

NIVELES DE HIERRO Y MANGANESO EN AGUAS DEL RIO TAJO A SU PASO POR LA PROVINCIA DE CACERES

Míguez Santiyán, M.P.; Soler Rodríguez, F.; Bernabé Durán, G.; Sánchez-Fuentes, J. (*); y Pedrera Zamorano, J.D.

Cátedra de Farmacología y Toxicología, Departamento de Medicina y Sanidad Animal, Facultad de Veterinaria, Cáceres. (*) Servicio Municipal de Aguas. Plasencia (Cáceres).

INTRODUCCION

El hierro y manganeso están, dentro de los contaminantes minerales, en el grupo de los elementos que afectan especialmente a las propiedades organolépticas del agua. Además, el manganeso en el agua no suele presentarse aislado, sino en coexistencia con el hierro (1, 2).

El contenido de hierro y manganeso en aguas naturales, si bien no presenta problemas de toxicidad para la salud del consumidor, sí que afecta notablemente a las características organolépticas del agua (sabor metálico, olor desagradable y coloración), produce precipitados que favorecen la corrosión y obstrucción de las tuberías, mancha la ropa y contribuye a la proliferación de bacterias específicas. Por tanto, la presencia de estos metales en el agua dificulta en gran manera su utilización para usos domésticos (1, 2, 3).

Además, para la vida acuática, la presencia de precipitados de hidróxido de hierro puede ser grave, ya que pueden depositarse sobre las branquias de los peces y producir un taponamiento de las mismas (3). De hecho, se reconoce que esta contaminación de los cursos de agua es una de las principales causas de muerte de peces en Estados Unidos (4).

Los cursos de agua naturales se usan también como fuentes de abastecimiento para el consumo público. El hierro y manganeso están incluidos como componentes no deseables en el agua de consumo, según la actual Reglamentación Técnico-Sanitaria española (5), señalando como valor orientador de calidad 0,05 mg/l. para el hierro y 0,02 mg/l. para el manganeso, y como límite máximo tolerable 0,20 mg/l. y 0,05 mg/l. para hierro y manganeso respectivamente, con el fin de paliar los inconvenientes

domésticos que pueden presentar las aguas que contengan estos metales.

Por todo ello, conocer el estado de calidad o contaminación de las aguas de un cauce natural es de capital importancia cuando las mismas han de destinarse a irrigación de terrenos o, sobre todo, a abastecimiento de poblaciones.

El objeto de este trabajo es conocer los niveles de hierro y manganeso en el río Tajo a su paso por la provincia de Cáceres, que es la principal fuente de abastecimiento de aguas para sus poblaciones y regadíos, estimando su significado ecotoxicológico, y compararlos con los datos señalados por otros autores y con los de otros cauces acuáticos.

MATERIAL Y METODOS

En la Figura 1 se muestra el tramo de río estudiado comprendido entre la entrada y salida de la provincia de Cáceres. Se establecieron 8 puntos de muestreo, elegidos entre zonas de curso libre de agua (puntos 1, 3, 4, 5 y 7) y zonas embalsadas (puntos 2, 6 y 8). Se realizó un único muestreo en la segunda quincena del mes de octubre, muestreando las 8 estaciones en 4 días consecutivos. De cada punto se realizaron 8 tomas de agua: 4 correspondientes a aguas superficiales y 4 a aguas a media altura (1,5 m. de profundidad). Para la toma de muestras se utilizaron frascos de polietileno con tapón roscado y esterilizados, con una capacidad de 250 ml. Su análisis se realizó antes de las 24 h., manteniéndose mientras tanto en refrigeración a 4°C.

Las muestras de agua se tomaron lejos de la orilla, evitando remansos. La toma de muestras a media altura se realizó sumergiendo el frasco en

posición invertida y dándole la vuelta en sentido contrario a la corriente del río.

La valoración de hierro y manganeso se llevó a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA), previa extracción a partir del residuo seco, con una mezcla de HCl/N₂O₃H.

