

Resumen

El Decreto 508/2007 sobre información de sustancias generadas en actividades industriales que superen valores de emisión al medio ambiente (aire, agua y suelo) deriva de la Directiva de Prevención y Control integrado de la Contaminación Ambiental (IPPC). En este artículo se revisa el control analítico de los principales contaminantes (orgánicos e inorgánicos) que deben ser investigadas en aguas de las EDAR de más de 100.000 habitantes, lo cual supondrá para sus responsables un notable esfuerzo técnico y económico. La implantación de técnicas instrumentales de ICP, de cromatografía de gases y de líquidos será cada vez más determinante. Finalmente, se aportan datos del agua depurada de una ciudad media con un 15% de aguas residuales industriales, en relación al cumplimiento del Reglamento E-PRTR.

Palabras clave:

EDAR, agua residual, ICP, cromatografía de gases, HPLC, cromatografía iónica.

Abstract

Quality control in treated wastewater: practical application of the E-PRTR normative

Publication of the RD 508/2007 about substances generated in industrial activities at Spain implies that is necessary to inform of these substances if certain threshold values are overpassed. In this way, this paper is focused on the analytical control of organic and inorganic substances present in treated wastewater. This survey must be more intensive, according is imposed in the RD 508/2007, in the treated wastewater emanating from WWT facilities of more than 100.000 inhabitants of treatment capacity. For this purpose, the application of instrumental techniques as gas chromatography, HPLC and ICP must be essential. Finally, we comment in paper few dates about pollutants investigated in the treated wastewater of Córdoba (15% of industrial wastewater over total wastewater) of those established in the E-PRTR normative.

Keywords:

WWTP, ICP, wastewater, gas chromatography, HPLC, ionic chromatography.

Control de calidad de aguas depuradas: aplicación del Reglamento E-PRTR

Por: **Rafael Marín Galvín**, jefe de Control de Calidad de Emacsa

Empresa Municipal de Aguas de Córdoba, S.A. (Emacsa)

C/ De los Plateros, 1

14006 Córdoba

E-mail: rmargal@emacsa.es

Web: www.emacsa.es

1. Introducción

La publicación del RD 508/2007 de 20 de abril, del Ministerio de Medio Ambiente, en el BOE número 96 de 21 de abril de este año, recoge el correspondiente Reglamento CE 166/2006 del Parlamento Europeo sobre suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y las Autorizaciones Ambientales Integradas. Se trata de una consecuencia más de la Directiva y subsiguiente normativa nacional sobre Prevención y Control Integrados de la Contaminación Ambiental (Directiva IPPC).

Tras esto, que en principio puede resultar farragoso, se plantea una situación no por esperable menos exigente para las grandes empresas de aguas de nuestro país, especialmente para aquellas que gestionan bien el ciclo integral del agua urbana completo, bien la parte del mismo dedicada a las aguas negras, es decir, al saneamiento y depuración de las mismas, y su ítem final que sería el vertido de estas aguas ya depuradas a cauce público.

Y hablamos de las grandes empresas de aguas de nuestro país habida cuenta de que en el documento referido se incluyen como actividades industriales aunque no sujetas a Autorización Ambiental Integrada, sí como actividades que deben cumplir los requisitos de información recogidos en el RD antes referido a nuestras EDAR (instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, indica textualmente el RD) con capacidad de 100.000 habitantes equivalentes o superiores.

Esta situación comportará indudablemente un esfuerzo suplementario a todos los dedicados a este tema, tanto por los controles adicionales que han de arbitrarse, como por las estrategias de muestreo que se habrán de aplicar, como, y lo que puede ser más importante (desgraciadamente) por el aspecto económico de sobrecarga de costes que la realización de estos controles analíticos por parte de los gestores de la depuración de aguas domésticas tendrán inexcusablemente que soportar. En este sentido cabe comen-

tar que, si bien la Directiva Marco sobre Aguas establece la recuperación de costes del ciclo integral del agua para los gestores del mismo, poco o nada se ha hecho en realidad sobre el particular.

