

EVOLUCIÓN DE LA CALIDAD DEL SEDIMENTO EN EL ESTUARIO DEL RÍO PALMONES

Miriam. Ruiz Nieto / Dep. Ecología y Geología, Fac. de Ciencias, Universidad de Málaga.

Antonio Avilés Benítez / Dep. Ecología y Geología, Fac. de Ciencias, Universidad de Málaga.

Sonia Moreno Corrales / Dep. Ecología y Geología, Fac. de Ciencias, Universidad de Málaga.

F. Xavier Niell Castanera / Dep. Ecología y Geología, Fac. de Ciencias, Universidad de Málaga.

L. Palomo / Dep. Ecología y Geología, Fac. de Ciencias, Universidad de Málaga.

RESUMEN

En este trabajo se evalúa el cambio del estuario del río Palmones desde 2001 hasta la actualidad. Prosiguiendo estudios anteriores que se desarrollan hasta dicho año, los resultados muestran que la concentración de las distintas fracciones de fósforo en el sedimento ha variado a lo largo del tiempo, con una tendencia al incremento de la fracción inorgánica al principio del periodo, y un incremento en los dos últimos de la fracción orgánica, de manera que se produce una regresión hacia un sistema en el que predominan los procesos biológicos. Los valores de materia orgánica presentan oscilaciones, aunque hay un aumento en la concentración de ésta en el sedimento. En cuanto al índice C/N se mantiene constante con valores en torno a 14, lo que indica que la materia se encuentra en una situación intermedia entre la no degradable y la fácilmente degradable. El estado del sedimento indica que la eutrofización, consecuencia de diversos aportes al río y al estuario, continúa aumentando paulatinamente.

Palabras clave: estuario, calidad del sedimento, fósforo

INTRODUCCIÓN

Los estuarios son ambientes muy eutróficos (Nixon *et al.*, 1986). Es por esto que su estudio es un pilar importante para conocer los ciclos biogeoquímicos. La situación y características del estuario del río Palmones lo hacen ideal para su estudio, por lo que se le puede considerar un modelo representativo de río mediterráneo con estuario.

El estuario del río Palmones está fuertemente influenciado por la actividad humana, lo que afecta a su régimen biogeoquímico y en especial al intercambio de nutrientes entre el sedimento y el agua, provocando un incremento de la eutrofización del sistema y afectando a la calidad del sedimento.

El sistema acuático de Palmones es confinado, por lo que sufre acumulación de materiales que gastan oxígeno en su degradación, lo cual provoca dos efectos: la degasificación y la redisolución de nutrientes en forma insoluble que acentúa la fertilización del sistema produciendo una retroalimentación positiva.

La entrada de nutrientes representa un aumento en la producción de materia orgánica particulada en el sistema. El agotamiento de oxígeno del medio por la degradación de dicha materia orgánica es la causa de que su degradación sea más lenta, de modo que se acumula en el sedimento.

En este ámbito ecológico se desarrolla el presente estudio.

En estudios anteriores, se consideró la variación de las diferentes fracciones de fósforo en dos periodos: de 1987 a 1989 y de 1993 a 1995. Estos datos se relacionaron con las estrategias de gestión del agua desde 1987 y se utilizaron para predecir las tendencias temporales en la eutrofización (Clavero *et al.*, 1999b) Los resultados de estos estudios muestran importantes cambios biológicos y químicos en el sedimento: durante el periodo 1993-1995 en que la tasa neta de acumulación fue de 157 gP m⁻² año⁻¹, mientras que esta tasa fue sólo de 1.18 gP m⁻² año⁻¹ entre 1987 y 1989 (Clavero *et al.*, 1999b)

El objetivo de este estudio es describir las tendencias actuales en los cambios ambientales en el estuario del río Palmones y su estado actual, mediante indicadores específicos de eutrofización como el fósforo en el sedimento, el contenido de materia orgánica, el índice C:N y la granulometría. Por ello son necesarias series de datos largas que permitan relacionarlas con fenómenos interactivos como el cambio climático.