Los materiales de vidrio se han lavado previamente con ácido nítrico al 10% y 25%. Los reactivos utilizados han sido agua ultrapura, ácido nítrico ultrapuro al 0,2% y ácido clorhídrico al 1%. Las soluciones patrones de hierro y manganeso para construir la recta de calibración se han preparado en ácido nítrico al 0,2%.

La lectura se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Ther-

una mayor variabilidad en los datos obtenidos en la determinación del manganeso que en la del hierro. Esto es similar a lo descrito por Campbell y Lind (6) que estudiaron, entre otros, los niveles de manganeso y de hierro (Fe⁺⁺ y Fe⁺⁺⁺) en aguas de lagos mineros, encontrando que las concentraciones de estos elementos son mayores a media altura y en la profundidad que en la zona superficial. Esto podría ser consecuencia de la unión de estos metales a la materia orgánica, que, de forma lógica, por gravedad su distribución en los medios acuáticos sería mayor cuanto mayor es la profundidad.

Con respecto al hierro, el punto que mostró un nivel superior de este metal fue el correspondiente al Embalse de

Lámpara	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Corriente (mA)
Hierro	248,3	0,3	8
Manganeso	279,5	0,5	5

mo Jarrell-Ash equipado con corrección de fondo de Smith-Hiefpfell y lámparas de cátodo hueco para hierro y manganeso. Los parámetros instrumentales de trabajo fueron los siguientes:

La sensibilidad fue de 0,04 mg/l. para el hierro y 0,02 mg/l. para el manganeso. Los límites de detección fueron de 0,005 y 0,003 mg/l., respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla I muestra los niveles de hierro y manganeso obtenidos en la superficie y a media altura en los 8 puntos de muestreo del río Tajo (fig. 1) a su paso por la provincia de Cáceres.

En principio, se puede observar que los niveles, tanto de hierro como de manganeso, son superiores a media altura que en la superficie. Así, para el hierro, el valor medio en la superficie de todos los puntos muestreados fue de 0,022 mg/l. (0,01-0,05 mg/l) y a media altura de 0,034 mg/l. (0,01-0,06 mg/l.), y para el manganeso fue de 0,046 mg/l. (0,00-0,10 mg/l.) en la superficie y de 0,064 mg/l. (0,00-0,20 mg/l.) a media altura, observándose

Alcántara, tanto en la superficie (0,028 mg/l.) como a media altura (0,050 mg/l.). El nivel más bajo de hierro se localizó en el punto correspondiente al Puente del Cardenal en Monfragüe (0,016 mg/l. en superficie y 0,018 mg/l. a media altura).

Con respecto al manganeso, el punto con el nivel mayor tanto en superficie (0,065 mg/l.) como a media altura (0,100 mg/l.) fue el correspondiente al término de Villar del Pedroso, a la entrada del Tajo en la provincia de Cáceres. Sin embargo, el nivel inferior de manganeso en superficie se detectó en el Embalse de Valdecañas (0,031 mg/l.) y el menor a media altura en el Puente de Almaraz (0,035 mg/l.).

Estas fluctuaciones entre valores máximos y mínimos no son indicativas de un mayor o menor aporte de estos metales a la zona, ya que entran dentro de los valores normales referidos por otros autores para aguas superficiales continentales. De hecho, Albaiges et al. (7) en zonas interiores del Parque Nacional de Doñana, en un estudio sobre contaminación por hierro, observan que la mayoría de las concentraciones estuvieron entre 0-0,50 mg/l., con un máximo de 1,25

mg/l., sin embargo, en la zona de entrada al parque, que recoge efluvios de una zona de minas, las concentraciones de hierro variaban desde 0 mg/l. hasta casi 600 mg/l.

