



**Caracterización del contenido de cromo, su
disponibilidad y sus interacciones con las
propiedades del suelo para evaluar el potencial uso
de la fitoextracción**

Autor: Francisco José Murcia Navarro

Institución: Universidad Politécnica de Cartagena

Otros autores: Raúl Zornoza (UPCT); Jose A. Acosta (UPCT); Ángel Faz (UPCT); Silvia Martínez-Martínez (UPCT); Verónica González (UPCT); Rosa M. Rosales (UPCT); Melisa Gómez (UPCT)

Caracterización del contenido de cromo, su disponibilidad y sus interacciones con las propiedades del suelo para evaluar el potencial uso de la fitoextracción

Francisco José Murcia, Raúl Zornoza, Jose A. Acosta, Ángel Faz, Silvia Martínez-Martínez, Verónica González, Rosa M. Rosales, Melisa Gómez

Resumen

Se ha definido un muestreo del sedimento de un tramo de 1500 m del lecho seco del río Guadalentín (Región de Murcia), para determinar la concentración de cromo en el sedimento en su concentración total y diferentes fracciones biodisponibles, así como diferentes propiedades físicas, químicas y biológicas necesarias para analizar los riesgos ambientales, las posibilidades de restauración y la estabilización ecológica. Este cauce recibió durante el siglo XX vertidos de la industria de curtidos provocando su contaminación por cromo. Un muestreo detallado para realizar una caracterización biogeoquímica del sedimento es crucial para identificar diferentes parches o áreas en el lecho con diferente grado de contaminación, de modo que se adopten diferentes estrategias de rehabilitación ajustadas al riesgo ambiental real y las condiciones edáficas del lecho. En base a estos resultados de caracterización, se evaluará la viabilidad del uso de la fitoextracción para la descontaminación del lecho, seleccionando las especies a utilizar, la localización exacta de dónde se plantarán o sembrarán, y el marco de plantación. Los resultados indican que la concentración total de cromo supera los niveles genéricos de referencia de la Región de Murcia en gran parte del tramo del cauce del río hasta un metro de profundidad. Las fracciones extraíble, intercambiable y soluble del metal es relativamente baja en todo el lecho. La baja movilidad del cromo se debe a que en los sedimentos predomina en su forma reducida Cr^{+3} . No obstante, debido al pH alcalino y al bajo contenido en materia orgánica de los sedimentos, en épocas de lluvia y altas temperaturas se puede producir la oxidación del Cr^{+3} a Cr^{+6} , favoreciendo su movilidad y por tanto su lavado con las aguas de escorrentía y lixiviación. La biomasa y actividad microbiana se encuentra dentro de los valores normales para suelos agrícolas pobres en materia orgánica de la zona, estando íntimamente ligadas al contenido de carbono orgánico. No se ha observado ninguna relación negativa entre la biomasa y actividad microbiana y el contenido de metales pesados en ninguna de sus fracciones, lo que en principio sugiere que no existe un efecto tóxico directo significativo. Esto puede ser debido a su baja movilidad. Por tanto, para el uso de la fitoextracción en el lecho sería necesaria la aplicación de agentes quelatantes que incrementen la movilidad del cromo y pueda ser absorbido por las plantas.

Palabras clave: Contaminación, cromo, fitoextracción, sedimento

1. Introducción

En el entorno del río Guadalentín (Región de Murcia) ha tenido lugar una gran actividad de curtido pieles (mayoritariamente cuero), que ha contribuido de forma grave y directa a la contaminación de las aguas del río, debido al uso de grandes cantidades de agua en todos sus procesos, que eran vertidas directamente al cauce del río hasta el año 2003. Las aguas residuales producidas presentan proteínas solubles liberadas por los cueros y excedentes químicos de los productos utilizados, que inciden directamente en el medio ambiente. Los principales desechos que se generan son sustancias orgánicas, Cr, cloruros, sulfatos, sulfuros y nitrógeno. Los vertidos de aguas residuales al río tuvieron picos máximos de hasta 10 000 m³/d, con concentraciones de Cr superiores a 500 mg/L.

El río Guadalentín no presenta un caudal permanente, portando solo agua después de episodios de lluvia intensa, típicas del clima Mediterráneo a finales de verano y en otoño. Debido al vertido de las aguas residuales industriales del curtido de pieles, los sedimentos presentan contaminación por Cr, que puede ser transportado aguas abajo mediante su disolución en las aguas de escorrentía o mediante el arrastre de partículas de sedimento contaminado. Aunque el caudal del río es nulo la mayor parte del año, se pueden alcanzar flujos tras fuertes lluvias de 0,20 m³/s, lo que contribuye a la generación de escorrentía y arrastre de material contaminado.

El Cr en los vertidos se encuentra en estado trivalente, pero se puede oxidar fácilmente a Cr (VI). El Cr (III) es relativamente insoluble, no tóxico, y normalmente precipita como hidróxido, mientras que el Cr (VI) es mucho más soluble y tóxico. El Cr es un metal que se absorbe fácilmente por las plantas. La absorción de Cr (III) es un proceso mayormente pasivo, mientras que la absorción de Cr (VI) está mediada metabólicamente. Los metales en los sedimentos suponen un riesgo ambiental porque pueden retornar a las aguas mediante redisolución, suspensión o transporte de sedimentos contaminados, contaminando el río Segura, donde el río Guadalentín desemboca en la localidad de Murcia.

En las últimas décadas ha habido varias iniciativas y planes en Europa y España para descontaminar suelos y sedimentos, aunque el uso de la fitoextracción no se ha utilizado ampliamente. La fitoextracción es una tecnología emergente que usa la vegetación para extraer contaminantes del medio, mediante la capacidad de las plantas de absorber y concentrar los contaminantes en sus partes cosechables. Esta tecnología supone una alternativa económica ya que usa plantas acumuladoras para limpiar los suelos. Las plantas pueden acumular metales esenciales para su crecimiento como Fe, Mn, Zn, Cu, etc, pero también pueden acumular otros sin funciones biológicas conocidas como el Cr. Una vez cosechada la biomasa, rica en metales pesados, puede ser fácilmente procesada de forma segura mediante secado y combustión. De hecho hay metales que pueden ser recuperados de las cenizas, generando valor económico.

En este trabajo se muestran los resultados de la caracterización inicial de los sedimentos de un tramo de 1500 m del cauce del río Guadalentín, con el objetivo de evaluar el grado de contaminación por Cr, su movilidad y su interacción con las propiedades del suelo para definir una estrategia de fitoextracción. Un muestreo detallado para realizar una caracterización biogeoquímica del sedimento es crucial para identificar diferentes parches o áreas en el lecho con diferente grado de contaminación, de modo que se adopten diferentes estrategias de rehabilitación ajustadas al riesgo ambiental real y las condiciones

edáficas del lecho. En base a estos resultados de caracterización, se evaluará la viabilidad del uso de la fitoextracción para la descontaminación del lecho, seleccionando las especies a utilizar, la localización exacta de dónde se plantarán o sembrarán, y el marco de plantación. Este estudio se enmarca dentro del proyecto LIFE+ Riverphy (*Rehabilitation of a heavy metal contaminated riverbed by phytoextraction technique*), que tiene como principal objetivo evaluar, demostrar y difundir una alternativa sostenible para la rehabilitación ambiental y paisajística de un tramo contaminado del Río Guadalentín tras su paso por el núcleo urbano de Lorca mediante el uso de la fitoextracción. La vegetación utilizada será autóctona, por lo que favorecerá la recuperación de las comunidades naturales de flora y fauna, mitigando los riesgos de erosión. Con el descenso de los metales y sales en el suelo y la restauración de la vegetación de ribera se pretende restablecer el equilibrio ecológico del sistema fluvial, siempre teniendo en cuenta el papel de la población local y las actividades tradicionales para su integración en la restauración paisajística. Se va a llevar a cabo una valorización energética de la biomasa cosechada mediante su combustión, y el Cr extraído será recuperado para ser incorporados en el proceso de producción de otro producto (cemento), con la generación de residuo 0.

2. Materiales y Métodos

2.1. Zona de estudio y muestreo

Se ha seleccionado un tramo representativo del río Guadalentín inmediatamente aguas abajo del núcleo urbano de la ciudad de Lorca (Región de Murcia). El cauce tiene una anchura media de 80 m en esta zona, y se ha seleccionado una longitud de 1500 m para su rehabilitación, lo que supone un área de 12 ha.

Se ha definido una malla de muestreo regular de 2000 m², con puntos de muestreo distados 45 m unos de otros (60 puntos de muestreo). Esta malla se ha diseñado para que el muestreo sea representativo de la superficie total del tramo del río a recuperar, usando para ello la fotografía aérea (Figura 1). En cada punto de muestreo se tomaron muestras de sedimento a tres profundidades: 0-20, 20-50 y 50-100 cm, para evaluar el nivel de contaminación en función de la profundidad hasta 100 cm. El muestreo tuvo lugar el 11 de febrero de 2013. Las muestras de sedimento se llevaron al laboratorio, donde fueron secadas al aire durante siete días y tamizadas con una malla de tamiz de 2 mm. Una fracción de cada muestra fue además molida para la determinación de algunas propiedades edáficas. La concentración de los metales pesados y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del sedimento se ha utilizado como datos de entrada para crear mapas de distribución. El programa utilizado ha sido Arcview 3.1. Para la interpolación de los datos se ha utilizado el método de distancia inversa ponderada (Burrough y McDonnell, 1998).

2.2. Parámetros analizados

En las muestras de sedimento se han analizado las siguientes propiedades edáficas: Cr total mediante digestión ácida a 210°C durante 1,5 h (Risser y Baker, 1990); Cr extraíble utilizando DTPA como extractante (relación 1:2 p/v) (Lindsay y Norvell, 1978); Cr intercambiable extraído con CaCl₂ 0,01 M (relación 1:10 p/v) (Pueyo et al., 2004); Cr soluble utilizando agua desionizada como extractante en la relación 1:5 p/v (Ernst, 1996); todas las fracciones de Cr se midieron mediante espectroscopía de absorción atómica (AAAnalyst 800, Perkin Elmer); pH y conductividad eléctrica (CE) medidos en agua desionizada (relación 1:2,5 y 1:5 p/v, respectivamente); textura (contenido de arena, limo y arcilla),

usando el método del densímetro de Bouyoucos; carbono orgánico total (CO) y nitrógeno total (NT) medidos con un analizador elemental CNHS-O (EA-1108, Carlo Elba); carbonato cálcico determinado con el método del calcímetro de Bernard; capacidad de intercambio catiónico (CIC), determinada con el método de Roig et al. (1980) que utiliza BaCl₂ para saturar el complejo de cambio; cationes de cambio calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y sodio (Na) medidos en el extracto de BaCl₂ de la determinación de la CIC mediante espectroscopía de absorción atómica (AAAnalyst 800, Perkin Elmer); fósforo (P) biodisponible determinado mediante el método Burriel-Hernando (Díez, 1982); aniones nitrato, cloruro y sulfato extraídos con agua desionizada en la relación 1:5 p/v y medidos por cromatografía iónica (Metrohm 861 Advanced Compact IC); carbono de la biomasa microbiana (CBM) analizado mediante el método de fumigación-extracción (Vance et al., 1987); respiración edáfica basal mediante el método de Anderson (1982); actividad enzimática β-glucosidasa determinada según el método propuesto por Tabatabai (1982); actividad enzimática ureasa determinada según el método propuesto por Nannipieri et al. (1980); actividad enzimática fosfatasa determinada según el método propuesto por Tabatabai y Bremner (1969); y actividad enzimática arilsulfatasa determinada según el método propuesto por Tabatabai y Bremner (1970).