Como final a esta introducción, debe reseñarse como se abundará más adelante, que el RD es lo suficientemente difuso e inconcreto (pese a su brevedad) para que los obligados al cumplimiento del mismo no sepan en realidad a falta de instrucciones complementarias qué se les pide, cómo se les pide y los plazos que tienen para cumplir la norma.

2. RD 508/2007: algunas generalidades

El objeto de la norma es determinar de qué forma se transfiere la información sobre emisiones y transferencia de contaminantes al medio en aquellas actividades sujetas a Autorizaciones Ambientales (actividades recogidas en el Capítulo I del Anexo I del RD) o en otras actividades que, no sujetas a las anteriores, sí tienen que informar sobre sus emisiones de contaminantes, caso de las EDAR con capacidad para más de 100.000 habitantes (Capítulo II del Anexo I).

Se establecen períodos anuales para informar sobre lo anterior, y se consideran emisiones a la atmósfera, agua y suelo. Respecto al cálculo de las transferencias de contaminantes, ésta puede ser directa o vía estimación, tampoco sin indicar qué tipo de estimación debe ser aplicada.

Se marcan asimismo valores umbral de contaminantes, que cuando sean superados en el período anual considerado deberán ser informados a la Comisión Europea por parte del Ministerio de Medio Ambiente (Anexo II).

Por otro lado, dado que el RD no indica nada al respecto de cómo serán las tomas de muestras, tipos de muestreos, etc., se está a la espera de que se genere nueva normativa complementaria al respecto.

Dicho esto, se establece que las comunidades autónomas debe-

rán remitir al Ministerio de Medio Ambiente la información solicitada antes del 30 de junio del siguiente período anual al que estén referidos los datos, es decir, que los datos de 2007 deben ser remitidos como fecha tope el 30 de junio de 2008.

3. Controles analíticos en aguas depuradas

Como se indicó más arriba, el Anexo II del RD 508/2007 recoge hasta 216 sustancias o grupos de sustancias para las que se marcan valores umbral para su información pública de emisiones a la atmósfera, agua o aire. Las unidades umbral son las de kg/año.

La determinación de estas sustancias o grupos de sustancias implica para los responsables del control de las mismas, bien desde los laboratorios de las propias empresas gestoras de EDAR de más de 100.000 habitantes, bien a través de subcontratas de laboratorios por parte de aquéllas, un muy notable esfuerzo tanto de adaptación analítica como económica.

Vamos a pasar revista ahora a las principales técnicas aplicables a esta extensa gama de compuestos a determinar en nuestras aguas depuradas como forma de ir aproximándonos a la situación a que debemos atenarnos. En este sentido, la **Tabla 1** recoge todas las sustancias con valor umbral definido de emisión al agua (kg/año) y con obligación de su información pública por los cauces establecidos en el RD 508/2007.

3.1. Nitrógeno, fósforo y DQO

En relación al nitrógeno, que en la norma se indica como nitrógeno total, existe cierta disparidad de criterios cuando se habla de aquél. En ocasiones parece identificarse al nitrógeno Kjeldahl como total, si bien el primero sólo sería una parte (mayoritaria en aguas residuales urbanas, bien es cierto) del segundo.

En este sentido, la metodología aplicada para la determinación del N-Kjeldahl, permite la transforma-

ción en amoníaco de compuestos de origen biológico (proteínas, aminoácidos) pero no la de compuestos nitrogenados de origen industrial (oximas, hidrazina, semicarbazona, etc.). De esta forma, y previa digestión ácida, todos estos compuestos se transforman en sulfato amónico, que después de ser destilado en medio alcalino, rinde amoníaco, que es convenientemente fijado y determinado bien vía espectrofotométrica o bien mediante valoración ácido-base con ácido sulfúrico.

