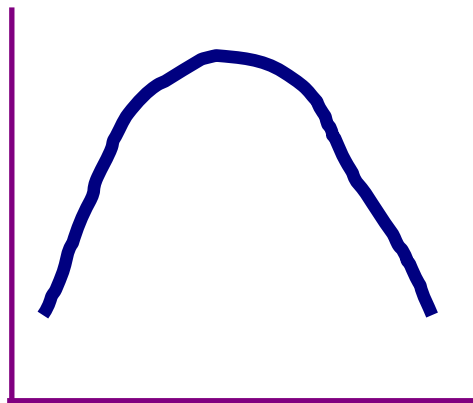
En la tabla 3 hemos resumido los diferentes valores de diferentes parámetros según la legislación ambiental que regía en el momento de los hechos (principios de los años noventa), los valores conocidos de toxicidad agua (o con peces o con el test de la *Daphnia*), los valores que se proponen en los diferentes reglamentos como estándares, los valores del NOEC según los holandeses y los valores máximos de cada uno de estos parámetros medidos en los ríos investigados por la fiscalía en los que yo intervine. La tabla 3 es muy clara y nos habla de la enorme distancia entre lo que se vertía, los objetivos ambientales definidos por la legislación y la realidad de los datos ecotoxicológicos. En la tabla 3 se puede inferir la necesidad de dilución de cada vertido (comparando el máximo con el NOEC) y por lo tanto la gravedad del mismo.

**Tabla 1.** Tipos de contaminación, principales parámetros, valores óptimos para la vida, fuentes de los contaminantes y notas sobre la depuración de las aguas (elaboración propia).

Parámetro	Valores óptimos para la vida	Efectos en los ecosistemas acuáticos	Fuentes	Depuración
<b>1. Condiciones generales</b>				
<b>Temperatura</b>	< 30 °C	- Incremento tasa metabólica - Potenciación tóxicos	- Deforestación - Refrigeración - Embalses	- Afecta a la depuración - Si es muy alta crea problemas
<b>pH</b>	6 - 8	- Acidificación	- Lluvia ácida - Minas - Industria	- pH muy bajo o muy alto impide depuración
<b>Sólidos en suspensión</b>	< 50 mg/l	- Poca penetración luz - Mecánicos - Colmatación	- Deforestación - Minas - Obras públicas - Graveras - Agricultura industrial	Floculación Sedimentación
<b>Sales (en agua dulce)</b>	< 1 ‰	- Presión osmótica interna	- Minas de sal - Descalcificadores	- Muy complicada y cara - Membranas ósmosis inversa
<b>2. Materia orgánica</b>				
<b>O2</b>	> 5 mg/l	- Baja oxígeno	- Hojas árboles	- Proceso secundario (digestión + floculación)
<b>DBO</b>	< 5 mg/l	- Incremento DBO - Tensoactivos	- Urbanas - Industriales (alimentación)	
<b>DQO</b>	< 30 mg/l	- Potenciación tóxicos - Eutrofización	- Purines	



Parámetro	Valores óptimos para la vida	Efectos en los ecosistemas acuáticos	Fuentes	Depuración
<b>3. Nutrientes</b>				
<b>P - Fósforo</b>	< 0,02 mg/l	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eutrofización</li> <li>- Crecimiento excesivo algas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Urbanas</li> <li>- Industriales</li> <li>- Detergentes</li> <li>- Purines</li> <li>- Fuentes difusas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proceso terciario (precipitación con sales de hierro, filtros verdes)</li> </ul>
<b>N - Nitrogeno</b>	< 10 mg/l			
<b>4. Tóxicos</b>				
<b>Metales</b>	valores variables pero en general pocos o inferiores a $\mu\text{g/l}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Letales</li> <li>- Subletales</li> <li>- Bioacumulación</li> <li>- Eliminar competencia</li> <li>- Eliminar depredadores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Industriales</li> <li>- Recubrimientos pasivos, pinturas</li> <li>- Control de plagas</li> <li>- Fuentes difusas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Primario. Los metales solubles no son retenidos</li> </ul>
<b>Pesticidas</b>				
<b>Microcontaminantes orgánicos</b>				
<b>Disolventes</b>				



**Concentración sustancia**

**Figura 1.** Respuesta típica de los organismos a los diferentes tipos de contaminantes (explicación en tabla 1).

**Tabla 2.** Valores habituales de entrada y salida de los efluentes de las depuradoras, y valores propios de un río no contaminado (elaboración propia a partir de diversas fuentes).