Si tenemos en cuenta los datos publicados por la Dirección General de Obras Hidráulicas durante octubre de 1986-septiembre de 1987 (8) referentes a las características de calidad del agua para toda la cuenca del Tajo y extraemos los valores de hierro y manganeso correspondientes al mes de octubre de 1986, nos encontramos con que los valores de hierro (0,00-0,70 mg/l.) son, en general, ligeramente superiores a los encontrados por nosotros en octubre de 1988; los niveles de manganeso (0,00-0,47 mg/l.) son, en líneas generales algo inferiores a los detectados por nosotros, salvo en algunos puntos localizados fundamentalmente en la provincia de Madrid, lo que probablemente se deba a la mayor industrialización existente en esa zona.

Tarazona y Muñoz (9) realizaron estudios de contaminación en el río Tajo, en un muestreo único en 1982 en 12 estaciones situadas a lo largo de toda la cuenca del Tajo y en dos de sus afluentes (ríos Alberche y Jarama), no detectando la presencia de hierro ni de manganeso en ninguno de los puntos muestreados, medidos mediante EAA, si bien no especifican sus límites de detección.

Por lo que respecta a otros cauces españoles, Muñoz et al. (10) encontraron unos niveles de hierro de 0,05 mg/l. en el agua del Río Duratón (Segovia) y de 0,17 mg/l. en vertidos de aguas procedentes de una gravera al mismo río. En aguas del río Huerva (Zaragoza), afluente del Ebro, los niveles medios de hierro variaron entre 0,16-0,44 mg/l. en un estudio de 14 meses de duración en 8 puntos de muestreo distribuidos a todo lo largo de la cuenca de este río (11), valores superiores a los encontrados por nosotros, como cabría esperar, debido a que el río Huerva recoge aguas de zonas más industrializadas que la zona del río Tajo en Cáceres.

Finalmente, si comparamos nuestros valores de hierro y manganeso con los encontrados por otros autores en aguas de ríos de Estados Unidos (12), Reino Unido (13), Alemania (13) y Francia (14), observamos que los valores de hierro, en casi todos los casos,

están por encima de lo detectado en nuestro estudio, estando los valores de manganeso aproximadamente en el medio de los descritos por estos autores.

De todo lo expuesto, se deduce que los niveles de hierro y manganeso que encontramos a lo largo del tramo del río Tajo estudiado, no representan un peligro real de contaminación que pueda afectar a la vida acuática, ni a la utilización de las mismas como fuente de abastecimiento de aguas para poblaciones y regadíos. De hecho, en ningún momento los valores referidos en este estudio han superado los límites máximos tolerables adoptados por la Reglamentación Técnico-sanitaria Española (5) ni los valores guía establecidos por la O.M.S. (3) referidos a las aguas potables de consumo público.

RESUMEN

Se ha realizado un estudio de valoración del contenido de hierro y manganeso en ocho puntos de muestreo situados a lo largo del río Tajo, a su paso por la provincia de Cáceres, incluyendo zonas de curso libre y zonas embalsadas. El muestreo se realizó sobre aguas superficiales y a media altura (1,5 m.), determinando su contenido en hierro y manganeso por espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados obtenidos muestran que los niveles de ambos elementos son superiores a media altura que en superficie. Los mayores valores de manganeso se localizan fundamentalmente en los puntos de muestreo situados a la entrada y salida de la provincia de Cáceres; el hierro, sin embargo, muestra valores más uniformes a lo largo de todos los puntos muestreados. En ambos casos, los valores obtenidos se encuentran dentro de los límites admisibles, no representando, por tanto, problemas de contaminación ambiental en el tramo del río Tajo estudiado.