Por su parte, lo que corresponde al N-total sería en realidad la suma del N-Kjeldahl, del nitrógeno de NO_2^- y del de NO_3^- . Para la determinación de nitritos se puede emplear con buenas prestaciones el método de Zambelli, en el que el ácido sulfanílico en medio clorhídrico, en presencia de ión amonio y de fenol, forma con los NO_2^- un complejo coloreado amarillo cuya intensidad es proporcional a la concentración en nitrito. Dado que se trata de aguas depuradas, el principal inconveniente de esta metodología que puede ser la turbidez y el color del agua, en principio y con las correcciones adecuadas, pueden salvarse satisfactoriamente.

Con respecto a la determinación de nitratos, pueden ser cuantificados eficazmente mediante electrodos selectivos (específico y de referencia) a unas condiciones fijadas de fuerza iónica y de pH. Aquí, la suciedad que puede acumularse en las membranas de los electrodos implicaría extremar la limpieza de los mismos para obtener medidas fiables y repetitivas. Además, se pueden determinar nitratos con buenas prestaciones mediante la técnica de la cromatografía iónica, la cual permite la determinación conjunta de varios iones, empleando detección por conductividad y supresión química, sin necesidad de complicados tratamientos previos de las muestras, salvo filtración, en caso de presentar materia orgánica o sólidos en suspensión. En este caso, el equipo estará equipado con una

Tabla 1

Sustancia	Valor umbral	Sustancia	Valor umbral
Nitrógeno total	50.000	Tetracloroetileno	10
Fósforo total	5.000	Triclorometano	10
Arsénico y compuestos	5	Toxafeno	1
Cadmio y compuestos	5	Cloruro de vinilo	10
Cromo y compuestos	50	Antraceno	1
Cobre y compuestos	50	Benceno	200
Mercurio y compuestos	1	Bromodifenilésteres	1
Niquel y compuestos	20	Nonilfenal y etoxilatos	1
Plomo y compuestos	20	Etilbenceno	200
Zinc y compuestos	100	Óxido de etileno	10
Alaclor	1	Isoproturón	1
Aldrín	1	Naftaleno	10
Atrazina	1	Compuestos orgánicos de Sn	50
Clordano	1	DEHP	1
Clordecona	1	Fenoles (totales)	20
Clorfenvinfós	1	HAPs	5
Cloroalcanos, C10-C13	1	Tolueno	200
Clorpirifós	1	Compuestos de tributilestaño	1
DDT	1	Compuestos de trifenilestaño	1
1,2-dicloroetano	10	DQO	50.000
Diclorometano	10	Trifluralina	1
Dieldrín	1	Xilenos	200
Endosulfán	1	Cloruros	2.000.000
Diurón	1	Amianto	1
Endrín	1	Cianuros	50
Orgánicos Halogenados	1.000	Fluoruros	2.000
Heptacloro	1	Flúor y compuestos inorgánicos	5.000
Hexaclorobenceno	1	Octilfenoles y derivados	1
Hexaclorobutadieno	1	Fluoranteno	1
Hexaclorociclohexano	1	Isodrina	1
Lindano	1	Hexabromobifenilo	0,1
Mirex	1	Benzo (g,h,i)perileno	1
Dioxinas-furanos	0,0001	PCBs	0,1
Pentaclorobenceno	1	Simazina	1
Pentaclorofenol	1		

Nota: Valores umbral en kg/año.

Tabla 1. Lista de sustancias emitidas al agua (sólo sustancias con valores umbral establecidos).

columna especial para la separación de aniones, un módulo para la supresión química de la conductividad

del eluyente y un detector de conductividad sensible a los aniones citados en el anterior apartado. Se

recomiendan usar cartuchos de polímero C₁₈ para la eliminación de materia orgánica. La misma técnica permite la determinación simultánea entre otros, de cloruros, fluoruros, fosfatos y nitritos en aguas residuales (Figura 1).