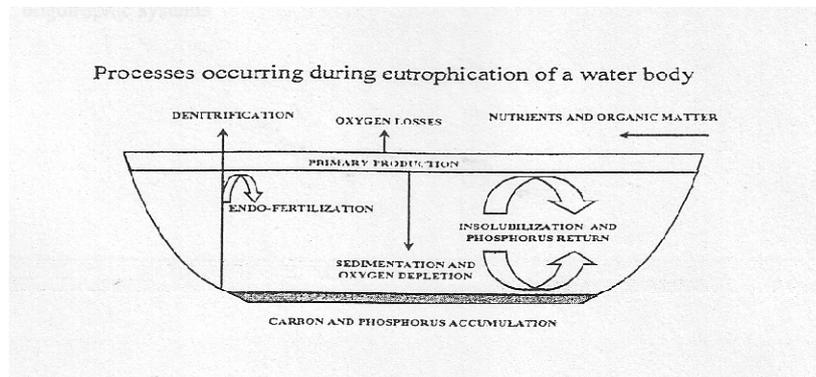


Figura 1. - Procesos que ocurren durante la eutrofización en sistemas acuáticos

MATERIAL Y MÉTODOS

Toma de muestras, manipulación y técnicas analíticas

Teniendo en cuenta que el sedimento es un registro de los procesos que ocurren en el agua, la toma de muestras se llevó a cabo en la zona intermareal del estuario. De 2001 a 2007 se cogieron muestras de sedimento mediante cilindros de PVC, clavados directamente en el sustrato en el periodo de marea baja. Una vez fuera se taparon en los extremos de los cilindros o cores con tapones de silicona y se introdujeron en neveras a 4°C en posición vertical para mantener la estructura del sedimento. Así se transportaron al laboratorio, donde se extrajo el sedimento de los cilindros y se fraccionó en secciones de 2 cm hasta una profundidad de 12 cm. Cada sección se secó a 60 °C durante 24 horas y se dividió en 2 submuestras. Una de ellas se usó para determinar el contenido en las distintas fracciones de fósforo, de materia orgánica y de carbono y nitrógeno total, mientras que la otra se utilizó para realizar el análisis granulométrico.

De cada fracción de 2 cm de sedimento se tomaron aproximadamente 15 g previamente secado en una estufa a 60°C y homogeneizado. La proporción de materia orgánica (%M.O.) fue estimada midiendo las pérdidas por ignición a 550°C, durante 3 horas. La M.O. del sedimento se expresa como porcentaje de las pérdidas por ignición frente al peso seco total.

Se usó el método de Pardo *et al.*, (1999) para la determinación de las diferentes fracciones de fósforo en el sedimento del estuario. Esta metodología permite de modo admitido la diferenciación entre fósforo inorgánico y orgánico total (TIP y TOP); separa el fósforo inorgánico en la fracción no apatítica (NAIP) y apatítica (AIP) y por último, extrae la fracción de fósforo total (TP). Se utilizó para su análisis un autoanalizador Technicon AAI mediante el método del verde malaquita (Fernández *et al.*, 1985)

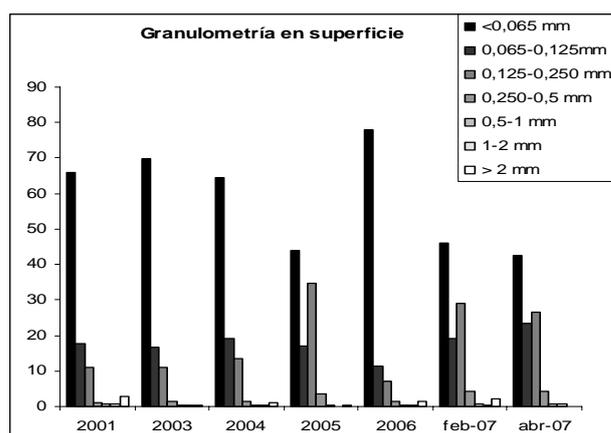
Para la determinación del carbono y nitrógeno total, se utilizó el método de la diferencia por ignición DOI. Se tomó una alícuota de sedimento homogeneizado y pasado por un tamiz de 125 μm , y se obtuvo el C y N total por combustión de la muestra de sedimento en un autoanalizador Perking Elmer modelo 2400C.

Por último se realizó el análisis granulométrico, que consiste en separar las distintas fracciones minerales del sedimento según el tamaño de las partículas que lo componen. Para ello se realizó un tratamiento previo con peróxido de hidrógeno y metafosfato sódico para eliminar la fracción no mineral y dispersar los agregados de partículas inferiores a 2 mm. Posteriormente se procedía al lavado del sedimento con un tamiz de 63 μm de diámetro, para separar la fracción de limos y arcillas. La fracción grava y arena, una vez seca, se tamiza en tamices de 2000, 1000, 500, 250, 150 y 63 μm durante 10 minutos en una torre de tamices, pesando la fracción retenida en cada tamiz.

RESULTADOS

Granulometría:

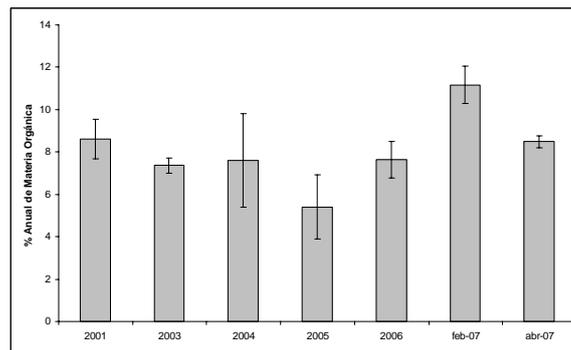
Como se observa en la gráfica 1, la fracción dominante en todas las muestras es la de limos y arcillas. Estas superan en todos los casos el 50% de las partículas que forman el sedimento, llegando a superar el 70% en las muestras de 2003 y 2004. La tendencia que sigue esta fracción es descendente de 2001 a 2005, manteniéndose estable de 2005 a 2007, salvo en 2006, donde se produjo un ascenso brusco hasta valores cercanos al 80%. La fracción de arena es importante en superficie en la muestra de 2005 y en las de febrero y abril de 2007. El porcentaje de gravas varía entre 0.2 (core de 2005) y el 3% (core de 2001).



Gráfica 1.- Granulometría del sedimento en superficie.

Materia orgánica:

Como puede observarse en la gráfica 2, en la que se representa la variación anual del porcentaje de materia orgánica en el sedimento los valores oscilan fundamentalmente entre un 7 y un 10%. La tendencia es descendente de 2001 a 2005, donde aparece un mínimo, con valores del 6% de materia orgánica. Desde 2005 hay más materia orgánica de nuevo.



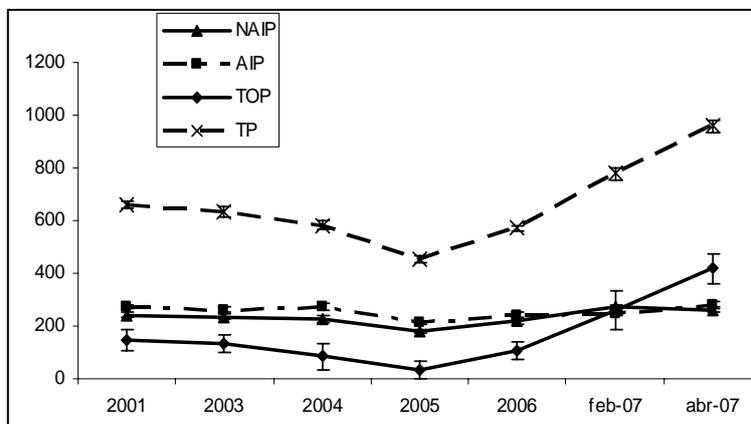
Gráfica 2.- Contenido medio de materia orgánica del sedimento de Palmones de los últimos años.

Fósforo:

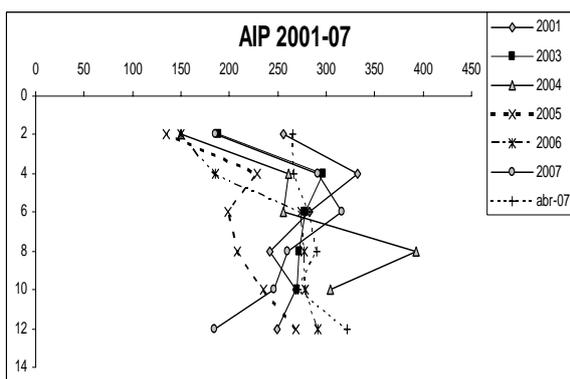
En la gráfica 3 se representa la variación de las distintas fracciones de fósforo desde 2001 hasta abril de 2007. En todas ellas se observa una tendencia de ligero descenso de la concentración desde 2001 a 2005 y a partir de este año aumenta la concentración de TOP y TP, mientras que AIP y NAIP se mantienen más o menos estables. Las representaciones de TOP y de TP presentan pendientes muy similares entre sí. Por otro lado las distribuciones de AIP y de NAIP son semejantes, siendo los valores de AIP ligeramente superiores de 2001 a 2006, y muy parecidos en las dos muestras de 2007.

Atendiendo a los perfiles en profundidad de cada una de las fracciones (gráfica 4) vemos como la concentración de AIP aumenta hasta los 4 cm y en algunos casos sigue aumentando en profundidad como en 2004 y 2006 (gráfica 4.a).

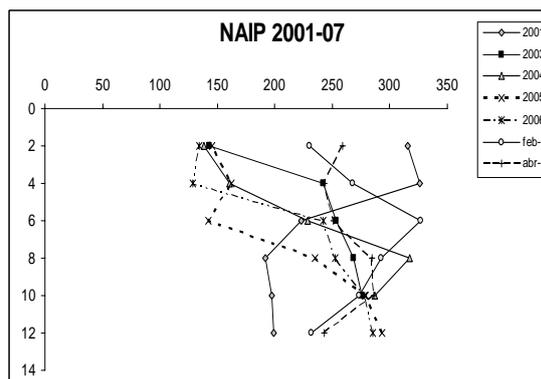
Por su parte, en la gráfica b, el NAIP no sigue una tendencia clara, aunque en muchas de las muestras aumenta la concentración de esta fracción con la profundidad, salvo en 2001 y en febrero de 2007 en las que empieza a disminuir a partir de los 4 y 6 cm respectivamente.



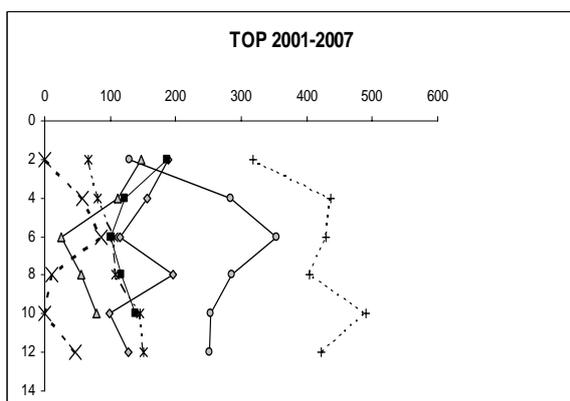
Gráfica 3.- Variación de las distintas fracciones de fósforo en los últimos años.



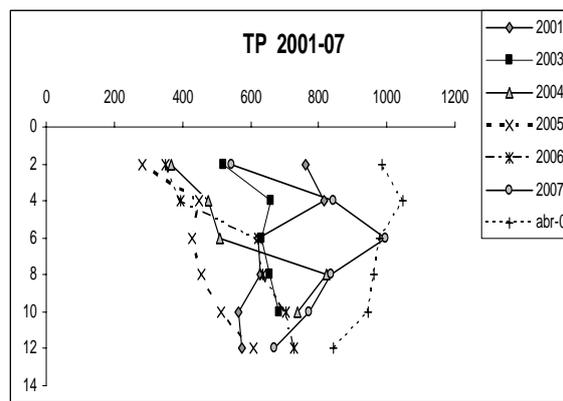
a)



b)



c)



d)

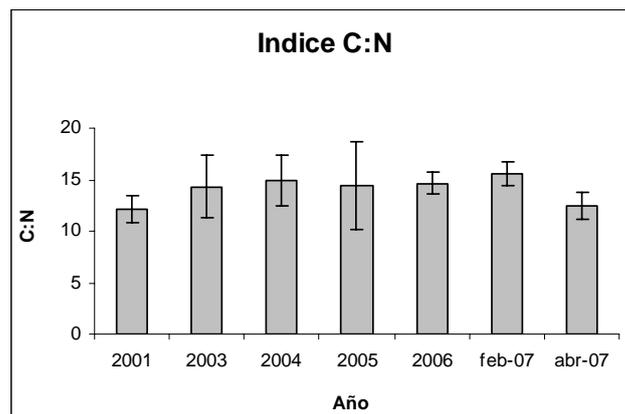
Gráfica 4.- Perfiles en profundidad de las distintas fracciones de fósforo.

En cuanto al TOP, (gráfica 4.c) en los 6 primeros centímetros de 2001, 2003 y 2004 se observa una disminución de la concentración con la profundidad, mientras que en el resto de muestreos aumenta en este intervalo. En los dos muestreos de 2007 los perfiles se desplazan hacia valores más altos siguiendo un aumento de la concentración en los primeros centímetros.

Por último, en d, existe un aumento del TP en todas las muestras de 2 a 4 cm. A partir de esa profundidad no existe una tendencia clara.

C:N

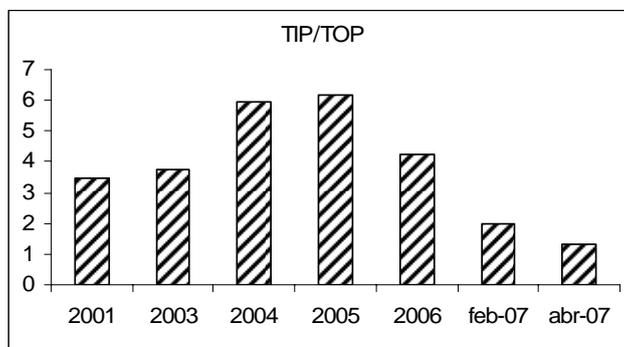
La gráfica 5 muestra cómo el índice C:N se mantiene más o menos estable entre 12 y 14 en todas las muestras. Estos se consideran valores intermedios entre la materia no degradable y la fácilmente degradable, ya que a partir de 20 se considera refractaria.



Gráfica 5.- Variación del índice C:N de 2001 a 2007.

TIP:TOP

En la relación TIP:TOP se diferencian dos tendencias: un aumento inicial del índice hasta un valor máximo de 6.16 obtenido en 2005 y una posterior disminución de dicho índice hasta 1.31 en abril de 2007. Esto se debe principalmente al incremento de la acumulación de TOP en el sedimento en los últimos años, con respecto al TIP que se ha mantenido constante.



Gráfica 6.- Variación del índice TIP:TOP de 2001 a 2007.

DISCUSIÓN

Los sedimentos son indicadores de las características del agua. Si bien las variaciones estacionales y temporales de los ciclos de nutrientes en los sedimentos de lagos han sido ampliamente estudiados (Golterman, 1982), en ríos y sedimentos marinos los estudios son escasos.

Muchos autores han demostrado (e.g. Walter y Morse, 1984; McGlathery *et al.*, 1994) que existe una correlación positiva entre la concentración de las distintas formas de fósforo y las partículas de menor tamaño en el sedimento ($< 63 \mu\text{m}$). Esto pudo comprobarse en estudios como el de Avilés *et al.* (2005), en el que se observaron correlaciones significativas de las distintas fracciones de fósforo con partículas de grano fino en muestras de 1999 y 2000. Sin embargo, en las muestras analizadas de 2001 a 2007 no se ha encontrado evidencias de dicha correlación, ya que, mientras que el TP disminuye de 2001 a 2003 y aumenta posteriormente de forma progresiva, la granulometría sufre cambios más bruscos e irregulares.

La presencia de vegetación de marisma cerca de las orillas supone un aporte de biomasa al medio acuático debido a que ésta se deposita y acumula durante la bajamar, lo que significa un aporte adicional de materia orgánica a los márgenes.

Por otro lado, existen aportes continuos de nutrientes debidos a la actividad humana, que unido a severas sequías y a la construcción de un embalse ha contribuido a la eutrofización del sistema (Clavero *et al.*, 1999b)

Atendiendo a estos factores observamos que durante los últimos años hay un aumento de la materia orgánica del sedimento que puede ser debida a producción in situ o a entrada de materia orgánica altamente degradada de origen alóctono.

En el sedimento se encuentra biomasa desprendida de *Sarcocornia perennis alpini* en fase de degradación cuyo índice C:N es del orden de 35 (Palomo, 2004). Teniendo en cuenta que los valores del índice C:N que se dan en el estuario son del orden de 12 - 15 podemos descartar que el origen de dicha materia orgánica sea la biomasa muerta de *Sarcocornia perennis alpini*. Estos valores no sólo se pueden constatar con los estudios actuales, sino que los datos encontrados en estudios anteriores (Clavero *et al.*, 1999b; Palomo, 2004; Avilés *et al.*, 2005) muestran valores muy semejantes, por lo tanto esta variable se ha mantenido constante en el tiempo.

Otra de las variables que apoya la tendencia eutrófica del sistema es el contenido en materia orgánica del sedimento, que se puede considerar como eutrófico a partir de un contenido orgánico superior al 2%. Sin embargo, en los últimos 20 años estos valores (Clavero *et al.*, 1999b; Palomo *et al.*, 2004; Avilés *et al.*, 2005), rondan el 10%, lo cual evidencia que se trata de un sistema claramente eutrófico.

Podemos relacionar el contenido orgánico en el sedimento con el régimen de precipitaciones, el cual, en el área de captación (estudiado durante los últimos 30 años) en un año normal de lluvias oscila entre 800 y 1050 mm año⁻¹. De 1993 a 1995 hubo una fuerte sequía, recogiendo entre 7 y 18 mm año⁻¹ (Carreira *et al.*, 1995) Como consecuencia de esto, el caudal de agua en el estuario pasó de ser 8 m³ s⁻¹ en 1987 a 4m³ s⁻¹ en 1995 (Carreira *et al.*, 1995) Simultáneamente, se produjo un aumento en los niveles materia orgánica y de fósforo total en el sedimento, llegando éste último hasta valores de 1500 µgP/gps (Izquierdo, 2001). En los años siguientes a la sequía se produjo el lavado de los materiales depositados de manera que disminuyeron tanto el contenido orgánico como el fósforo del cual se dieron valores tres veces por debajo de los encontrados en el periodo seco.

De nuevo en 2005 se encontraron valores de precipitación más bajos de lo usual, sin embargo, en los años siguientes la concentración de fósforo total y materia orgánica, ascendieron de manera que se tiende a restituir el estado anterior.

Según estudios de finales de los años ochenta (Clavero *et al.*, 1999b), los valores de fósforo en este periodo no superaban los 80µgP/gps. Esto, comparado con los valores actuales, supone un incremento de entre 10 y 12 veces la concentración inicial. Si tenemos en cuenta la tendencia de estos cuatro últimos años podemos predecir que los valores de fósforo total en 2008 rondarán los 1130 µgP/gps.

Existen muchos métodos de análisis y clasificaciones de las distintas formas de fósforo, pero en este estudio consideraremos las siguientes: formas inorgánicas unidas a metales, inorgánicas unidas a calcio y orgánicas. Las primeras están formadas por fósforo unido a Fe³⁺ y Al³⁺ fundamentalmente. La segunda fracción incluye desde las formas más solubles como el fosfato de calcio hasta compuestos mucho menos solubles. La fracción orgánica está formada por todo el fósforo existente en las comunidades del microbentos, en la materia en descomposición y absorbido al humus.

Normalmente, la concentración de fósforo inorgánico unido a metales, decrece con la profundidad debido a la reducción de los compuestos metálicos, principalmente el hierro (Avilés, 2002). Esto se observó al analizar el

porcentaje de esta fracción de fósforo con respecto al total, ya que a partir de una profundidad de 6 a 8 cm casi todas las muestras disminuían su concentración.

Cuando los valores de Eh son más reductores de -200 mV (Stumm & Morgan, 1981; Golterman, 1995) el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} , liberando el fosfato, siendo ésta una de las principales fuentes de fosfato soluble en el agua intersticial (De Jonge *et al.*, 1993)

La fracción inorgánica unida a calcio está controlada, según ponen de manifiesto diversos estudios (e.g. Koutsoukos *et al.*, 1980; Nancollas, 1984) por las precipitaciones que se dan en el agua y en la superficie del sedimento, al formarse compuestos insolubles con calcio y flúor, principalmente. Por otro lado, la concentración de AIP aumenta con la profundidad en la mayoría de los sedimentos como consecuencia de los procesos diagenéticos (William & Mayer, 1972; Van Capellen & Berner, 1988; Ruttemberg and Berner, 1993; Barbanti *et al.*, 1995) En este estudio las diferencias en profundidad no son significativas. Además existe un máximo a 2 cm debido a la mineralización del sedimento que por procesos de turbulencia se acumula en esta zona. Esto permite suponer que los procesos diagenéticos se dan a mayor profundidad. Por otro lado, a 6 cm de profundidad se da un ambiente suficientemente anóxico como para producir la solubilización de esta fracción de fósforo.

En cuanto a la fracción de fósforo orgánico se han observado muy diferentes perfiles al analizar las distintas muestras, con lo que no se observa una tendencia clara. Sin embargo, muchas de ellas tienen en común que existe un pico de concentración entre los 6 y los 10 cm de profundidad. Este perfil indefinido muestra la heterogeneidad que caracteriza los procesos existentes en el sedimento y se puede relacionar con la profundidad de acción bacteriana anaeróbica (Clavero, 1992)

Un incremento en el contenido de fósforo total en la parte más superficial del sedimento, es indicador de la progresiva eutrofización en áreas subáridas del sur de España (Fernández, 1986; Clavero, 1992) Esto se cumple en los análisis realizados de 2001 a 2007 en el estuario, encontrándose máximos de concentración a 2 cm de profundidad.

La relación TIP/TOP muestra la calidad y composición del sedimento, así como los procesos dominantes. Cuando TIP/TOP es mayor que 1, predominan los procesos físicoquímicos, mientras que si es inferior a 1 el sistema está controlado por variables biológicas.

En el estuario del río Palmones, la fracción más importante es la inorgánica. Hasta 1993, la fracción dominante en el estuario era la orgánica, con relaciones TIP/TOP de 0.3 a 0.5 (Clavero, 1992) Durante la sequía de 1993 a 1995, los valores se incrementaron (entre 1 y 2), pasando a ser la fracción inorgánica la dominante (Clavero *et al.*, 1999b) En 1997, los porcentajes se incrementaron, obteniéndose valores superiores a 2.1 (Avilés, 1998) y por último en 1999 trabajos de Palomo, Izquierdo y Avilés obtuvieron porcentajes con valores superiores a 4.5. En este trabajo, se han alcanzado valores de 6 en 2004 y 2005, lo que indica que en estos años, en los que las precipitaciones fueron escasas, no hubo lavado del sedimento y se acumuló fósforo inorgánico apatítico probablemente procedente de la erosión. Existe, por tanto, hasta 2005, una dominancia

cada vez mayor de los procesos que dan lugar a compuestos inorgánicos, en detrimento de las formas orgánicas. Sin embargo, de 2005 en adelante se observa una regresión, debida al incremento en la concentración de TOP, la cual, prácticamente se duplica año tras año desde esa fecha. Se vuelve, por tanto, a una situación de preponderancia biológica en el sistema, que desde 1995 hasta 2005 había estado gobernado por los procesos fisicoquímicos. El aumento de la concentración de fósforo total y en concreto de la fracción de fósforo orgánico hace pensar que se está produciendo una contaminación de origen orgánico en el sistema.

BIBLIOGRAFÍA

- AVILÉS A.: *Observaciones sobre el contenido de fósforo en el río Palmones y las repercusiones en su estuario*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Cádiz, (1998) pp.109.
- AVILÉS A.: *El papel del sector fluvial en la biogeoquímica del río Palmones (Los Barrios, Cádiz)*. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, (2002).
- AVILÉS A. y F.X. Niell: "Pattern of phosphorus forms in a Mediterranean shallow estuary: Effects of flooding events", *Estuarine coastal and shelf science*, (2005) pp. 786-794
- BARBANTI A. y otros: "Diagenetic processes and nutrients fluxes at the sediment-water interface, northern Adriatic Sea, Italy", *Marine and Freshwater Research*, 46, (1995), pp. 55-67.
- CARREIRA J. y otros: "Eutrophication processes in estuaries situated at the end of small catchment areas". In P. Kamermans & P.H. Nienhuis (eds.) *Eutrophication and macrophytes*, 64, (1995), pp. 113-116.
- CLAVERO V.: *Estudio experimental y modelo de intercambio de fosfato en la interfase sedimento-agua en el estuario del río Palmones (Algeciras, Cádiz)*. Tesis doctoral, Universidad de Málaga, (1992), pp. 184.
- CLAVERO V. y otros: "Water management and climate changes increases the phosphorus accumulation in the small shallow estuary of the Palmones River (southern Spain)", *The Science of the Total Environment*, 228, (1999b), pp. 193-202.
- DE JONGE V.N. y otros: "Bioavailability of phosphorus in sediments of the western Dutch Wadden Sea", *Hidrobiología*, 253, (1993), pp. 151-163.
- FERNÁNDEZ J.A. y otros: "A rapid and sensitive automated determination of phosphate in natural waters", *Limnology and Oceanography*, 30, (1985), pp. 227-230.
- GOLTERMAN H.L.: "Differential extraction of sediment phosphates with NTA solution", *Hydrobiologia*, 92, (1982), pp. 683-687.
- GOLTERMAN, H.L.: "The role of the ironhydroxide-phosphate-sulphide system in the phosphate exchange between sediments and overlying water", *Hidrobiología*, 297, (1995), pp. 43-54.
- IZQUIERDO J.J.: *Aspectos del ciclo de los nutrientes no conservativos en el estuario del río Palmones*. Tesis doctoral, Universidad de Málaga. (2001), pp. 231.
- KOUTSOUKOS P.G. y otros: "Crystallization of calcium phosphate. A constant composition study", *Journal of the American Chemical Society*, 102, (1980), pp. 1553-1557.
- McCOMB, J.A. y otros: "Spatial and temporal heterogeneity of sediment phosphorus in the Peel-Harvey estuarine system", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47, (1998), pp. 561-577.
- Mcglathery K. J. y otros: "Variable rates of phosphate uptake by shallow marine carbonate sediments: mechanisms and ecological significance", *Biogeochemistry*, 25, (1994), pp. 127-146.
- MORENO S.: *Escala de variabilidad en el contenido pigmentario del sedimento del estuario del río Palmones*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Málaga, (2002).

- NANCOLLAS G.H.: "The nucleation and growth of phosphate minerals", in *Phosphate minerals*, J. O. Nriagu & P.b. Moore (eds.), (1984).
- PALOMO L.: *La influencia de Sarcocornia perennis alpine en el flujo de nutrientes del estuario del río Palmones*. Tesis doctoral, Universidad de Málaga, (2004), pp. 225.
- PARDO, P. y otros: "Study of the stability of extractable phosphate content in a candidate referente material using a modified Williams extraction procedure", *The Analyst*, 124, (1999), pp. 407-411.
- RUTEMBERG K.C. y R.A. Berner: "Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, and continental margin environments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: (1993), pp. 991-1007.
- STUNM, W. y J.J. Morgan: *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, second ed. Wiley, New York, (1981), pp. 780.
- VAN CAPELLEN P. y R.A. Berner: "A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and fluoride in marine sediments: apatite precipitation", *American Journal of Science*, 288, (1988), pp. 289-333.
- WALTER, L.M. y J.W. Morse: "Reactive surface area of skeletal carbonates during dissolution: effect of grain size", *Journal of Sedimentary Petrology*, 54, (1984), pp. 1129-1145.
- WILLIAM J.D.H. y T. Mayer: "Effects of sediment diagenesis and regeneration of phosphorus with special reference to Lakes Eire and Ontario", in *Nutrients in natural waters*. H.E. Allen & J. R. Kramer (eds.), Wiley-Interscience. (1972), pp. 281-315.