SUMMARY

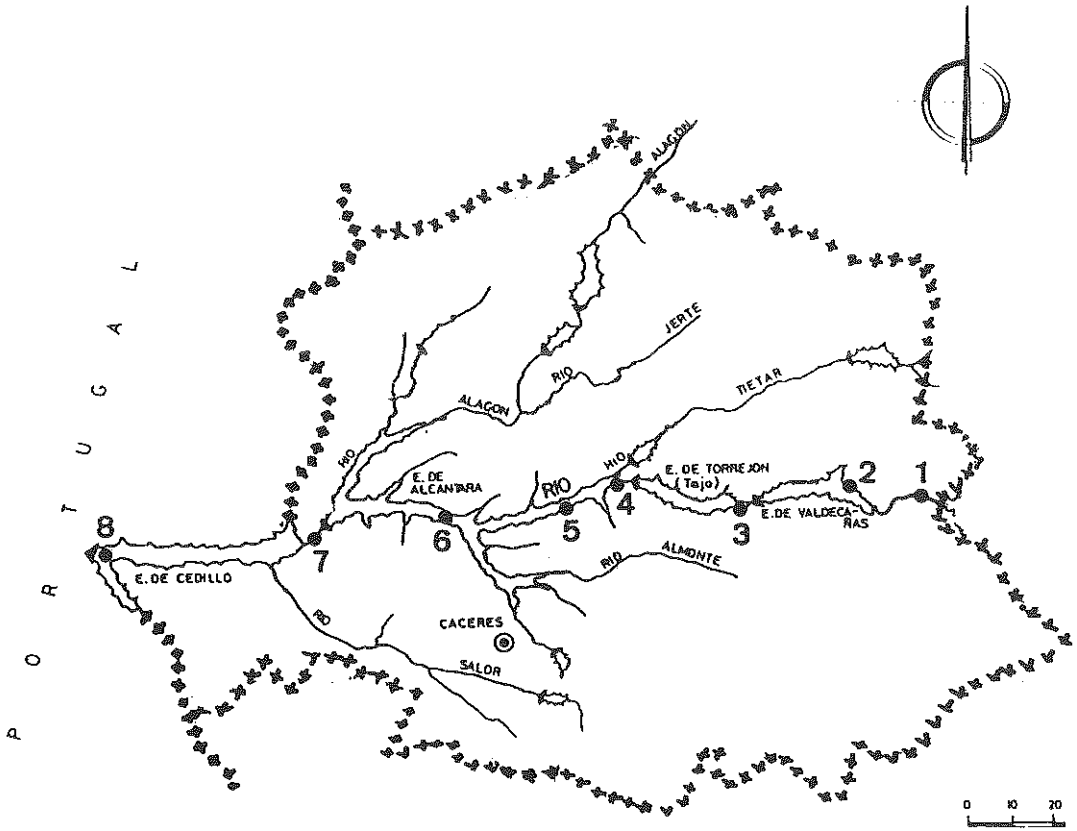
We report an assessment of iron and manganese content in waters at eight sampling sites along the Tajo river when it crosses the Cáceres province in Spain. These sites include zones of

free water course and damming-up zones. The sampling was carried out in surface and 1,5 m. in depth waters. Iron and manganese concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry. The levels of iron as well as those of manganese were higher at 1,5 m. in depth than in surface waters. The highest values of manganese were mainly found at the entrance and at the exit of the Tajo river in Cáceres. Nevertheless, iron levels were more homogeneous along the sampling sites. In both cases the values obtained were within the permissible limits. Therefore, there is no severe risk of contamination by these metals in the Tajo river when it crosses the province of Cáceres.