Para el caso del fósforo, existe una técnica colorimétrica de buenas prestaciones, cuyo principio es que en medio ácido y en presencia de molibdato amónico, los compuestos de fósforo en forma de ortofosfatos forman un complejo, que sometido a reducción después con ácido ascórbico, genera una coloración azul susceptible de determinación espectrofotométrica.

Como fase previa hay que convertir todos los compuestos de P presentes en la matriz a ortofosfatos mediante digestión con sulfúrico concentrado y persulfato amónico, llevada a cabo vía ebullición en placa calefactora o similar, a fin de reducción de su volumen, para finalizar con el ajuste de pH a la neutralidad, primero con la alcalinización con NaOH y después con la acidificación con sulfúrico N.

Finalmente, la técnica sin duda más ventajosa para determinación de todos los compuestos de fósforo presentes es la de la ICP, inducción acoplada de plasma cuya única desventaja es la alta inversión en el equipo instrumental necesario.

Para acabar este apartado, vamos a referirnos a una determinación estrella en aguas residuales como es la de la demanda química de oxígeno (DQO). De sobra conocido el fundamento de la metodología analítica, comentar que se opera procediendo a la digestión de la muestra con disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico, y añadiendo dicromato potásico, cuyo exceso no consumido por la materia orgánica del agua es valorado por retroceso con sal de Möhr (sulfato ferroso-amónico). Esta técnica ha sufrido indudables mejoras en los últimos tiempos de forma que existen ya digestores en el mercado para optimizar todo el proceso, que también se hace más

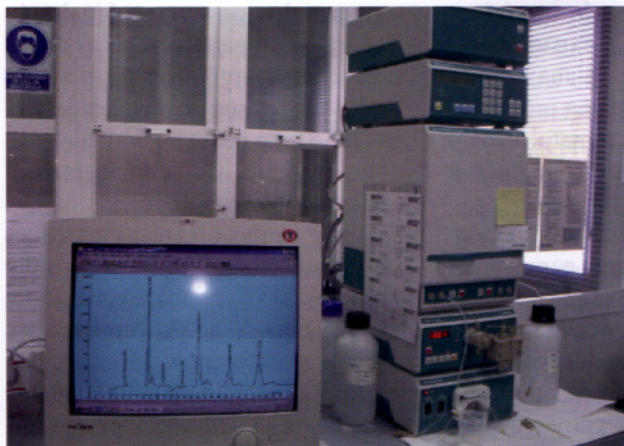


Figura 1. Cromatógrafo iónico (laboratorios de Emacsa).



Figura 2. Equipo de ICP (laboratorios de Emacsa).

ágil sustituyendo la valoración por retroceso con sal de Möhr, por la lectura fotométrica del exceso de dicromato presente en el medio tras la digestión.

3.2. Metales

Las determinaciones de todos los metales requeridos por la norma, cuantificándolos como metales totales, y lógicamente no procediendo a la especiación de cada uno, es un problema analítico resuelto eficazmente con la aplicación de la técnica de la ICP, ya comentada más arriba. Realizando una aproximación más a fondo en esta técnica, puede indicarse que la técnica de emisión atómica se basa en el hecho de que cuando se suministra una determinada cantidad de energía a un átomo cualquiera en su estado fundamental, esta energía es absorbida por el átomo, incrementando el radio de giro de sus electrones de la capa externa, llevando al átomo a un nuevo estado denominado excitado. En este estado, el átomo emite un espectro de radiación que permite diferenciar cualitativamente el elemento en cuestión.

La intensidad de emisión de cada elemento, a su longitud de onda característica, es mayor cuanto mayor sea su concentración, entre determinados niveles donde se cumple la ley de Beer-Lambert (como en cualquier metodología espectrofotométrica). Este hecho

permite comparar las intensidades de emisión, a una longitud de onda determinada, de elementos de concentración conocida con otras concentraciones totalmente desconocidas y, estudiando la relación entre ambas, poder realizar también su análisis cuantitativo.