Parámetro	Efluente Doméstico	Efluente mixto	Depuradora biológica	Depuradora físico-química	Río limpio
DBO	200	325	25	150	<b>5</b>
DQO	500	750	100	300	<b>30</b>
Amonio	25	50	5	40	<b>0,5</b>
Fosfato	10	10	2	2	<b>0,1</b>
Sólidos en suspensión	250	360	20	40	<b>5</b>

**Tabla 3.** Tabla usada en los juicios con los valores límites para diferentes parámetros según el Reglamento de las Aguas Potables vigente en los años noventa del siglo pasado y el de los peces. Se indica también los valores de toxicidad aguda para alguno de los parámetros, los valores que se solían usar como estándar en los estudios ambientales, y a la hora de fijar objetivos y prioridades (en Holanda), y los valores del NOEC según la norma holandesa de aquel tiempo. Sólo están indicados los valores que se usaron en los peritajes, por esto la tabla está incompleta. Hay que advertir que esta tabla está obsoleta, hoy en día existen listados mucho más completos y los valores han sido modificados en muchos casos a la baja.

- ✓ RAP = Reglamento de Aguas potables (valores de entrada al sistema). A1 y A3 significa que para los valores de A1 se necesitan sistemas de potabilización más sencillos que para los valores de A3 que para potabilizar el agua necesitarán sistemas más complejos (por ejemplo en Barcelona regia la tabla A3).
- ✓ Peces = Valores normativos para aguas con peces.
- ✓ Toxicidad aguda = Valores a los que se mueren el 50% de los organismos sometidos a un test de toxicidad. Valores pequeños corresponden habitualmente al test de la *Daphnia*, mientras que valores más altos son de organismos más tolerantes a la contaminación.
- ✓ Stand Holanda: Valores estándar de la legislación holandesa de aquellos tiempos. Cuando hay volares mínimos o máximos corresponden a diferentes tipos de ecosistemas acuáticos o diferentes organismos utilizados para fijar estos valores.
- ✓ NOEC = Non Observable Effect Concentration. La concentración a la que se considera que el valor del parámetro no significa ningún riesgo para los organismos (no se tiene en cuenta el posible efecto sinérgico o antagonístico de los diferentes compuestos). Estos son los valores que debería tener un río sin contaminación por parte del hombre.
- ✓ Max: Valores máximos medidos en los análisis realizados para los juicios.
- ✓ ppm (mg/l) = Partes por millón o miligramos por litro.
- ✓ ppb (ug/l) = Partes por billón o microgramos por litro.
- ✓ HAP'S, HAM's, HHV, son diferentes tipos de hidrocarburos (Policíclicos, Monocíclicos, Volátiles). Muchos de ellos utilizados como disolventes (Tolueno, Xileno, Tricloroetileno, Benceno, Diclorotolueno...etc).
- ✓ OC = Organoclorados; OF = Organofosforados.

Parámetro	Unidad	RAP A1	RAP A3	Peces	Toxic. aguda	Stand Holanda	NOEC	Max
pH				6 a 9	<5 o >9	6-8		13,68
S.S	mg/l			25	50-200			56220
Conductividad	µS/cm	1000	1000					275300
DBO	ppm (mg/l)	<3	<7	<6				22115
DQO	ppm (mg/l)		30					82400
Oxígeno	ppm (mg/l)	6,5-8,5	5,5-9	4-6		5		
Amonio	ppm (mg/l)	0,05	4	0,025-4		0,28-2	0,02	87665
Detergentes	ppb (µg/l)						100	237000
<b>METALES PESADOS</b>								
Cd	ppb (µg/l)				1-1400	1,2-12	0,13	
Hg	ppb (µg/l)	1	1		10-400	0.05	0,03	268
Cu	ppb (µg/l)	50	1000	40	30-1000	1-10	3,1	800
Ni	ppb (µg/l)				4500	18-500	9,3	135
Pb	ppb (µg/l)	50	50		30-4800	4-250	25	
Zn	ppb (µg/l)	3000	5000	100-300	400-1700	10-250	28	2750
Cr	ppb (µg/l)	50	50		3-13300	5-200	24	238
As	ppb (µg/l)	50	100	2000		50-150	16	75
<b>OTROS CONTAMINANTES</b>								
Fenol	ppb (µg/l)	1	100			4,5-45		745
Cianuros	ppb (µg/l)	50	50			28-220		
HAP's	ppb (µg/l)	0,2	0,2	1		1	0,1	
HAM's	ppb (µg/l)					0,1	10	
HHV	ppb (µg/l)					5	0,5	
Clorbenzenos	ppb (µg/l)					0,03	0,1-2	
PCB's	ppb (µg/l)	0,1				0,007	0,005	
Pesticidas OC	ppb (µg/l)	0,1				0,01	0,01-1	
Pesticidas OF	ppb (µg/l)	0,1				0,5	0,002-1	
Fenol-Cl	ppb (µg/l)					0,05	0,08-10	

Parámetro	Unidad	RAP A1	RAP A3	Peces	Toxic. aguda	Stand Holanda	NOEC	Max
Croanilinas	ppb (µg/l)					1	22,5	
Orgatonin	ppb (µg/l)						0,008	
Carbamatos	ppb (µg/l)	0,1					0,02-0,6	
Triazinas	ppb (µg/l)						0,07-4	