BIBLIOGRAFIA

- (1) DEGREMONT (1979): Manual Técnico del agua. 4ª ed. Degrémont, Bilbao.
- (2) ESTRADA, P. (1986): Manual de control analítico de la potabilidad de las aguas de consumo humano. Díaz de Santos, S.A., Madrid.
- (3) RODIER, J. (1984): L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 7ª ed. Dunod, Paris.
- (4) DUFFUS, J.H. (1983): Toxicología ambiental. Ed. Omega, Barcelona.
- (5) REGLAMENTACION TÉCNICO SANITARIA PARA EL ABASTECIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD DE LAS AGUAS POTABLES DE CONSUMO PÚBLICO (1990). Real Decreto 1138/1990 de 14 de septiembre (BOE 20-9-90)
- (6) CAMPBELL, R.S. y LIND, O.T. (1969). *J. Water Pollut. Control Fed.* 41 (11): 1943.
- (7) ALBAIGES, J.; ALGABA, J.; ARAMBARRI, P.; CABRERA, F.; BALUJA, G.; HERNANDEZ, L.M. y CASTROVIEJO, J. (1987): Budget of organic and inorganic pollutants in the Doñana National Park (Spain). *Sci. Total Environ.* 63:13-28.
- (8) MOPU (1988). Análisis de la calidad de las aguas: año 1986-1987. Madrid.
- (9) TARAZONA, J.V. y MUÑOZ, M.J. (1988): Calidad del agua en la cuenca del río Tajo: otoño 1982-1984. II.- Valoración ecotoxicológica. *Invest. Agr. Prod. Veg.* 3(2): 197-209.
- (10) MUÑOZ, M.J.; TARAZONA, J.V.; ORTIZ, J.A.; CARBONELL, G.; RUEDA, A.; CARBAYO, M.; NUÑEZ, M.O.; NUÑEZ, P. y CAMARGO, J.A. (1987): Estudio toxicológico del proceso de mortalidad ocurrido en la piscifactoría del río Duratón, de Vivar de Fuentidueña (Segovia). I.- Antecedentes y resultados analíticos. *Cuad. Marisq. Publ. Téc.*, 8:167-173.
- (11) GASPAS, P.; GRACIA, M. y MORALES, R.M. (1989). Aspectos ecotoxicológicos del río Huerva. II: zooplancton. *Med. Vet.* 6(9): 495-501.
- (12) DURFOR, C.N. y BECKER, U.S. (1962). Geological Survey, Water Supply Paper, U.S. Department of the Interior.
- (13) O.M.S. (1981). Environmental Health Criteria 17. Manganese. Geneva.
- (14) CRC (1973): Handbook of environmental control. Vol. III: Water supply and treatment. CRC Press, Cleveland.

Figura 1: Cuenca del río Tajo en la provincia de Cáceres. Distribución de los puntos de muestreo.



- 1.- Villar del Pedroso
- 2.- Embalse de Valdecañas (Bohonal).
- 3.- Puente de Almaraz
- 4.- Monfragüe (puente del Cardenal)
- 5.- Serradilla
- 6.- Embalse de Alcántara (Cañaverál)
- 7.- Alcántara
- 8.- Embalse de Cedillo

Tabla I: Niveles de hierro y manganeso en superficie y a media altura en los diferentes puntos de muestreo situados en el río Tajo.

PUNTO DE MUESTREO	HIERRO		MANGANESO	
	Superficie	M. altura	Superficie	M. altura
1	0,026 (0,01 - 0,05)	0,038 (0,02 - 0,06)	0,065 (0,00 - 0,10)	0,100 (0,10)
2	0,020 (0,01 - 0,03)	0,035 (0,032 - 0,05)	0,031 (0,01 - 0,05)	0,060 (0,02 - 0,10)
3	0,023 (0,02 - 0,03)	0,048 (0,03 - 0,06)	0,034 (0,02 - 0,05)	0,035 (0,00 - 0,10)
4	0,016 (0,01 - 0,02)	0,018 (0,01 - 0,02)	0,050 (0,00 - 0,10)	0,055 (0,00 - 0,20)
5	0,015 (0,01 - 0,02)	0,025 (0,02 - 0,03)	0,050 (0,00 - 0,10)	0,050 (0,00 - 0,10)
6	0,028 (0,02 - 0,04)	0,050 (0,03 - 0,06)	0,043 (0,01 - 0,10)	0,023 (0,00 - 0,05)
7	0,016 (0,01 - 0,02)	0,030 (0,03)	0,040 (0,00 - 0,10)	0,113 (0,05 - 0,20)
8	0,021 (0,01 - 0,03)	0,029 (0,01 - 0,06)	0,053 (0,00 - 0,10)	0,080 (0,00 - 0,20)
TOTAL	0,022 (0,01 - 0,05)	0,034 (0,01 - 0,06)	0,046 (0,00 - 0,10)	0,064 (0,00 - 0,20)

Los valores se expresan en mg/l y vienen dados como la medida y el rango de oscilación.