El sistema espectrofotométrico de emisión de plasma para medida de metales en aguas utiliza como sistema de obtención de átomos en estado excitado un poderoso sistema de aporte de energía, llamado plasma (gas ionizado en cantidad suficiente como para conducir la energía eléctrica) de radiofrecuencia acoplado inductivamente (ICP). Cuando dentro de un plasma se introduce una muestra, éste le suministra una cantidad de energía suficiente como para llevar a un gran número de sus átomos al estado excitado, emitiendo radiaciones que podrán separarse mediante un sistema monocromador, como es habitual en espectrometría de emisión. Posteriormente los detectores se encargan de correlacionar la intensidad de esta radiación frente a patrones de metales de concentración conocida. Con esta técnica se puede realizar un barrido de varias decenas de metales (en general, elementos químicos) en poco tiempo y con fiabilidad, precisión y selectividad altas (Figura 2).

Otra técnica viable y que durante mucho tiempo ha estado operativa, y aún lo sigue estando en muchos

laboratorios de aguas, es la conocida como absorción atómica, directa o con cámara de grafito, cuyo fundamento es el opuesto a la anterior: aquí se mide el resto de radiación electromagnética no capturada por un átomo concreto que se irradia. Tiene como inconvenientes con respecto a la anterior la imposibilidad de efectuar medidas a la vez de varios elementos, aunque el empleo de lámparas multielementales podría hacer viable esta medida para cuatro o cinco metales, pero no para las decenas que se pueden llevar a cabo con la mismo procedimiento operativo de la ICP. Además, la sensibilidad y límites de cuantificación de la absorción atómica suelen ser más desfavorables que los de la ICP. Por el contrario, los equipos suelen ser más baratos.

Podemos fijarnos ahora en el caso concreto del mercurio, cuya determinación más eficiente se realiza mediante la técnica del vapor frío. En el espectrómetro de vapor frío el mercurio es capaz de reducirse a su estado elemental por la acción de un reductor fuerte, tal como el cloruro estannoso (Sn^{4+}) en medio ácido. La muestra acidificada se introduce como Hg^{2+} disuelto en HCl mediante una bomba peristáltica. Por un canal paralelo de la bomba se introduce un agente reductor (cloruro estannoso en HCl). Los vapores de muestra y reactivo se mezclan y entran en el tubo reactor. El Hg^{2+}

en solución se reduce (por el Sn^{4+}) a Hg^0 mientras la mezcla se dirige al separador de gas-líquido (GLS). La emulsión de $\text{Hg}^0/\text{SnCl}_2$ fluye sobre el poste central refrigerado del GLS, mientras simultáneamente entra un gas portador (argón) que arrastra el vapor de Hg^0 fuera del GLS, hacia la sección de secado y óptica del analizador.

El gas portador primero pasa por la célula de referencia para facilitar la medida del poder de la radiación incidente (P^0) a una determinada λ . A continuación pasa a través del GLS para separar el vapor de Hg^0 de la muestra reducida. El gas portador y el vapor de Hg^0 salen del GLS y entran en un tubo secante donde se elimina el vapor de agua. Finalmente la mezcla de gases $\text{Hg}^0/\text{argón}$ seca entra en la célula de muestra para la medida de la radiación transmitida a la λ de trabajo. El proceso de AAS (espectrometría de absorción atómica, ya descrito más arriba) del vapor frío dentro de la célula de muestra empieza con una lámpara de alta frecuencia de vapor de mercurio, estabilizada térmicamente, y regulada ópticamente, que produce el espectro de emisión del Hg. La luz emitida se colima y se proyecta en dos rayos aislados paralelos, uno a través de la célula de referencia y otro a través de la célula de muestra (Figura 3).