Para determinar el grado de contaminación del material del lecho del cauce se han utilizado los niveles de fondo y niveles genéricos de referencia (NGR) propuestos para la Región de Murcia (Martínez y Pérez, 2007). Estos niveles están recogidos en la Tabla 1. Se han llevado a cabo correlaciones Pearson para establecer la interrelación entre las diferentes propiedades medidas mediante el programa IBM SPSS Statistics 20.

Tabla 1. Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia para el cromo, cobre y zinc en la Región de Murcia (Martínez y Pérez, 2007)

	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Niveles de fondo	44,6	18,7	55,2
Niveles genéricos de referencia (NGR)	66	32	105

1. Resultados y Discusión

1.1. Contenido de cromo

En la distribución de la concentración total de los metales pesados se ha utilizado el color azul para indicar las zonas donde la concentración de cada metal se encuentra dentro de los niveles de fondo de la Región de Murcia (azul claro) o por debajo de los NGR (azul oscuro). Los colores rojos indican concentraciones por encima de los NGR propuestos para la Región de Murcia, indicando las tonalidades más oscuras mayor concentración, y por tanto, mayor nivel de contaminación. Por tanto, los colores rojos indican zonas con sedimento contaminado por el metal pesado. En las fracciones extraíble, intercambiable y soluble se ha utilizado solo el color rojo, ya que no hay NGR para estas fracciones, solo para la concentración total.

Como se observa en la Figuras 1, la concentración total de Cr supera los NGR en gran parte del tramo del cauce del río en las tres profundidades muestreadas, indicando contaminación del sedimento hasta 1 m de profundidad.

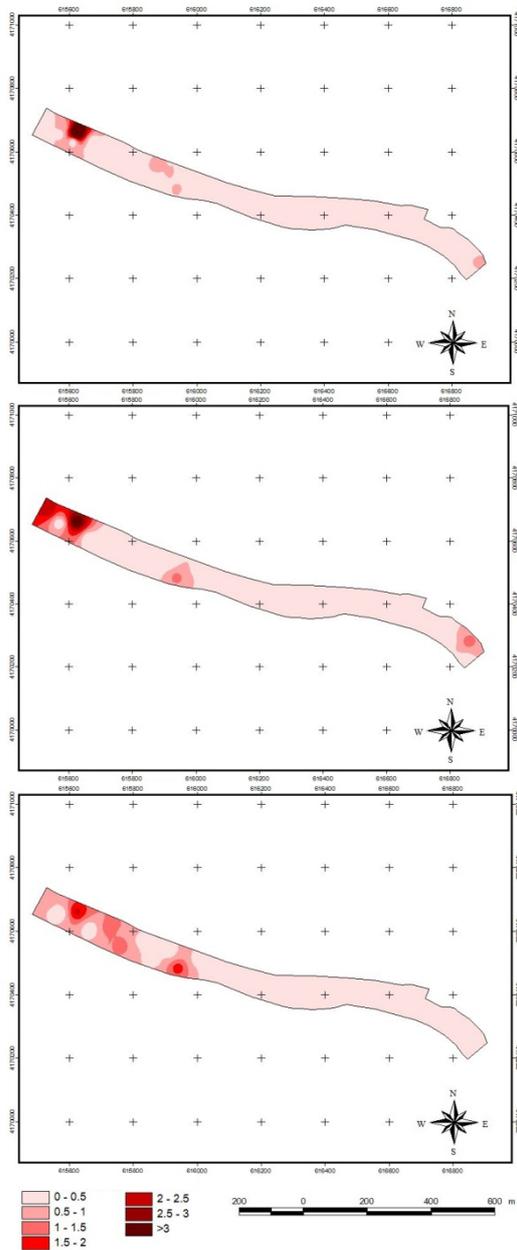


Figura 3. Distribución espacial de la concentración intercambiable de cromo en el tramo del río a rehabilitar a 0-20 cm (arriba), 20-50 cm (centro) y 50-100 cm (abajo) de profundidad.

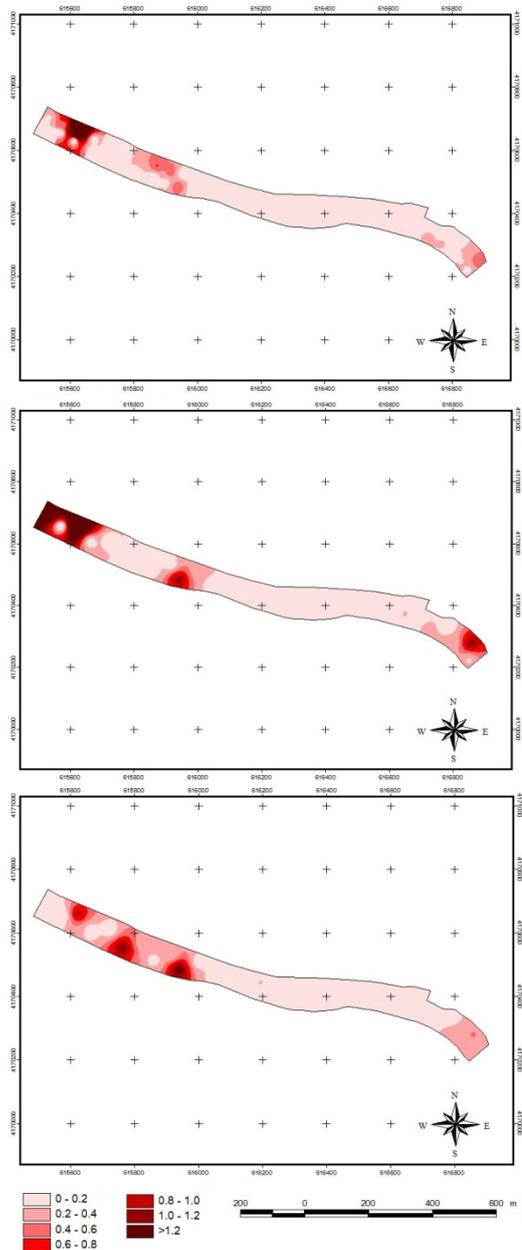


Figura 4. Distribución espacial de la concentración soluble de cromo en el tramo del río a rehabilitar a 0-20 cm (arriba), 20-50 cm (centro) y 50-100 cm (abajo) de profundidad.

El mayor grado de contaminación se encuentra en los primeros 600 m desde el núcleo urbano de Lorca (localizado inmediatamente al este del tramo del río), y en los últimos 300 m. Los mayores niveles de este metal se encuentran entre 50-100 m de profundidad. La distribución de la fracción extraíble de cromo se muestra en la Figura 2. Esta fracción es muy baja en comparación a su contenido total, indicando baja disponibilidad. La mayor concentración se observa en aquellas zonas donde hay mayor concentración total de este

metal pesado, pero solo a niveles superficiales, ya que fracción extraíble disminuye a la profundidad de 50-100 cm. La fracción intercambiable de cromo es muy similar a la fracción extraíble (Figura 3), indicando que la biodisponibilidad potencial de este metal es muy similar a la real, y por tanto bastante baja.

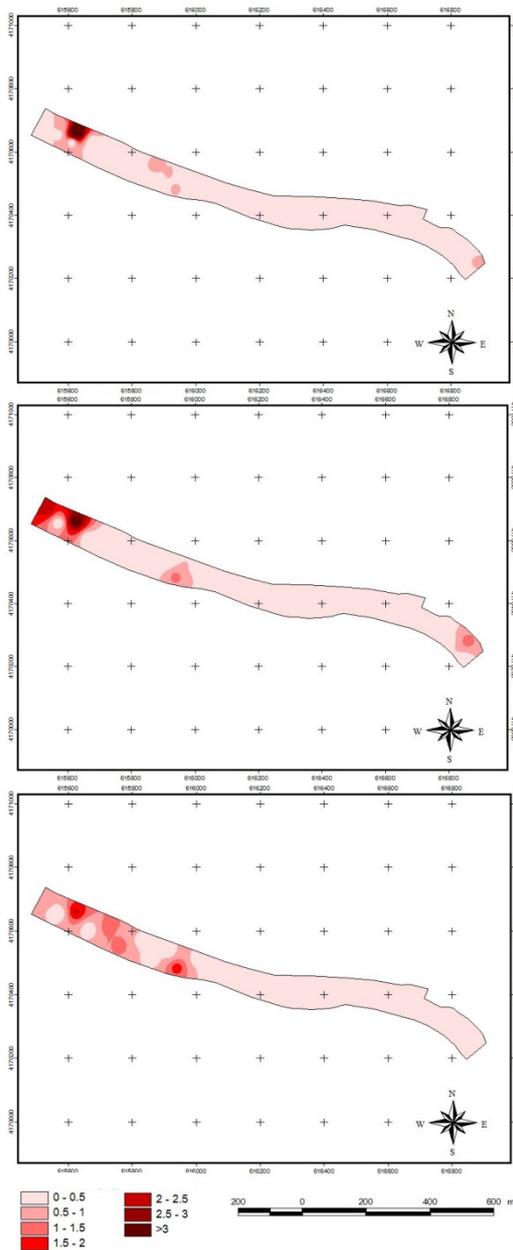


Figura 3. Distribución espacial de la concentración intercambiable de cromo en el tramo del río a rehabilitar a 0-20 cm (arriba), 20-50 cm (centro) y 50-00 cm (abajo) de profundidad.

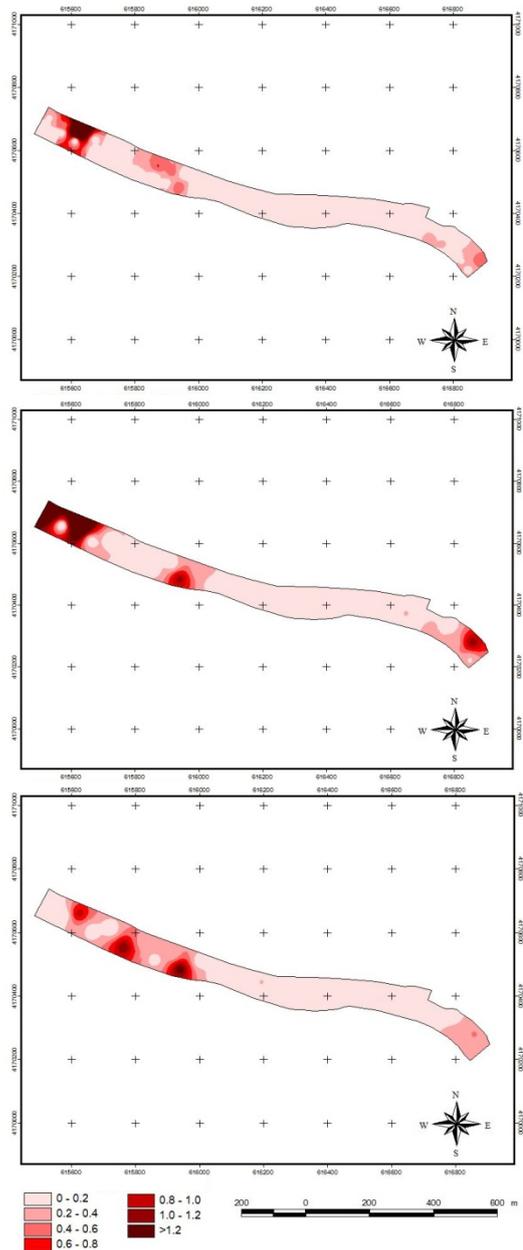


Figura 4. Distribución espacial de la concentración soluble de cromo en el tramo del río a rehabilitar a 0-20 cm (arriba), 20-50 cm (centro) y 50-00 cm (abajo) de profundidad.

La mayor concentración se encuentra en una pequeña zona situada en el extremo noroccidental del tramo a rehabilitar, y solo hasta 50 cm de profundidad. La fracción soluble es como promedio un tercio de la fracción extraíble y la mitad de la fracción intercambiable (Figura 4). Por tanto, estos datos evidencian la baja disponibilidad y movilidad del Cr en el sedimento del río, con valores solubles muy cercanos a los disponibles en el complejo de cambio.

1.1. Propiedades físico-químicas

Los sedimentos del cauce fluvial son básicos en todos los casos, con valores entre 7,5 y 8,9. El Cr no muestra una dependencia directa con el pH, siendo también móvil con valores de pH > 8. Las fracciones extraíbles, intercambiables y solubles del Cr presentaron una correlación negativa con el pH, indicando mayor movilidad en zonas con menor pH. No obstante, lo que condiciona con mayor intensidad la movilidad del Cr es su estado de oxidación, siendo el Cr (VI) altamente móvil y tóxico, pero el Cr (III) presenta muy baja movilidad y disponibilidad al ser fuertemente retenido por las partículas del suelo. La mayor proporción del Cr en los suelos se encuentra en forma reducida, con muy baja biodisponibilidad, como se pone de manifiesto en este estudio sobre los sedimentos. Se ha observado de todos modos en diferentes trabajos consultados que la oxidación de Cr (III) a Cr (VI) suele ser frecuente en suelos alcalinos, pobres en materia orgánica y con alto contenido en humedad. Los sedimentos del cauce fluvial estudiado presentan pH alcalino y bajo contenido en materia orgánica, por lo que en épocas de lluvia y altas temperaturas se puede producir la oxidación del Cr, favoreciendo su movilidad y por tanto su lavado con las aguas de escorrentía y lixiviación. La CE representa el nivel de salinidad del medio. Un suelo se considera salino por encima de 2 dS/m, por lo que el sedimento del lecho puede considerarse salino en su mayor parte, sobre todo a profundidades entre 20-100 cm. Por tanto, las plantas a introducir en el lecho deben estar adaptadas a la salinidad. La textura del sedimento, es decir, su contenido de arena, limo y arcilla es importante para seleccionar las especies a introducir, así como para evaluar la capacidad del medio para retener nutrientes y metales pesados, ya que los suelos con mayores contenidos de arcilla tienen mayor capacidad de adsorber cationes, pero si su contenido es muy alto puede dificultar el desarrollo de la vegetación. Aunque no hay una correlación fuerte entre el contenido de arena y la concentración de Cr, coincide que en el tramo donde la proporción de arena es menor, la concentración de Cr también lo es, indicando menor retención de los metales en las zonas con más proporción de arena. Tampoco se ha encontrado una relación fuerte y directa entre el contenido de limo y arcilla y la concentración de Cr.

El contenido en CO es bajo en la mayor parte del cauce, sobre todo en su mitad más oriental, con valores por debajo de 1% en casi toda su superficie. No se ha observado esta relación entre el carbono orgánico y el Cr en ninguna de sus fracciones disponibles, por lo que parece que en el cauce del Guadalentín su biodisponibilidad no depende tan estrechamente del carbono orgánico. Con respecto al contenido de NT, sus valores son bastante bajos en todo el cauce, con un promedio de 0,13%. No existe una relación directa entre el contenido de CO y el NT. Con respecto al contenido de carbonato cálcico, sus valores son altos, encontrándose por encima del 35% en casi todo el cauce a las tres profundidades estudiadas. Estos niveles alcanzan valores superiores al 50% en la mitad más oriental del tramo a rehabilitar. Existe una buena relación directa entre la concentración de carbonato cálcico y el valor del pH de los sedimentos, por lo que el carbonato cálcico contribuye en gran medida en los valores básicos del pH. Existe una correlación negativa

entre el contenido de carbonato cálcico y la concentración total de Cr. Esto podría ser debido a que mayores concentraciones de carbonato favorecen la oxidación del Cr (III). También coincide que el área con mayor concentración de carbonato cálcico es la que presenta menor contenido de carbono orgánico, lo que favorece aún más la oxidación del Cr (III) a Cr (VI), que se moviliza. Por tanto, la menor concentración de Cr total en estas áreas podría indicar solubilización del Cr (VI) que se lava o transporta con las aguas de escorrentía. Esto de todos modos es una hipótesis que no se ha podido verificar con los datos disponibles en este estudio.

La CEC del sedimento es baja, con valores inferiores a 10 cmol+/kg en casi todo el tramo estudiado. Este parámetro representa la capacidad del sedimento para retener nutrientes adsorbidos a los coloides (arcilla y materia orgánica principalmente). Por tanto, el sedimento presenta limitada capacidad para retener los nutrientes y evitar que sean lavados, así como para retener metales pesados en su fracción biodisponible. El calcio de cambio o intercambiable presenta valores relativamente bajos para sedimentos carbonatados. La concentración del calcio en los sedimentos está directamente relacionada con la capacidad de intercambio catiónico, lo que demuestra que este catión es mayoritario en el complejo de cambio, controlando este complejo la concentración biodisponible de este nutriente mayoritario. El Ca también está muy relacionado con la conductividad eléctrica, sugiriendo que contribuye al incremento de la salinidad en el sedimento. El Mg intercambiable presenta valores bastante bajos en prácticamente todo el lecho. La concentración del Mg en los sedimentos está directamente relacionada con la concentración de Ca, por lo que en las zonas con mayor contenido de calcio también suele haber mayor contenido de magnesio. El magnesio también está muy estrechamente relacionado con la conductividad eléctrica, sugiriendo que contribuye al incremento de la salinidad en el sedimento. El K de cambio muestra valores bajos en la mayor parte del cauce, y no ha mostrado relación directa con ninguna otra propiedad físico-química analizada. El Na intercambiable muestra valores muy heterogéneos a lo largo del cauce en las tres profundidades muestreadas, con valores desde 40 hasta 5250 mg/kg. En general, los niveles de Na son altos en todo el lecho, con determinadas áreas concretas donde son muy altos, indicando altos niveles de salinidad. De hecho existe una relación directa muy fuerte entre el Na y la CE, lo que demuestra que el Na es el principal catión responsable de los incrementos en la salinidad. El P biodisponible presenta valores bajos en todo el cauce en las tres profundidades muestreadas. La concentración del P en los sedimentos presenta una relación negativa con la concentración de carbonato cálcico, indicando que la presencia de carbonato cálcico está relacionada con descensos en la concentración de este nutriente, posiblemente por precipitación e insolubilización.

La concentración de nitratos en el sedimento se encuentra dentro de niveles normales para un suelo agrícola (<500 mg/kg) excepto en varias zonas puntuales localizadas fundamentalmente en el margen occidental del tramo a rehabilitar donde se alcanzan niveles excesivos de nitrato con valores superando los 3000 mg/kg. Se ha observado una relación directa entre la concentración de nitrato y el contenido en Ca intercambiable y la CE. Esta última relación sugiere que este anión contribuye a incrementos en la salinidad del sedimento. La concentración de nitrato se relaciona positivamente también con el contenido total y las diferentes fracciones extraíble, intercambiable y soluble del Cr, de manera que en aquellas zonas donde hay más nitrato suele aparecer también mayores concentraciones de Cr en todas sus fracciones. El contenido de cloruro muestra valores muy heterogéneos a lo largo del cauce en las tres profundidades muestreadas, con valores

desde 20 hasta 4200 mg/kg. Aunque en la mayor parte del cauce los niveles de cloruro se encuentran por debajo de 500 mg/kg, hay áreas específicas con valores muy altos que contribuyen a incrementos en la salinidad de los sedimentos. De hecho, se ha observado una relación directa muy fuerte entre la concentración de cloruro, la concentración de sodio de cambio y la conductividad eléctrica, indicando que el cloruro y el sodio están estrechamente relacionados y son los principales responsables de los incrementos de la salinidad del sedimento. Existe además una relación directa positiva entre el contenido de cloruro y el de magnesio, sugiriendo presencia de cloruros magnésicos en el suelo, además de cloruro sódico. Existe alta heterogeneidad en los niveles de sulfato en los sedimentos con valores en general por encima de 2500 mg/kg (830 mg/kg de azufre), que indican niveles bastante elevados, sobre todo en profundidad. No se ha observado ninguna relación entre el contenido de sulfato en los sedimentos y ninguna otra propiedad físico-química analizada.

1.1. Propiedades bioquímicas

El carbono de la biomasa microbiana representa la población total de microorganismos que habitan el sedimento, sin distinción entre diferentes grupos. Por tanto, a mayor nivel de carbono de la biomasa microbiana mayor cantidad de microorganismos en el sedimento. En general los sedimentos del cauce presentan valores similares a los encontrados en suelos agrícolas de la zona, con un promedio de 350 mg/kg, lo que indica que los sedimentos mantienen una importante biomasa microbiana a pesar del bajo contenido en materia orgánica. En general se observa una relación directa entre el contenido de biomasa microbiana y el carbono orgánico, indicando que en aquellas zonas con mayor cantidad de materia orgánica se incrementan las poblaciones de microorganismos. Se ha observado también una relación negativa entre la biomasa microbiana y el pH, por lo que las poblaciones de microorganismos son más abundantes en aquellas zonas del cauce con sedimentos con pH más bajos. No se ha observado ninguna relación entre la biomasa microbiana y el contenido de Cr en ninguna de sus fracciones, lo que en principio sugiere que no existe un efecto tóxico directo significativo del Cr en las poblaciones de microorganismos. Esto puede ser debido a su baja movilidad.

La respiración edáfica basal representa la emisión de CO₂ a la atmósfera a través de la mineralización de la materia orgánica del suelo por acción de los microorganismos. Por tanto, es un parámetro que representa la actividad metabólica de los microorganismos. En general los sedimentos del cauce presentan valores de respiración similares a los encontrados en suelos agrícolas de la zona, con un promedio de 0,80 mg C-CO₂/kg/h. La actividad microbiana, como era de esperar, desciende en profundidad como consecuencia de descensos en los contenidos de materia orgánica. De hecho, se observa una relación directa entre el contenido de carbono orgánico y la respiración edáfica, así como entre el carbono de la biomasa microbiana y la respiración edáfica, lo que confirma que en las zonas donde hay más materia orgánica y más poblaciones de microorganismos, éstos presentan mayor actividad. Se ha observado también una correlación negativa entre la respiración edáfica y el pH, por lo que la actividad microbiana es más intensa en aquellas zonas del cauce con sedimentos con pH más bajos. Además, la respiración microbiana se relaciona positivamente con la concentración de K intercambiable, indicando que la presencia de este nutriente estimula la actividad microbiana. No se ha observado ninguna relación entre la respiración edáfica basal y el contenido de Cr en ninguna de sus fracciones, lo que en principio sugiere que no existe un efecto tóxico directo significativo del Cr en la actividad de las poblaciones de microorganismos. Esto puede ser debido a su baja disponibilidad y movilidad.

La actividad enzimática β -glucosidasa representa la capacidad del sedimento para degradar bioquímicamente compuestos orgánicos lábiles del carbono. En general los sedimentos del cauce presentan valores de actividad β -glucosidasa similares a los encontrados en suelos agrícolas de la zona a nivel superficial, con un promedio de 0,50 $\mu\text{mol } p\text{-nitrofenol/g/h}$. Esta actividad enzimática, como era de esperar, desciende en profundidad como consecuencia de descensos en los contenidos de materia orgánica. De hecho, se observa una relación directa entre el contenido de carbono orgánico y la actividad β -glucosidasa, lo que confirma que en las zonas donde hay más materia orgánica se libera más cantidad de esta enzima para degradar los compuestos. Se ha observado también una relación negativa entre la actividad β -glucosidasa y el pH, por lo que esta actividad enzimática es más intensa en aquellas zonas del cauce con sedimentos con pH más bajos. Además, la actividad β -glucosidasa se relaciona positivamente con la concentración de K intercambiable, indicando que la presencia de este macronutriente estimula la actividad microbiana. No se ha observado ninguna relación entre esta actividad enzimática y el contenido de Cr en ninguna de sus fracciones, lo que en principio sugiere que no existe un efecto tóxico directo significativo en la actividad β -glucosidasa. Esto puede ser debido a su baja disponibilidad y movilidad.

La actividad enzimática ureasa representa la capacidad del sedimento para degradar bioquímicamente compuestos orgánicos lábiles del nitrógeno. En general los sedimentos del cauce presentan valores de actividad ureasa similares a los encontrados en suelos agrícolas de la zona, sin diferencias entre las tres profundidades muestreadas, con un promedio de 0,48 $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g/h}$. Sorprende que la actividad ureasa no se relacione con ninguna propiedad físico-química analizada, ni siquiera con el carbono orgánico o el nitrógeno total, de manera que su actividad no está asociada a aquellas áreas con mayor contenido de materia orgánica o nitrógeno. No se ha observado ninguna relación entre esta actividad enzimática y el contenido de Cr en ninguna de sus fracciones, lo que en principio sugiere que no existe un efecto tóxico directo significativo del Cr en la actividad ureasa. Esto puede ser debido a su baja disponibilidad y movilidad. Tampoco está relacionada con la biomasa microbiana o la respiración edáfica, indicando que esta actividad no está directamente controlada por los microorganismos en los sedimentos del río.

La actividad enzimática fosfatasa representa la capacidad del sedimento para degradar bioquímicamente compuestos orgánicos lábiles de fósforo. En general los sedimentos del cauce presentan valores de actividad fosfatasa ligeramente inferiores a los encontrados en suelos agrícolas de la zona a nivel superficial, con un promedio de 0,50 $\mu\text{mol } p\text{-nitrofenol/g/h}$. Se observa una correlación significativa entre el contenido de carbono orgánico y la actividad fosfatasa, lo que confirma que en las zonas donde hay más materia orgánica se libera más cantidad de esta enzima para degradar los compuestos. Se ha observado también una relación negativa entre la actividad fosfatasa y el pH, por lo que esta actividad enzimática es más elevada en aquellas zonas del cauce con sedimentos con pH más bajos. No se ha observado ninguna relación entre esta actividad enzimática y el contenido de Cr en ninguna de sus fracciones. Aunque la actividad enzimática fosfatasa no está relacionada directamente con el carbono de la biomasa microbiana, indicando que no abunda más donde hay más microorganismos, sí que muestra una estrecha relación positiva con la respiración edáfica basal, lo que sugiere que en las zonas con mayor actividad metabólica se libera más esta enzima. También presenta una relación estrecha positiva con la actividad β -glucosidasa.

La actividad enzimática arilsulfatasa representa la capacidad del sedimento para degradar bioquímicamente compuestos orgánicos lábiles del azufre. En general los sedimentos del cauce presentan valores de actividad arilesterasa ligeramente inferiores a los encontrados en suelos agrícolas de la zona a nivel superficial, con un promedio de 0,10 $\mu\text{mol } p\text{-nitrofenol/g/h}$, debido seguramente a la alta concentración de sulfato, producto de la enzima. Esta actividad enzimática, como era de esperar, desciende en profundidad como consecuencia de descensos en los contenidos de materia orgánica. De hecho, se observa una relación directa entre el contenido de carbono orgánico y la actividad arilesterasa lo que confirma que en las zonas donde hay más materia orgánica se libera más cantidad de esta enzima para degradar los compuestos. Se ha observado también una relación negativa entre la actividad arilsulfatasa y el pH, por lo que esta actividad enzimática es más elevada en aquellas zonas del cauce con sedimentos con pH más bajos. No se ha observado ninguna relación entre esta actividad enzimática y el contenido de Cr en ninguna de sus fracciones, lo que en principio sugiere que no existe un efecto tóxico directo significativo en la actividad arilsulfatasa. Esto puede ser debido a su baja disponibilidad y movilidad. Aunque la actividad enzimática arilsulfatasa no está relacionada directamente con el carbono de la biomasa microbiana, indicando que no abunda más donde hay más microorganismos, sí que muestra una estrecha relación positiva con la respiración edáfica basal, lo que sugiera que en las zonas con mayor actividad metabólica se libera más esta enzima. También presenta una relación estrecha positiva con la actividad β -glucosidasa y la actividad fosfatasa. Por tanto, estas tres actividades enzimáticas están muy relacionadas positivamente en los sedimentos del cauce, sin relación observada entre ninguna de ellas y la actividad ureasa.

2. Conclusiones

La concentración total de cromo supera los niveles genéricos de referencia de la Región de Murcia en gran parte del tramo del cauce del río en las tres profundidades muestreadas, indicando contaminación del sedimento hasta un metro de profundidad. Por tanto, el vertido directo de lodos y aguas procedentes de la industria de curtidos ha provocado la contaminación del cauce con una afección hasta un metro de profundidad. Las fracciones extraíble, intercambiable y soluble del cromo son relativamente bajas en todo el lecho. La baja movilidad del cromo se debe a que en los sedimentos predomina en su forma reducida Cr (III). No obstante, debido al pH alcalino y al bajo contenido en materia orgánica de los sedimentos, en épocas de lluvia y altas temperaturas se puede producir la oxidación a Cr (VI), favoreciendo su movilidad y por tanto su lavado con las aguas de escorrentía y lixiviación.

El sedimento del lecho se considera salino en su mayor parte, debido fundamentalmente a la presencia de altos contenidos de cloruro y sodio, aunque también contribuyen en el incremento de la salinidad el calcio, el magnesio y el nitrato. El contenido en macronutrientes en el sedimento (N, Ca, Mg, K, P) es bastante bajo en todo el cauce, así como la capacidad de intercambio catiónico. Como consecuencia, las plantas a introducir en el lecho deben estar adaptadas a la salinidad y sin altos requerimientos nutricionales. La biomasa y actividad microbiana se encuentran dentro de los valores normales para suelos agrícolas pobres en materia orgánica de la zona, estando íntimamente ligadas al contenido de carbono orgánico. Se ha observado también una relación negativa entre la biomasa y actividad microbiana y el pH, por lo que las poblaciones de microorganismos

son más abundantes y activas en aquellas zonas del cauce con sedimentos con pH más bajos. No se ha observado ninguna relación negativa entre la biomasa y actividad microbiana y el contenido de metales pesados en ninguna de sus fracciones, lo que en principio sugiere que no existe un efecto tóxico directo significativo. Esto puede ser debido a su baja movilidad.

Agradecimientos

Este estudio ha sido cofinanciado por la Comisión Europea mediante el proyecto LIFE+ Riverphy (LIFE11 ENV/ES/506).

Referencias

- Anderson, J.P.E. 1982. Soil respiration. En: Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney DR (Eds.), *Methods of soil analysis, Part 2* (2nd edition). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA. pp. 837-871.
- Díez, J.A. 1982. Consideraciones sobre la utilización de la técnica extractiva de Burriel-Hernando para la evaluación de fósforo asimilable en suelos. *Anal. Edaf. Agrobiol.* 41, 1345-1353.
- Ernst, W.H.O. 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry* 11, 163–167.
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42, 42–428.
- Martínez, M.J., Pérez, C. 2007. Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Murcia. 304 pp.
- Nannipieri, P., Ceccanti, B., Cervelli, S. and Matarese, E. 1980. Extraction of phosphatase, urease, protease, organic carbon and nitrogen from soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 1011–1016.
- Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. 2004. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta* 504, 217–226.
- Risser, J.A., Baker, D.E. 1990. Testing soils for toxic metals. pp. 275-298. En: Westerman, R. L. (Ed.), *Soil Testing and plant analysis*. Soil Science Society of America Special Publication 3. Madison, Wisconsin.
- Roig, A., Romero, M., Lax, A., Fernández, F.G. 1980. Estudio comparativo de métodos de determinación de capacidad de cambio catiónica en suelos calizos. *Anales de Edafología y Agrobiología* 39, 2021-2032.
- Tabatabai, M.A. 1982. Soil enzymes. En: Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of soil analysis, part 2* (2nd edition). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin. pp. 501-538.
- Tabatabai, M.A., Bremner, J.M. 1969. Use of p-nitrophenyl phosphate in assay of soil phosphatase activity. *Soil Biol. Biochem.* 1, 301-307.
- Tabatabai, M.A., Bremner, J.M. 1970. Arylsulphatase activity of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 34, 225-229.
- Vance, E.D., Brookes, P.C., Jenkinson, D.S. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biol. Biochem.* 19, 703-707.