3.3. Fluoruros, cloruros y cianuros

Respecto al fluoruro, la medida de la actividad iónica del fluoruro en condiciones experimentales bien definidas de concentración de iones, de pH y de complejación permite determinar la concentración de este elemento en el agua. No obstante, los problemas derivados del ensuciamiento de las membranas de los electros empleados puede restringir su empleo. En cualquier caso, las prestaciones del método siguen siendo aceptables.

Por otro lado, el método clásico de determinación de cloruros en aguas con relativamente poco color

y turbidez se basa en la precipitación de los aniones Cl^- existentes en el medio por adición de una disolución de nitrato de plata en presencia de un indicador de cromato potásico. Este método podría emplearse en aguas depuradas, si bien sería recomendable proceder a la dilución de la matriz de origen para evitar interferencias.

Dicho lo anterior, puede indicarse que la medida conjunta de fluoruros y cloruros, además de otros elementos (como ya se comentó más arriba) mediante cromatografía iónica suele rendir buenos resultados, aparte de la rapidez y escasa manipulación inherentes a esta técnica. Como inconveniente, ha de citarse la prontitud en el ensuciamiento de las columnas cromatográficas que aconseja alguna filtración previa de las muestras.

Con relación a los cianuros, si éstos se encuentran como compuestos libres (no bajo forma de complejos) podrían determinarse mediante reacción con la cloramina T, la cual los transforma en cloruro de cianógeno el cual reacciona con piridina para formar anhídrido glutacónico. Este último, con ayuda del ácido barbitúrico proporciona coloración susceptible de medida mediante una espectrofotometría en la zona visible. También, podría aplicarse la ionometría (electrodo selectivo) a la determinación de cianuros libres en aguas depuradas.

Caso de desear cuantificar los cianuros totales de la muestra, habría que proceder a la destilación previa de la muestra en presencia de cloruro de cobre y ácido sulfúrico. El HCN generado de esta forma se arrastraría posteriormente mediante una corriente de gas inerte y fijado en una disolución de NaOH. Finalmente, se aplicaría cualquiera de los métodos (colorimétrico o ionométrico) comentados anteriormente.

3.4. Compuestos orgánicos diversos

El tema, sin duda más complicado a la hora de caracterizar un agua

en general, y un agua residual (aún depurada) en particular, es el de los compuestos orgánicos, la mayoría de los cuales son sustancias de síntesis. Se trata de un número elevadísimo que cada año se va incrementando notablemente.

Las materias orgánicas que puede contener un agua son muy numerosas y variadas habiéndose aislado más de 1.000 compuestos orgánicos diferentes en un agua mediante técnicas de alto poder de separación. En nuestro país, estudios recientes demuestran la identificación de más de 200 compuestos diferentes en aguas de distintos orígenes. Entre estos compuestos cabe citar halogenados, hidrocarburos aromáticos, aminas y amidas, derivados fenólicos, alcoholes, plastificantes, etc.

El origen de los orgánicos de un agua puede ser natural y artificial (antropogénico). En el primer apartado se incluyen los compuestos desecho de actividades vitales de organismos acuáticos y no acuáticos (productores de olores y sabores en un agua). Además, han de citarse las sustancias o compuestos húmicos, que provienen de la descomposición de restos vegetales en medios hídricos (o de la polimerización de compuestos más simples).

Respecto a las sustancias antropogénicas (las mayoritarias lógicamente, en aguas residuales depuradas) pueden subdividirse entre materias puramente biológicas resultantes del metabolismo humano (o excretas orgánicas) y sustancias orgánicas de síntesis mucho más contaminantes: plaguicidas, insecticidas, fungicidas, residuos de industrias (químicas, farmacéuticas, petroquímicas, metalúrgicas, etc.). Menciónense, asimismo, los productos resultantes en mayor o menor medida del tratamiento y depuración de un agua (por ejemplo, trihalometanos).

Dicho esto a modo de introducción a este apartado, vamos a intentar aproximarnos al tema de la determinación de los compuestos

orgánicos que deben investigarse en aguas depuradas para el cumplimiento del RD 508/2007 si bien desde una óptica no exhaustiva. En este sentido, la ya antes referida **Tabla 1** nos informa acerca de que la mayoría de los compuestos a controlar en aguas residuales depuradas son compuestos orgánicos de síntesis.

Las metodologías actualmente empleadas para determinación de los diferentes compuestos orgánicos que pueden encontrarse en un agua se basan fundamentalmente en las técnicas de la cromatografía de gases (CG, **Figura 4**) y la cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC, **Figura 5**). Se pueden definir las técnicas cromatográficas como aquellos métodos de separación de compuestos basados en diferencias de velocidad de los componentes de una mezcla más o menos compleja cuando emigran a través de un medio estacionario, bajo la influencia de una fase móvil.

Las separaciones cromatográficas se realizan en columnas rellenas de un sólido poroso (medio estacionario) que retiene los compuestos existentes en la matriz. Posteriormente, se aplica un medio gaseoso o líquido (CG o HPLC, respectivamente) que atraviesa la columna cromatográfica, y que en función de la afinidad de cada compuesto por aquél va separando secuencialmente los compuestos de interés,

caracterizándolos por diferentes tiempos de elución. Una vez separados los compuestos, estos pasan al sistema de detección que los caracteriza previa aplicación de las disoluciones de estándares conocidos específicos para calibrar y ajustar para método analítico concreto.

En términos prácticos, el análisis específico de cada compuesto orgánico suele optimizarse por una de las dos técnicas anteriores, con diferentes métodos de extracción y con distintas posibilidades de detección de compuestos. En este sentido y sin entrar en más detalles que excederían de lo pretendido en este artículo, los principales métodos de extracción empleados actualmente son los de fase sólida (siendo la microextracción en fase sólida, con fibra, muy empleada hoy en día), extracción líquido-líquido, purge and trap y head-space. Para los métodos de detección se cuentan con los de conductividad, fluorescencia molecular, ultravioleta y espectrometría de masas, siendo este último sin duda el que suele en general ofrecer las mejores prestaciones en precisión y sensibilidad.

4. Aplicación práctica

De lo comentado hasta ahora se deduce que las grandes empresas gestoras de aguas de nuestro país están obligadas a realizar un importante esfuerzo técnico y económico,

así como a contar con profesionales cualificados en el tema del análisis de aguas. Como ejemplo concreto de lo anterior, la **Tabla 2** presenta algunos datos de compuestos recogidos en el RD 508/2007 e investigados en las aguas depuradas en la EDAR de La Golondrina de la ciudad de Córdoba (Emacsa) a lo largo de este año 2007.

Como información complementaria debe indicarse que la determinación de la DQO se ha llevado a cabo mediante placa digestora comercial y la medida es directa vía fotométrica, con medida a 585 nm de longitud de onda.

También procedimiento fotométrico es el que se ha seguido para la medida de los cianuros, en este caso, cianuros libres, no cianuros totales de las muestras de agua depurada. La longitud de onda de medida usada son 578 nm.

Por otro lado, cloruros y fosfatos (tras digestión con persulfato amónico los segundos) se han determinado aplicando una técnica de cromatografía iónica que investiga además, fluoruros, nitritos, bromuros, nitratos, sulfatos y bromatos.

Además, arsénico y cadmio han sido investigados mediante la técnica de la ICP. Finalmente, con respecto a los orgánicos cuyos datos se aportan, todos han sido cuantificados mediante cromatografía de gases, excepto benzo(g,h,i)perileno y diurón, que lo han sido mediante HPLC.

Para trasladar los datos de concentraciones analíticas a valores de carga contaminante, como se observa en la referida **Tabla 2**, se ha considerado un caudal de agua depurada vertida a cauce público de 29.431.045 m³ al año. De este modo, los parámetros que superarían los valores umbral establecidos en la norma serían DQO y cloruros, mientras que de los orgánicos investigados ninguno superaría el umbral establecido, quedándose sus concentraciones muy por debajo de los límites de cuantificación de las técnicas aplicadas.



Figura 3. Espectrofotómetro de vapor frío (laboratorios de Emacsa).



Figura 4. Cromatógrafo de gases (laboratorios de Emacsa).



Figura 5. HPLC (laboratorios de Emacsa).

Tabla 2

Sustancia	Valor umbral (kg/año)	Concentración (mg/l)	Carga real (kg/año)
Fósforo total	50.000	0,34	10.007
DQO	50.000	110	3.337.415
Cloruros	2.000.000	121	3.561.156
Cianuros	50	<0,002	<59
Arsénico	5	<0,001	<29
Cadmio	5	<0,001	<29
Heptacloro	1	0,000002	0,06
Aldrín	1	<0,000001	<0,03
Atrazina	1	<0,000001	<0,03
Diurón	1	<0,000001	<0,03
Benzo(g,h,i)perileno	1	0,000002	0,06

Tabla 2. Algunos compuestos investigados en el agua depurada de Córdoba.

A destacar el caso de cianuros, arsénico y cadmio, en los que las técnicas empleadas tenían límites de cuantificación que sólo permitían concluir que como máximo, los kg/año emitidos estarían en un valor que superaría los valores umbral, pero pudiendo estar apreciablemente por debajo. Esta cuestión se extenderá, sin duda, a la determinación de varias sustancias de las consideradas en el RD y puede plantear dudas razonables a la hora de tener que notificar o no los parámetros en cuestión.

5. Conclusiones

La aplicación del RD 508/2007 sobre emisión de contaminantes procedentes de aguas depuradas en EDAR de más de 100.000 habitantes de capacidad a nuestras

aguas, implicará la realización de notables esfuerzos técnicos y económicos a muchas empresas de aguas del país.

Si bien se pueden aplicar técnicas convencionales, se dispone de un amplio abanico de técnicas instrumentales para agilizar el análisis de parámetros rutinarios en aguas depuradas, como pueden ser DQO (digestión automatizada de muestras), o cloruros, fluoruros, nitratos, por ejemplo (cromatografía iónica).

Las técnicas analíticas más usuales aplicadas para determinación de micro-contaminantes metálicos en aguas depuradas son las de ICP (emisión atómica de plasma) y vapor frío (mercurio).

Las técnicas analíticas más usuales aplicadas para determinación de

microcontaminantes orgánicos en aguas depuradas son las de cromatografía de gases y cromatografía de líquidos de alta presión.

Tomando como ejemplo el caso de Córdoba, nuestras aguas residuales depuradas pueden presentar en varios de los parámetros recogidos en el RD 50/2007 valores claramente inferiores a los valores umbral establecidos.

6. Bibliografía

- [1] AWWA (2005). Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. Washington.
- [2] Rodier, J. (1998). Análisis de Aguas. Ed. Omega, Barcelona.
- [3] Marín Galvín, R. (1995). Análisis de aguas y ensayos de tratamiento. Principios y Aplicaciones. Ed. GPESA, Barcelona.
- [4] Marín Galvín, R.. (2003). Físico-química y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas. Ed. Díaz de Santos, Madrid.
- [5] Emacsa (2001-2005). Memorias anuales. Página web de Emacsa: www.emacsa.es.
- [6] Metcalf; Hedí Inco. (2003). Wastewater Engineering. Treatment and reuse, 4th ed. Ed. McGraw Hill. New York.
- [7] RD 508/2007 de 20-4-2007 del Ministerio de Medio Ambiente, BOE 96 de 21-4-2007, sobre suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR.