



NIVELLS DE METALLS PESANTS A LA CONCA CATALANA DEL RIU EBRE. AVALUACIÓ DEL RISC PER A LA POBLACIÓ I L'ECOSISTEMA

**Universitat Rovira i Virgili
Facultat de Medicina i Ciències de la Salut
Departament de Ciències Mèdiques Bàsiques
Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental**

Tesi Doctoral

NÚRIA FERRÉ I HUGUET

Directors

Dr. Josep Lluís Domingo i Roig i Dra. Marta Schuhmacher Ansuategui

Reus , 2007



Premi *Estudis 2004/2005* – Fundació Caixa Sabadell.

2005 - 2007 Ajut del Consell Comarcal del Priorat i Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR).

Beca per a l'ampliació de l'abast de la Tesi per part de la Fundación Mapfre (2006-2007).
Creació de les aplicacions *HRA Metales Pesados* i *SHM Metales Pesados en Suelos* .

Premi *Estudis 2006*- Fundació Caixa Sabadell.

UIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
NIVELLS DE METALLS PESANTS A LA CONCA CATALANA DEL RIU EBRE.
AVALUACIÓ DEL RISC PER A LA POBLACIÓ I L'ECOSISTEMA
Núria Ferré Huguet
ISBN:978-84-691-0371-5/DL: T.2189-2007



Tot el que sé, ho he après mirant al riu

Sidharta (Herman Hesse)

RESUM

L'Ebre, al seu pas pels diversos assentaments localitzats en els 928 km de longitud, va rebent abocaments tant d'origen urbà com industrial i agrícola. Tots ells són transportats pel riu, alguns fins al Delta de l'Ebre. Donat que existeix un consens general, tant per part de l'administració, com per part de la població, de que la conca catalana del riu Ebre i els seus afluent al Priorat, són una zona de gran valor econòmic i ecològic; investigadors i administració han realitzat fins avui diferents estudis amb la finalitat de conèixer possibles impactes potencials deguts a la contaminació de la zona.

L'objectiu general del present projecte va ser la diagnosi de la situació actual de la conca catalana del riu Ebre i a la comarca del Priorat, mitjançant l'avaluació del risc ambiental per a la població i l'ecosistema, a partir d'anàlisis físico-químiques i de metalls (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Tl i Zn) en 30 punts de la conca. L'estudi es va realitzar en diferents matrius del sistema fluvial: aigua superficial, aigua fluvial filtrada, sediments superficials i de ribera, biota fluvial i sòls superficials de la zona de ribera. Totes les dades es van integrar per tal d'avaluar els efectes potencials de les diferents fonts de contaminació sobre l'ecosistema. Per l'avaluació del risc ambiental per a la població, es van prendre mostres d'aigua de consum i sòls superficials de les poblacions de ribera potencialment contaminades amb metalls. Es va calcular el risc potencial associat a la ingesta i l'absorció dèrmica de metalls de l'aigua, així com la ingesta, inhalació i absorció dèrmica dels metalls de les partícules de sòls.

Les quantitats absolutes de metalls dipositades al Pantà de Flix, a causa de les activitats de la planta de fosat bicàlcic, van ser molt elevades i representaven un perill evident de contaminació massiva de tot el tram de l'Ebre situat aigües avall. En el cas del Hg s'havien calculat entre 10 i 18 tones emmagatzemades en els sediments del Pantà sota la influència de la seva aigua. En general, tot i que no es va observar una contaminació puntual per metalls en l'aigua fluvial de la conca catalana del riu Ebre i els seus afluent, els sediments i la biota fluvial de l'Ebre, especialment entre el Pantà de Flix i la desembocadura mostraren una contaminació important per Hg, Cd, Cu, i Pb. No obstant això, els nivells de contaminació van ser per alguns metalls, superiors als de Flix. Molts dels compostos metàl·lics eren poc insolubles en aigua i només es van dissoldre a l'aigua en una part molt petita o en episodis molt puntuals. La matèria fina particulada, a la qual es poden adsorbir

els metalls, i ser transportada aigües avall, es va considerar com la principal font de dispersió dels residus emmagatzemats a Flix, podent suposar un risc real per a l'ecosistema.

Els nivells en sediments i en biota indicaren que existia un cert escapament de Hg procedent del Pantà de Flix. Al Priorat, les altes concentracions de Fe, Mn i Pb en sediments i biota del sistema fluvial eren de tipus puntual i natural, i provenien principalment de l'erosió i l'arrossegament dels sòls de la zona de ribera. Amb els resultats obtinguts en aquest estudi, les concentracions detectades suposarien un cert risc toxicològic per l'ecosistema fluvial i molt especialment pels organismes bentònics del riu Ebre.

En general, es va observar que el risc ambiental potencial per a la població, associat als diferents metalls amb efectes no cancerígens, va ser similar en els diferents trams de la conca catalana del riu Ebre, tant per nens com per adults. Així mateix, l'excés d'As, Fe i Pb podria augmentar els efectes potencials de tipus no cancerigen en la població resident a la conca. La contaminació natural o antropogènica d'As i Cr de les poblacions del tram fluvial del riu Ebre, i de Cd en el cas del Priorat, podria augmentar el nombre de càncers en la població resident. Aquest risc no pot considerar-se com a assumible per part de la població segons els estàndards internacionals. En el present estudi, s'ha treballat sota una hipòtesi de pitjor escenari, que acostuma a portar a una sobrevaloració dels riscos. Per exemple, s'ha partit de la suposició de que tot l'As detectat en sòls i aigua de consum era As inorgànic, i que la relació entre el Cr total analitzat i el Cr (VI) era d'1 a 6. En conseqüència, caldria determinar l'especiació de l'As (orgànic i inorgànic, As(III) i As(V) i del Cr. Amb els resultats de l'especiació, s'hauria de tornar a avaluar el risc i la variabilitat associada a aquest risc que, molt possiblement, serien menors a les presentades aquí.

AGRAÏMENTS

Aquesta és la última cosa que normalment s'escriu quan s'acaba la tesi i sembla que no, és la més difícil d'escriure. Ha estat un camí llarg i dur, un riu ple de ràpids que per fi desemboca al mar, i tot això ha estat gràcies a moltes persones. Voldria donar les gràcies a tots aquells que d'una manera o d'una altra, han estat al meu costat, alguns físicament i d'altres espiritualment, però que m'han ofert el seu suport durant aquests últims dos anys i mig.

Voldria agrair molt especialment a la Marta, la meva directora de tesi, que tant ha disfrutat recollint sediments i biota fluvial, les hores passades davant dels articles, els pòsters i davant d'aquesta tesi, sense ella de vegades hauria estat difícil seguir endavant, agrair-li la seva confiança en el meu criteri a l'hora d'escollir, redactar i presentar projectes i en la manera de realitzar la feina.

Al Martí, el meu director de tesi en funcions, que ha estat un puntal bàsic per que tot anés endavant, sense ell, de vegades això hagués estat impossible, al seu costat he estat capaç d'aprendre gairebé tot el que sé, encara que ell pensi que no és així. Gràcies per ensenyar-me l'SPSS, el MatLab, el Monte-Carlo,...per la teva serenitat i calma i sobretot per la teva dedicació.

Agraeixo també al Dr. Domingo, la seva paciència i la llibertat que m'ha donat a l'hora de fer la tesi. Agrair-li les seves correccions i el seu suport en moments difícils.

Al Willy i ara també al Jordi, que tant han disfrutat mostrejant, per totes les anàlitzes de camp i laboratori que han fet que aquesta tesi hagi estat possible.

A les *toxinenes* (la Monchi, la Roser, la Eva, l'Ana, la Tània, la Bea, l'Anabel, la Lolita, l'Amparo) i a les *neurotoxinenes* (la Teresa, la Paloma, la Silvi i la Diana), pels seus somriures i rialles, els ànims, dinars, sopars i totes les activitats "extraescolars" que hem anat fent al llarg de tot aquest temps. Als Paco's, a l'Esparza i al Jaume pels seus consells i cafès per fer la tesi. Als de Bioquímica i als de Fisio, per les xerrades i somriures, i tot el material que ens han deixat. A la Montse i la Imma del Departament, per la seva paciència i la quantitat de papers que m'han estalviat i solucionat tant ràpidament. I finalment a tota la gent de la primera planta del nostre edifici, pels seus ànims.

No em vull deixar tampoc a la gent del Servei Científic-Tècnics de la UB, al Toni, al Santi i a la Maribel, per ajudar-me i aconsellar-me amb tots els metalls de la tesi.

Igualment, a tot el personal del Parc Natural del Delta de l'Ebre i molt especialment als Guardes del Parc, de la Punta de la Banya i del Fangar, sense els quals no haguéssim pogut prendre moltes de les mostres, ni sentir les millors històries que mai ens han explicat del Delta.

Als membres de la Fundació Caixa Sabadell, que durant el 2004/2005 i el 2006/2007 han considerat que aquesta tesi mereixia realitzar-se, i que han donat el seu suport econòmic per fer-la possible. Així mateix, a la Fundación Mapfre per confiar-me una beca d'estudis per ampliar l'abast de la tesi que m'ha permès crear dues aplicacions informàtiques preparades per al públic en general.

Al Consell Comarcal del Priorat i molt especialment a l'Ester Catalán (la tieta Ester), al Joan Reig i a la Maria Secall que van posar tot el seu entusiasme des de l'any 2005, per que existissin d'una vegada per totes, dades reals de contaminació fluvial al Priorat. Entre tots vam aconseguir que l'AGAUR financés una part d'aquest estudi.

Als meus pares, als meus germans i a la Cunyi, per totes les absències dels últims dos anys i mig, la seva paciència ha estat enorme i el seu suport infinit. Especialment al Pare, un gran recollidor d'aigua i coneixedor del Priorat, sense el qual mai hagués trobat on tirar la "galleta". Al Padrí per tots els seus consells al llarg de tota una vida, per ensenyar-me a mirar la natura amb uns altres ulls. A l'Àvia i a la Tieta Maruja que des d'on són no han deixat mai d'estar al meu costat, animant-me i sentint-se orgulloses de tot el que he fet, he arribat al final com vosaltres volíeu. Finalment i no per això la menys important a la Padrina, perquè ens hem trobat a faltar molt, però en la que no he pogut deixar de pensar ni un sol moment aquests últims anys, que ha estat el meu model i ha fet que sigui com sóc.

Al Sergio que tantes vegades m'ha arreglat l'ordinador i m'ha ensenyat que feia coses que ni tant sols imaginava que la maquineta podia fer. I als meus amics, que tot i oblidar-los durant molt temps han estat allà quan més m'ha fet falta, a un cop de telèfon, i disposat a fer més del que se'ls demanava.

A la Peti per fer-me de secretaria i llegir una vegada i una altra aquesta tesi, que m'ha fet teràpia dia si, dia també i no m'ha deixat llençar la tovallola quan ja no podia més.

A tots i totes, dir gràcies ... es queda curt.

Reus-Falset, juny del 2007

RESUM

AGRAÏMENTS

0- ÍNDEX

A0-1

0- ACRÒNIMS

A1-1

1- INTRODUCCIÓ

1

1.1 - ELS METALLS PESANTS I METAL·LOIDES

2

1.1.1- Les Conques Hidrogràfiques

2

1.1.2- Els Sistemes Vius

3

1.1.3- L'aire

7

1.1.4- Els Sòls

8

1.1.5- Els Sediments

10

1.1.6- Les aigües superficials i subterrànies

11

1.2 – DESCRIPCIÓ DE LA ZONA D'ESTUDI

12

1.2.1- La Conca del riu Ebre

12

1.2.2- Descripció de la zona d'estudi

14

1.3- FONTS DE METALLS

20

1.3.1- Els sòls i la hidrogeologia

21

1.3.2- L'agricultura

23

1.3.3- La ramaderia

26

1.3.4- Els gestors de residus

27

1.3.5- Les EDARs

28

1.3.6- Les mines

30

1.3.7- Les indústries

31

1.4- CASOS RECENTS DE CONTAMINACIÓ DEL RIU EBRE

31

1.5- AVALUACIÓ DEL RISC PER A LA POBLACIÓ DE LA CONCA CATALANA DEL RIU EBRE	35
1.5.1- Etapes de l'avaluació del risc	34
1.5.2- Exposició a metalls	36
1.6- AVALUACIÓ DEL RISC PER L'ECOSISTEMA	37
1.6.1- Formulació del problema	38
1.6.2- Avaluació de l'exposició	40
1.7- TOXICOLOGIA DELS METALLS	41
1.7.1- Principis generals	41
1.7.2- L'Alumini (Al)	43
1.7.3- L'Antimoni (Sb)	44
1.7.4- L'Arsènic (As)	44
1.7.5- El Bari (Ba)	46
1.7.6- El Beril·li (Be)	46
1.7.7- El Cadmi (Cd)	47
1.7.8- El Cobalt (Co)	48
1.7.9- El Crom (Cr)	48
1.7.10- El Coure (Cu)	49
1.7.11- El Ferro	49
1.7.12- El Manganès (Mn)	50
1.7.13- El Mercuri (Hg)	52
1.7.14- El Molibdè (Mo)	52
1.7.15- El Níquel (Ni)	53
1.7.16- El Plom (Pb)	54
1.7.17- El Seleni (Se)	54
1.7.18- El Tal·li	55
1.7.19- El Vanadi	56
1.7.20- El Zinc	56

2- OBJECTIUS	59
2.1- SITUACIÓ ACTUAL DE LA CONCA CATALANA DEL RIU EBRE I JUSTIFICACIÓ DEL TREBALL	60
2.2- OBJECTIUS	60
3- MATERIALS I MÈTODES	63
3.1- AGUA FLUVIAL SUPERFICIAL I DE CONSUM	64
3.1.1- Mostreig de l'aigua fluvial superficial	64
3.1.2- Mostreig de l'aigua de consum	65
3.1.3- Aliquotat de l'aigua	66
3.1.4- Aigua fluvial i filtrada	68
3.1.5- Propietats físico-químiques i anàlisis <i>in situ</i>	69
3.1.6- Anàlisis de metalls en aigua	76
3.2- SÒLS I SEDIMENTS	78
3.2.1- Sòls en profunditat	79
3.2.2- Sòls superficials	79
3.2.3- Sediments superficials	80
3.2.4- Anàlisis físico-químiques de sòls i sediments	81
3.2.5- Pre-tractaments de sòls i sediments per a la determinació de metalls	82
3.2.6- Anàlisi de metalls en sòls i sediments	84
3.3- BIOTA FLUVIAL I DE RIBERA	86
3.3.1- Pre-tractaments de les mostres vegetals per a la determinació de metalls	87
3.3.2- Digestió de les mostres amb àcid nítric	87
3.3.3- Evaporacions de les mostres	87
3.3.4- Anàlisi de metalls en biota	88
3.4- ANÀLISI ESTADÍSTICA I REPRESENTACIÓ DELS RESULTATS	88
3.4.1- Anàlisi de components principals (ACP)	89
3.4.2- Algoritmes Self-Organizing map (SOM)	90

3.5- AVALUACIÓ DE RISCOS SOBRE LA SALUT HUMANA PER EXPOSICIÓ AMBIENTAL A METALLS	91
3.5.1- L'avaluació del risc per a la població	91
3.5.2- Exposició a metalls	93
3.5.3- Caracterització del risc	99
3.5.4- Avaluació del risc per a la població amb l'aplicació <i>HRA Metales Pesados</i>	104
3.6- AVALUCIÓ DEL RISC PER L'ECOSISTEMA	104
3.6.1- Avaluació de l'exposició	106
3.6.2- Caracterització del risc	107
4- RESULTATS I DISCUSSIÓ	113
4.1- PROPIETATS FÍSICO-QUÍMIQUES	114
4.1.1- Aigua Fluvial	114
4.1.2- Aigua de Consum	127
4.2- METALLS I METAL·LOIDES	128
4.2.1- Aigua fluvial	128
4.2.2- Aigua de consum	146
4.2.3- Sediments fluvials superficials	154
4.2.4- Sòls superficials i de ribera	162
4.2.5 Biota fluvial de la zona de ribera	171
4.3- AVALUACIÓ DE RISCOS SOBRE LA SALUT PER EXPOSICIÓ AMBIENTAL A METALLS	178
4.3.1- Avaluació de l'exposició a metalls en l'aigua de consum	178
4.3.2- Avaluació de l'exposició a metalls a partir de les partícules de sòls	184
4.3.3- Caracterització del risc no cancerigen per exposició a metalls en l'aigua de consum	189
4.3.4- Caracterització del risc no cancerigen per exposició a metalls del sòls	192
4.3.5- Caracterització del risc ambiental cancerigen per exposició a metalls en l'aigua de consum i de les partícules de sòls	199

4.3.6- Avaluació del risc per a la població amb l'aplicació <i>HRA Metales Pesados</i>	205
4.4- AVALUACIÓ DE RISCOS SOBRE L'ECOSISTEMA PER EXPOSICIÓ AMBIENTAL A METALLS	208
4.4.1- Factor d'acumulació (AF) aigua biota	208
4.4.2 - Factor d'acumulació sediment biota (BSAF)	210
4.4.3 – Coeficient de partició aigua sediment (Log Kd)	212
4.4.4- Caracterització del risc	212
5- CONCLUSIONS	219
6- BIBLIOGRAFIA	225
7- ANNEXES	
ANNEX 1- PROPIETATS FÍSICO-QUÍMIQUES DE L'AIGUA FLUVIAL	
ANNEX 2- CONCENTRACIÓ DE METALLS EN L'AIGUA I AIGUA DE CONSUM	
ANNEX 3- CONCENTRACIÓ DE METALLS EN L'AIGUA FLUVIAL FILTRADA	
ANNEX 4- CONCENTRACIÓ DE METALLS EN PARTÍCULES EN SUSPENSÍO DE L'AIGUA FLUVIAL	
ANNEX 5- CONCENTRACIÓ DE METALLS SEDIMENTS SUPERFICIALS FLUVIALS	
ANNEX 6- CONCENTRACIÓ DE METALLS SÒLS SUPERFICIALS	
ANNEX 7- CONCENTRACIÓ DE METALLS EN BIOTA FLUVIAL	
ANNEX 8- EXPOSICIÓ PREDITA A METALLS NO CANCERÍGENS	
ANNEX 9- EXPOSICIÓ PREDITA A METALLS CANCERÍGENS	

0- ACRÒNIMS

ACA	Agència Catalana de l'Aigua
AF	Factor d'acumulació biota aigua
APC	Anàlisi de components principals
APC	Anàlisi de Components Principals
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BSFA	Factors d'acumulació sediment biota
CHE	Conferderación Hidrográfica del Ebro
DARP	Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca
DE	Desviació estàndard
Der _w	Exposició estimada per absorció dèrmica dels metalls de l'aigua
Der _{soil}	Exposició estimada per absorció dèrmica dels metalls dels sòls
DO i DQO	Denominació d'Origen i Denominació d'Origen Qualificada
DWEL	Drinking Water Equivalent Level
EDARs	Estacions Depuradores d'Aigües Residuals
EDD _w	Exposició estimada per ingesta dels metalls de l'aigua
ERA	Avaluació dels risc ecològic
HI	Índex de Risc o Hazard Index
HQ	Quocient de risc o Hazard Quotient
HRA	Avaluació del risc per a la salut humana
IARC	Agència Internacional per la Recerca del Càncer
Ing _{soil}	Exposició estimada per ingesta de les partícules de sòls amb metalls
Inh _{soil}	Exposició estimada per inhalació de les partícules de sòls amb metalls
LOD	Límit de detecció
MCLG	Maximum Contaminant Level Goal
ND	No Detectat
OMS	Organització Mundial de la Salut
P	Probabilitat
PEIN	Pla d'Espais d'Interès Natural
PM10	Material Particulat inferior a 10 micres
PRGs	Preliminary Remediation Goals
PS	Partícules en suspensió dels sediments
PTS	Partícules en suspensió totals de l'aigua o l'aire
RAIS	Risk Assessment Information System
RC	Risc cancerigen

RD	Real Decret
<i>Rf_dD</i>	Dosi de referència dèrmica
<i>Rf_iD</i>	Dosi de referència per inhalació
RNC	Risc no cancerigen
<i>Rf_oD</i>	Dosi de referència oral
SAIH Ebro	Sistema Automático de Información Hidrológica de la Cuenca Hidrográfica del Ebro
SF	Factor de potència cancerígena, Cancer Slope Factor
TOC	Contingut de compostos orgànics totals o matèria orgànica
USA EPA	US Environmental Protection Agency

1.1- ELS METALLS PESANTS I METAL·LOIDES

1.1.1- LES CONQUES HIDROGRÀFIQUES

Els estudis de la qualitat de les conques hidrogràfiques han adquirit un gran interès a les últimes dècades, degut principalment al increment de la població en les seves riberes, al creixent grau d'industrialització i al ressorgiment del sector primari (CHE, 1998). A diferència dels contaminants de tipus orgànic, els metalls, no s'eliminen generalment dels ecosistemes aquàtics per processos naturals, degut principalment a que no són biodegradables. Per tant, només van canviant la seva forma química, el seu estat d'oxidació, o l'anió amb el qual s'uneixen (**Figura 1**). Les aigües acostumen a ser el camí natural a partir del qual aquests contaminants s'integren al cicle global de l'ecosistema. És potser per aquesta raó que actualment han adquirit una gran referència com a indicadors de la qualitat ecològica dels rius (CHE, 1998).

En els sistemes aquàtics es poden dissoldre les diferents sals i compostos, segons la seva solubilitat, el pH del medi, o la temperatura (**Taula 1**). La presència de diferents materials i estructures geològiques, són també una font important d'una gran varietat de ions dissolts en les aigües superficials. El seu estudi podria arribar a permetre una anàlisi del tipus de sediment que travessa una corrent d'aigua (Ramos i col·ls., 1999b). Tot això seria possible en el supòsit de que no es considerés l'activitat humana que ha alterat els diferents medis. Els sòls aporten a l'aigua que hi està en contacte, sempre en funció tant del tipus de sòl i de les característiques de l'aigua, una gran quantitat de ions. Per exemple, els sòls de les conques que provenen d'un origen geològic de l'època del primari, acostumen a aportar materials més calcaris, mentre que si pertanyen al període terciari, contindran més argiles. Els ions que es troben de forma majoritària en les aigües continentals són: sodi (Na^+), potassi (K^+), calci (Ca^{2+}), magnesi (Mg^{2+}), clorurs (Cl^-), sulfats (SO_4^{2-}) i carbonats (CO_3^-). Hi ha altres ions que es poden detectar a nivells traça, com són els corresponents a metalls (Navas i Lindhorfer, 2003).

Les concentracions de metalls en les aigües, estan directament relacionats amb les activitats humanes (agricultura, ramaderia, indústria) i les descàrregues dels afluents, però també depenen de les variacions dels cabals dels abocaments puntuals que el riu pot arribar

a rebre (Rosas, 2001). Per tant, la contaminació en els rius, es produeix, per la presència d'aquests elements que normalment no es detectarien, i que són degudes a un augment o un descens de la concentració normal de les substàncies ja existents. D'entre ells, els potencialment més tòxics són els metalls pesants, entre els que caldria destacar: l'antimoni (Sb), l'arsènic (As), el beril·li (Be), el cadmi (Cd), el coure (Cu), el crom (Cr), el mercuri (Hg), el níquel (Ni), el plom (Pb), el seleni (Se) i el Zinc (Zn).

Tenen tendència a formar associacions amb substàncies de tipus mineral (carbonats, sulfats, silicats, etc.), i en menys grau amb substàncies orgàniques, mitjançant fenòmens d'intercanvi iònic, absorció, quelació, o formació de combinacions químiques (Chapman i col·ls., 2003). Totes aquestes associacions afavoreixen l'acumulació al medi ambient, principalment en els sòls i els sediments dels llacs, rius i mars (Rosas, 2001). Poden transferir-se també fàcilment de fases sòlides (sediments, partícules en suspensió) a líquides (aigua) dels sistemes aquàtics i viceversa, afavorits per variacions dels components ambientals i biòtics. Per tant, ni les aigües, ni els sediments són compartiments estancs de metalls pesants. Poden solubilitzar-se o precipitar, per diferents fenòmens i en diferents formes químiques. Tot això pot incorporar-los a la flora i la fauna de l'ecosistema, i arribar finalment a l'home, ja sigui a través de la cadena tròfica o de l'aigua (Audry i col·ls., 2004b) **(Figura 1)**.

1.1.2- ELS SISTEMES VIUS

La importància que té l'estudi dels metalls pesants i metal·loides en les conques dels rius, també és deguda a l'elevada toxicitat d'aquests elements, a la seva alta persistència, i a la ràpida acumulació de molts d'ells en els organismes vius (Rosas, 2001). Els seus efectes tòxics no es detecten fàcilment a curt termini, a menys que es tracti d'una intoxicació aguda deguda a exposicions de dosis molt altes en períodes de temps molt curts. La majoria dels organismes van incorporant lentament els metalls pesants als seus teixits, i degut a la naturalesa d'aquests contaminants, es bioacumulen, ja que molts d'ells són difícils d'eliminar. Tant els metalls pesants com els metal·loides són elements que poden tenir un paper important en els organismes, alguns en ser part fonamental de les seves funcions fisiològiques. Existeixen evidències experimentals que han demostrat el grau d'importància biològica que els ions metàl·lics pesants tenen sobre els sistemes vius, i que segueixen un patró similar a la seva biodisponibilitat en la naturalesa (Fergusson, 1990). Per exemple,

existeix una aparent correlació entre l'abundància dels elements en l'escorça terrestre i les necessitats alimentàries d'algunes espècies vegetals. La seva presència en l'escorça terrestre és inferior al 0.10%, i gairebé sempre menor al 0.01%. Els metalls pesants però, poden actuar també com potents tòxics tant pels éssers humans com per l'ecosistema, depenent de quines siguin les seves vies d'exposició, les dosis absorbides o la naturalesa química del metall (Goel, 2006).

La bioacumulació augmenta a mesura que es puja per la xarxa tròfica, sobretot en els cas dels animals depredadors i dels humans. El terme bioacumulació es refereix justament a l'acumulació neta en un organisme de metalls que provenen de fonts biòtiques (altres organismes) o abiòtiques (sòls, aire i aigua) (US-EPA, 2002; Huijbregts, 2005). Un altre fenomen que es dona, és també la biomagnificació, que es refereix a l'acumulació progressiva de certs metalls o altres substàncies persistents d'un a un altre nivell tròfic successiu. Aquest terme relaciona finalment el coeficient de concentració en els teixits d'un organisme depredador en comparació del de la seva presa (Samecka-Cymerman i Kempers, 1996; Samecka-Cymerman i col·ls., 1997; Samecka-Cymerman i Kempers, 2001; Boluda i col·ls., 2002; Chapman i col·ls., 2003; Anton i col·ls., 2004; Audry i col·ls., 2004b; Huijbregts, 2005).

D'entre els metalls, alguns són oligoelements o micronutrients; és a dir, són elements imprescindibles pel manteniment dels sistemes bioquímics dels éssers vius (inclòs l'home) (Chandra Sekhar i col·ls., 2005). Les seves concentracions han de ser sempre inferiors a 0,01% de la massa total de l'organisme. Cal destacar el manganès (Mn), el crom (Cr), el zinc (Zn), el coure (Cu) o el ferro (Fe). D'altres, acostumen a trobar-se en els éssers vius perquè estan àmpliament distribuïts en l'escorça terrestre (Boluda i col·ls., 2002; Gil i col·ls., 2004). Alguns exemples els trobem en el Pb, el Ni, el vanadi (V), el Hg, el cadmi (Cd) i l'arsènic (As), entre d'altres (Bruce King, 1997). Petites variacions en les seves concentracions, tant disminucions com augments, poden produir efectes nocius. Sempre en funció dels nivells als quals es trobin, poden arribar a ser tòxics i a vegades produir efectes greus i crònics, fins i tot letals en els éssers vius. Alguns metalls són considerats com cancerígens per l'Agència Internacional per la Recerca del Càncer (IARC) (Batista i col·ls., 1996). El grau de toxicitat potencial i la biodisponibilitat que un metall present en un ambient determinat, depèn d'una sèrie de factors que es mostren en la **Taula 1**.

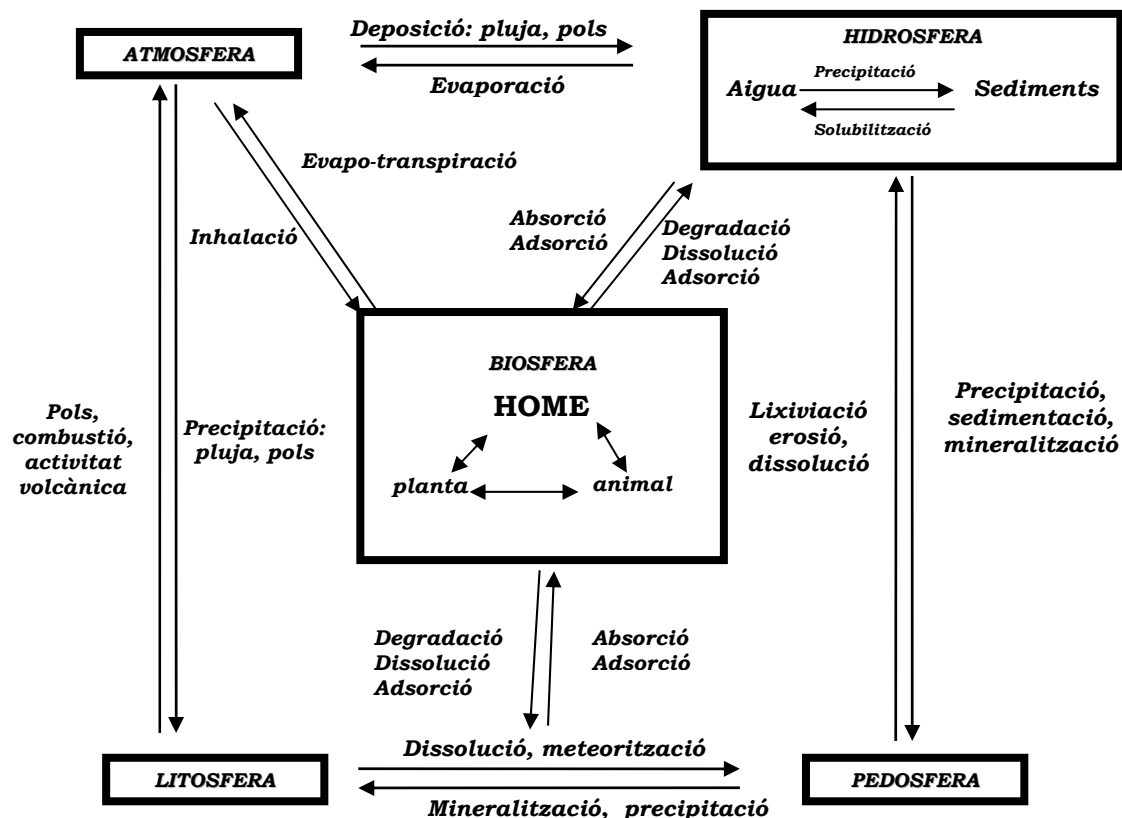


Figura 1- Possibles fonts de contaminació per metalls. Connexions entre els diversos compartiments ambientals

La toxicitat dels metalls és proporcional a la facilitat amb que aquests poden ser absorbits pels éssers vius. Per exemple, un metall dissolt en forma iònica, pot ser absorbit amb més facilitat a través de l'aigua, que no pas si es troba en la seva forma elemental, normalment poc soluble en aquest medi (veure **Taula 1**). Per altra banda, si aquest metall es troba en la seva forma iònica més reduïda, pot augmentar les possibilitats de ser oxidat a l'interior dels organismes, i que això afavoreixi la retenció en els diferents òrgans. No totes les espècies tenen la mateixa afinitat pels metalls, ni mecanismes de detoxificació o d'eliminació prou eficients com per excretar els metalls (Rosas, 2001).

Encara que habitualment, la font més important d'exposició en els éssers humans és de tipus ocupacional (Agramunt Gràcia, 2002), l'extensa difusió de molts d'aquests elements (**Figura 1**), fa que la població general resultar exposada als metalls diàriament. Donat el caràcter acumulatiu i de permanència dels metalls, aquests es troben no tan sol en diversos compartiments ambientals, sinó també en l'organisme humà (Meneses Benítez, 2002). Un

exemple ben conegut ha estat la forta correlació existent entre les emissions de plom dels vehicles que utilitzaven benzines que contenien aquest element, i els nivells tissulars detectats en la població, en els sòls de conreu i en la vegetació, tots ells corresponents a de la zona del Camp de Tarragona (Schuhmacher i col·ls., 1996). Els metalls no poden ser degradats o destruïts, i poden incorporar-se al cos humà a través de :

- l'aigua, ja sigui per ingesta o per absorció dèrmica durant la dutxa o bany (Bidone i col·ls., 2001; Rodrigues i Formoso, 2005; Lee i col·ls., 2006; US EPA, 2006a). L'aigua pot ser superficial, que prové de rius o embassaments, o bé subterrània, extreta de pous i mines.
- els sistemes aquàtics, els sediments poden actuar, com a font de metalls, ja que no s'uneixen permanentment a aquesta matriu. Poden ser alliberats a la columna d'aigua per canvis en les condicions ambientals com ara el cabal del riu, el pH, el potencial redox, l'oxigen dissolt, o la presència de quelants orgànics.
- els sòls, per ressuspensió de partícules que poden ser també ingerides, inhalades o absorbides per contacte dèrmic amb els metalls (Granero i Domingo, 2002; Nadal i col·ls., 2004c; US EPA, 2006; Mari i col·ls., 2007).
- l'aire, la contaminació atmosfèrica de partícules que contenen metalls, implica una àmplia varietat d'efectes potencialment adversos sobre la salut (US EPA, 2006; Bukowiecki i col·ls., 2007). La creixent necessitat de mobilitat de la societat moderna, ha convertit el trànsit en una de les principals causes de la contaminació atmosfèrica de partícules per combustibles fòssils (Johansson i Johansson, 2003; Al-Khashman, 2004). Les emissions de certes activitats industrials (metal·lúrgia, plantes cimenteres, etc.) són també una font important d'aquests contaminants a l'aire, així com els incendis forestals (Fergusson, 1990; Johansson i Johansson, 2003; Bi i col·ls., 2006).
- els diferents grups d'aliments. Estudis realitzats al Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental (LTSMA) (Llobet i col·ls., 2003; Bocio i col·ls., 2005a; 2005b; Falco i col·ls., 2006), han demostrat que la dieta és un dels principals factors d'exposició a metalls pesants. El grup dels peixos i mariscos, van ser els que van presentar les concentracions d'As, Cd, Hg i Pb més altes de tots els aliments estudiats (Bocio, 2004). Altres estudis publicats a Austràlia (FSANZ, 2003) o la Xina (Wanga i col·ls., 2005) han revelat que el consum d'aliments contaminats amb metalls, és una via d'exposició important a aquests elements.

Taula 1- Paràmetres ambientals que poden incidir sobre l'especiació i la biodisponibilitat de metalls i metal·loides (Rosas, 2001).

	FACTORS ABIÒTICS		Exemples
FACTORS INHERENTS DEL METALL	Disponibilitat	No crítics : Mn, Al Tòxics i relativament disponibles : As, Be, Co, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, Sb, Zn	
	Estat molecular	Estat d'oxidació, configuració molecular, anió al que estan units	
	Temps residència	Difícil de determinar	
FACTORS FÍSICO-QUÍMICS AMBIENTALS	pH	El canvi de pH modifica les espècies i les pot convertir en més o menys solubles, afavorir l'absorció, la ionització	Cd ²⁺ soluble, Cd(OH) ₂ insoluble
	Potencial redox	Un potencial redox alt afavoreix fenòmens oxidants i això pot afectar a alguns elements, produint la precipitació dels sulfurs o afavorint els processos d'absorció	Fe ³⁺ soluble Fe ₂ S ₃ insoluble Zn ²⁺ soluble ZnS insoluble
	Ions inorgànics	Afavoreixen la formació de compostos més o menys solubles, i d'altres més fàcilment absorbibles.	CO ₃ ²⁻ + Zn ²⁺ = ZnCO ₃ fàcilment absorbible
	Minerals litogènics	La càrrega superficial de determinats materials	Silicats aluminics de les argiles, òxids hidratats, magnesi, alumini,....
	Matèria orgànica	En augmentar, disminueixen els nivells de metalls pesants dissolts ja que es formen partícules col·loïdals	Quelatants orgànics (detergents) i inorgànics (EDTA)
	Temperatura	Afecta a la solubilitat	
	Contingut d'O₂	Afecta a la biota que habita en el medi	
FACTORS BIÒTICS			
FACTORS DE LA BIOSFERA	Grau de bioassimilació	L'especiació dels metalls pot ser deguda a l'acció de determinats organismes sobre els metalls : soques bacterianes, organismes bentònics, etc.	Hg ₂ ²⁺ bacteris MeHg
	Acció de la biota sobre l'especiació química	Biodegradació dels lligands orgànics, mobilitzant els metalls. Precipitació en forma d'òxid, hidròxid. Canvi de l'estat d'oxidació del metall mitjançant mecanismes de destoxificació dels organismes.	

1.1.3- L'AIRE

L'exposició a metalls es sol associar a les partícules de l'aire que provenen de diferents fonts (Nerriere i col·ls., 2007; Querol i col·ls., 2007b). L'atmosfera, pot estar potencialment contaminada per diversos elements en forma de pols, fums o aerosols, amb freqüència d'origen industrial o procedents de combustions fòssils o de la benzina (Sullivan i Krieger, 2001), o d'activitats industrials relacionades amb l'extracció o el tractament de sòls i ceràmiques (Querol i col·ls., 2004; Querol i col·ls., 2007a). La població sol estar potencialment exposada a aquests contaminants per inhalació d'aire o bé per absorció dèrmica a través de la pell (Schuhmacher i col·ls., 2004; Davydova, 2005; Nerriere i col·ls., 2007).

La vigilància de la qualitat de l'aire es realitza en diferents llocs, mitjançant el control de la presència dels contaminants en diferents punts receptors (nivells d'immissió). Les concentracions d'As, Cd, Ni i Pb són les més estudiades, i per tant les que solen mostrar-se en les bases de dades de la qualitat de l'aire disponibles a Internet. A Espanya, aquestes bases estan només disponibles per algunes comunitats autònomes (Andalusia, Astúries, Canàries, Catalunya, Comunitat Valenciana, Madrid i el País Basc).

Els nivells de metalls en matèria particulada de menys de 10 micres (PM_{10}) sol ser un dels paràmetres més crítics per tal de donar compliment amb al Real Decret 1073/2002 (BOE, 2002). Els estàndards de qualitat de l'aire ambiental inclouen les concentracions de metalls, expressades en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. S'han establert les concentracions d'As, Cd i Ni establertes per la Unió Europea en la Directiva 2004/107/CE (CEE, 2005) i del Pb en el RD 173/2002 (BOE, 2002). L'Organització Mundial de la Salut (OMS) ha establert també uns valors addicionals de qualitat de l'aire pel Mn, Hg, i V. Aquesta guia també estableix uns nivells de seguretat que es poden recomanar pel Ni i el Cr (VI) en aire (OMS, 2005).

1.1.4- ELS SÒLS

El **sòls** són biomonitors de llarg període d'exposició, als compostos químics es mantenen estables en el medi. Els seus metabòlits, s'hi acumulen al llarg del temps, per deposició. Una de les principals avantatges d'analitzar els sòls, enlloc de l'aigua fluvial o l'aigua subterrània, resideix en el fet de que els nivells de contaminació que s'obtenen

permeten establir la variació temporal d'aquesta contaminació. La presència de contaminants, de vegades no pot ser detectada en la columna d'aigua. La pluja pot desplaçar els sòls cap als barrancs i els rius, augmentant la probabilitat de contaminar-los amb partícules que contenen metalls pesants o solubilitzar les sals inorgàniques d'aquests metalls (**Figura 1**). Per tant, tot això pot suposar un risc d'incorporació d'aquests tòxics a l'aigua destinada al rec, al consum animal o humà, i en un futur, als aliments que es cultiven en la conca del diferents rius, rieres i barrancs. Les concentracions actuals de metalls a les mostres de sòls depenen de la quantitat i de la duració de l'exposició, així com de la seva persistència en el temps i les seves característiques de fixació.

De nou, l'activitat humana pot produir una contaminació dels sòls de conreu (**Figura 1**). Les principals fonts acostumen a ser els abocaments que augmenten la concentració de metalls pesants en els sòls regats amb les aigües del riu. Segons la seva forma d'associació, els metalls són susceptibles a la solubilització en les aigües fluvials, durant les diferents modificacions físico-químiques estacionals, com ara durant grans avingudes d'aigua, o durant períodes en què els cabals es troben per sota del nivell ecològic dels sistemes fluvials (US EPA, 1998a). La desoxigenació de les capes més profundes durant l'estiu, pot ocasionar la reducció química dels òxids associats a la fase sòlida, produint així, la disminució de la concentració de Fe i de Mn en els sediments. La reducció d'aquests dos elements pot ocasionar la solubilització de certs metalls absorbits en els sediments, com poden ser el Zn, el Cr i el Ni (Fergusson, 1990).

És important destacar, que la concentració de metalls en els sòls no només depèn de les fonts antropogèniques i litogèniques, sinó també de les característiques texturals, el contingut en matèria orgànica, la composició mineralògica i les deposicions dels sediments. En general, els metalls que es detecten a nivells traça, es troben associats a les partícules més petites dels materials, degut principalment a que l'absorció dels metalls i la seva complexació amb les sals iòniques es produeix en les capes més superficials de la partícula (relació àrea superficial-volum molt major) (Ramos i col·ls., 1999a). Aquest fet podria explicar que les concentracions de metalls que es detecten en punts de presa de mostra molt propers, presentin concentracions d'aquests contaminants molt diferents. Per tant, és necessari que les mostres siguin compostes, és a dir, la suma de diferents mostres individuals. També cal establir el criteri d'estudiar sempre la mateixa fracció de partícules per tal de poder comparar les concentracions de metalls pesants en mostres diferents. L'anàlisi

dels metalls en els sòls de ribera permet revelar la contaminació que possiblement no es detectaria en l'anàlisi de l'aigua, i alhora proporciona informació de les possibles zones més crítiques del sistema aquàtic i terrestre (Villarés, 2003).

1.1.5- ELS SEDIMENTS

La presència d'embassaments o pantans en el curs d'un riu, actua en general com a magatzem de matèria en suspensió i sediments. Les partícules més fines, de vegades en suspensió en l'aigua i els sediments en forma de llims, poden mobilitzar-se i circular lliurement pels rius fins a la seva desembocadura (SedNet, 2004). Els contaminants químics poden adherir-se als **sediments**, immobilitzant-se durant dècades, però els peixos que viuen sobre el fons del riu, les comunitats bentòniques, poden presentar nivells destacables de Hg i d'altres metalls (Kim i col·ls., 2006). És ben conegut i ha estat àmpliament estudiat per molts investigadors, l'efecte de biomagnificació de l'esmentat tipus de contaminants i els processos de bioacumulació en els diferents organismes. Una de les principals avantatges d'analitzar els sediments, i no l'aigua, resideix en el fet que els nivells de contaminació que s'obtenen, permeten establir la variació temporal de la contaminació (Fernandes, 1997). La presència de contaminants, a vegades no es pot detectar a l'aigua, però durant les crescudes que pateix periòdicament un riu pot provocar una mobilització dels sediments i una contaminació del fons amb partícules que contenen metalls o solubilitzar-se les sals inorgàniques d'aquests metalls (SedNet, 2004; Lin i col·ls., 2007). Tots aquests fenòmens comporten un risc d'incorporar els tòxics a l'aigua destinada als conreus i, en el futur, als aliments que es cultiven a la conca. En Xavier Ruiz, zoòleg de la Universitat de Barcelona, va poder comprovar la presència de diversos compostos i elements tòxics (DDT, PCB, metalls pesants), que provenien de fons antropogèniques aigües dalt de la zona del Delta, però que podien acabar arribant fins a la mateixa desembocadura del riu (Ruiz i Llorente, 1991). Aquests contaminants van ser detectats en els ous i teixits de diverses aus que habitaven a la zona del Delta de l'Ebre.

Per altra banda, els sediments poden actuar com a portadors i possibles fonts de contaminació, ja que els metalls pesants no es queden permanentment units a aquesta matriu, i poden ser alliberats a la columna d'aigua per canvis en les condicions ambientals com ara el pH, el potencial redox, l'oxigen dissolt o la presència de quelants orgànics (Rosas, 2001). Les aigües residuals amb sanejaments incomplets, poden introduir certs tipus de contaminants. La composició de determinats detergents, usats tant a nivell industrial

com domèstic que contenen EDTA, un potent quelant de metalls, pot provocar-ne la mobilització a la fracció aquosa (Vidal i col·ls., 2000; Rufo i col·ls., 2007). La presència de certs components que formen part de la formulació de detergents i que actuen com a tensioactius, agents blanquejadors o estabilitzants de la composició participen també participen en la mobilització dels metalls pesants (Gimeno-García i col·ls., 1999).

Els sediments es poden mobilitzar en forma de partícules en suspensió (PS) en les aigües superficials. Aquestes partícules, igualment que els sediments dels quals provenen, tenen orígens molt diversos, com poden ser la geologia, l'orografia, la pendent de la conca del riu, la vegetació o el cabal d'aigua del riu (Gammons i col·ls., 2006). Tots ells poden influir en l'alliberament de partícules a la llera i a la superfície de drenatge del riu. La matèria en suspensió és formada per una gran varietat de compostos, incloent-hi argiles, carbonats, feldespats, quars i una gran part de matèria de tipus orgànic. Els metalls generalment es troben units a òxids o hidròxids de manganès i ferro i a substàncies orgàniques (Navas i Lindhorfer, 2003).

1.1.6- LES AIGÜES SUPERFICIALS I SUBTERRÀNIES

L'OMS defineix la contaminació de les aigües dolces com una alteració de la composició de l'aigua o del seu estat, de manera que ja no reuneixen les condicions inicials d'utilització a les que s'hauria destinat en el seu estat natural (WHO, 2004; Meybeck i col·ls., 2007). Aquesta definició inclou, les modificacions de les propietats físiques, químiques o biològiques de l'aigua, que poden fer perdre-li la seva potabilitat pel consum diari o la seva utilització.

La contaminació de les **aigües superficials i subterrànies**, es produeix normalment per fonts d'origen antropogènic, i rarament d'origen natural (Gammons i col·ls., 2006). Per exemple, la salinització de l'aigua dolça que s'esdevé sovint en zones costaneres, quan s'extreuen grans quantitats d'aigua de pous i aqüífers subterranis. La contaminació per intrusió d'aigua marina es produeix quan es barreja aigua salada del mar amb aigua dolça d'un aqüífer per raó d'una extracció excessiva de l'aigua de l'aqüífer (Causape i col·ls., 2006; Rufo i col·ls., 2007).

Un augment bruscat de la temperatura de l'aigua genera la contaminació tèrmica de les aigües que provoca una disminució de l'oxigen dissolt en l'aigua. Normalment, esdevé per abocaments industrials d'aigua de sistemes de refrigeració. Per altra banda, la presència de certs xenobiòtics en l'aigua subterrània té implicacions considerables per a la salut i l'ambient de les àrees rurals i urbanes (Meybeck i col·ls., 2007; Navarro i Carbonell, 2007). Pot ser deguda a infiltracions dels contaminants per solubilització o lixiviació, per efecte de les pluges, dels abocaments incontrolats de les aigües residuals, les fosses sèptiques, o els abocaments industrials (Vidal i col·ls., 2000; Rufo i col·ls., 2007). Les aigües subterrànies o aqüífers sota àrees urbanes o rurals es poden contaminar, no només amb metalls pesants sinó amb una àmplia varietat de compostos orgànics i altres elements traça, que poden tenir efectes, tant sobre la qualitat de l'aigua destinada al consum humà com sobre el medi (Vidal i col·ls., 2000; Meybeck i col·ls., 2007).

Els metalls són introduïts en els medis aquàtics en forma particulada són ràpidament incorporats a compostos organometàl·lics o estar presents en algunes fases minerals (Munksgaard i Parry, 2001; Holemann i col·ls., 2005). Posteriorment, passen a formar part de la matèria en suspensió en les aigües superficials (PS) que es transporta en la columna d'aigua i finalment són incorporats als sediments. Pels organismes que ingereixen el sediment o la MS com aliment, aquests metalls poden causar greus efectes i, a més, traslladar-se cap als esglaons més alts de la xarxa tròfica via cadena alimentària (Chapman i col·ls., 1998). Els sediments tendeixen a mobilitzar-se en forma de partícules (Munksgaard i Parry, 2001). Aquestes, de forma anàloga als sediments dels quals provenen, poden ser originades per l'erosió dels sòls de ribera transportats al llarg del riu. Així doncs, la geologia, l'orografia, la pendent de la conca del riu, la vegetació, la pluviometria o el cabal d'aigua del riu són factors que determinen la presència i la concentració de les PS.

1.2- DESCRIPCIÓ DE LA ZONA D'ESTUDI

1.2.1- LA CONCA DEL RIU EBRE

La Conca de l'Ebre es situa al quadrant nord-est de la Península Ibèrica i ocupa una superfície total de 85.362 Km², dels quals 445 Km² pertanyen a Andorra, 502 Km² a França i la resta a Espanya. La seva Conca hidrogràfica és la més extensa d'Espanya, representant el 17% del territori peninsular espanyol. El riu Ebre, amb una longitud total de 910 Km, flueix

des de la Serralada Cantàbrica fins el Mediterrani, on desemboca formant un magnífic delta. En el seu recorregut recull les aigües procedents dels Pirineus i la serralada Cantàbrica, pel seu marge esquerra a través d'importants afluents, com són els rius Aragón, Gallego, Cinca i Segre, etc. i pel seu marge dret rep els afluents procedents del Sistema Ibèric, normalment menys cabalosos, com són els rius Oja, Iregua, Jalón o Guadalupe. En total es comptabilitzen prop de 12.000 Km de xarxa fluvial principal, segons les dades de la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE, 2005).

- **Comunitats Autònomes:** Aragó (49.53%), Catalunya (17.58%), Navarra (10.98%), Castella i Lleó (9.64%), La Rioja (5.9%), País Basc (3.21%), Castella la Manxa (1.29%), Comunitat Valenciana (0.97%) i Cantàbria (0.9%).
- **Longitud total de llits:** 12.425 km.
- **Rius principals:** Ebre, Segre, Cinca, Aragón, Gállego, Zadorra.
- **Principals poblacions:** Saragossa, Vitòria, Pamplona, Logronyo, Lleida, Osca, Miranda, Tudela i Tortosa.
- **Nombre d'embassaments:** La conca posseeix 225 embassaments, 132 d'ells amb una capacitat superior a un hectòmetre cúbic.
- **Nombre de transvasaments:** 8.

A la Conca del riu Ebre viuen aproximadament uns 2.800.000 habitants, el que suposa una densitat de 33 hab/Km², molt inferior a la mitjana espanyola de l'any 2004 (uns 79 hab/Km²). Gairebé la meitat de la població es concentra a Saragossa, Vitòria, Logronyo, Pamplona, Osca i Lleida. Caldria destacar, que hi ha una menor concentració de població en les franges finals, ja en terres catalanes.

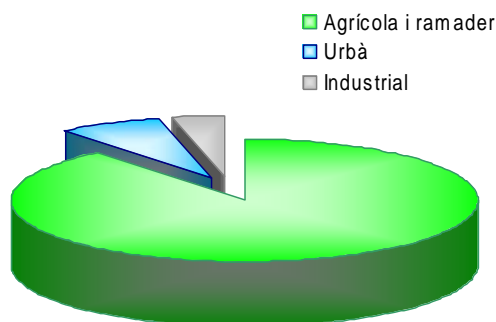


Figura 2- Ús de l'aigua a la Conca de l'Ebre (CHE, 2005).

A Catalunya, la Conca va en direcció nord-est i sud-est, amb uns 250 Km de llarg i uns 40 d'amplada. El Delta, és una formació dinàmica la qual, tant des del punt de vista hidrogràfic com geològic, ha patit variacions importants en las diferents dècades, degut principalment a les actuacions de l'home, per les construccions de les diferents preses i embassaments i de la pròpia naturalesa. El consum d'aigua subterrània en la conca ascendeix a 338 hm³, fruit de les 8.918 captacions autoritzades. El consum urbà s'alimenta en gran mesura dels embassaments, i suposa una despesa de 506 hm³/any, inclosos els usos consumits transvasats a altres conques (**Figura 2**). El consum industrial no connectat a xarxes de distribució ascendeix a 250 hm³/any. La CHE comptabilitza en la seva demarcació 800.000 hectàrees de regadius que consumeixen a l'any 6.310 hm³ d'aigua (CHE, 2007).

1.2.2- DESCRIPCIÓ DE LA ZONA D'ESTUDI

Intentar realitzar un estudi en una zona tant extensa, i avaluar-ne el grau de contaminació de les aigües, dels sòls de conreu i dels sediments de tota la conca és un objectiu molt difícil de realitzar. Per tant, per tal d'efectuar un estudi de la qualitat de la Conca, l'àrea a monitoritzar ha d'acotar-se, i s'ha reduït des de l'embassament de Riba-Roja d'Ebre, situat a la frontera de les províncies de Terol i Tarragona, fins la desembocadura del riu Ebre al mar Mediterrani, incloent les conques del riu Montsant i Siurana (**Figura 3**).

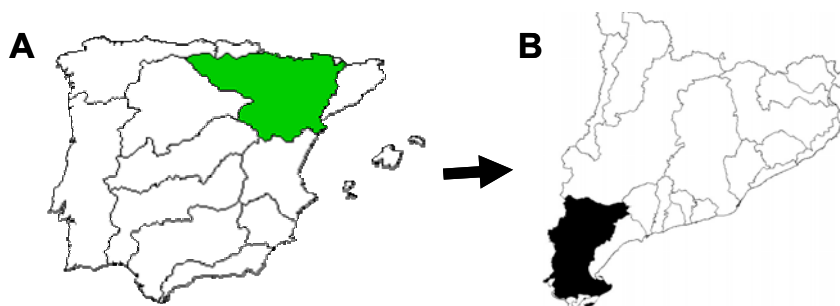


Figura 3- A: Conca de l'Ebre i B: Conca Catalana del riu Ebre del present estudi.

1.2.2.1- La conca catalana del riu Ebre

La conca catalana del riu Ebre ha adquirit gran interès en les últimes dècades, degut a l'increment de la població, al creixent grau d'industrialització i al creixement del sector primari, tant de l'agricultura com de la ramaderia (**Figura 4**). L'agricultura és una de les grans bases econòmiques de la zona, amb un renaixement del sector vinícola a la zona del

Priorat i la Terra Alta, amb un ressorgiment dels conreus d'ametllers i oliveres i un augment en la producció d'arròs, a la zona del Delta, la qual representa prop del 98% de la producció d'aquest cereal a Catalunya. Actualment, segons les dades subministrades pel Departament d'Agricultura i Ramaderia a les Terres de l'Ebre (DARP, 2004), la superfície agrícola dedicada als cultius hortícoles (tomàquets, carxofes, etc.), arbres fruiters (pressequers, pomeres, pereres) i de cítrics en la part central de la conca, concentra la majoria de les hectàrees a la zona de ribera. Aquests conreus són regats amb l'aigua del riu Ebre, i la gran majoria d'ells pertanyen a les Comunitats de Regnats dels canals del Marge Esquerra i Dret del riu. La superfície regada per tots dos canals és de 27.900 hectàrees (Ha), unes 15.200 en el marge dret i prop de 12.700 en el marge esquerra. Els productes elaborats són consumits posteriorment a tot l'Estat Espanyol i exportats a molts altres països de la Unió Europea, segons dades subministrades pel Departament d'Agricultura i Ramaderia a les Terres de l'Ebre (2004).

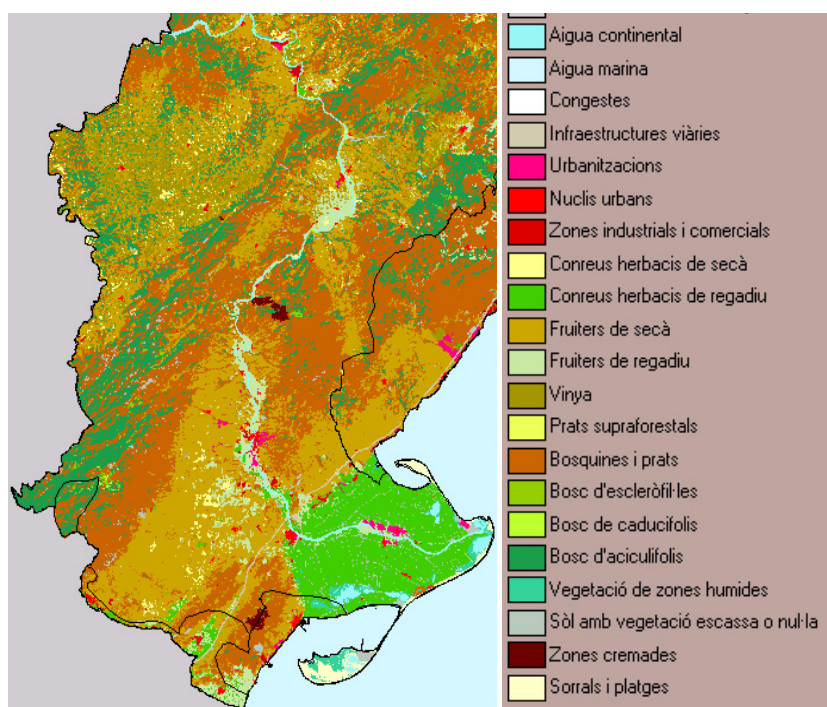


Figura 4- Usos del sòl (Miramon 1997).

L'agricultura intensiva practicada al llarg de tota la zona d'influència de les conques, pot considerar-se com a possible font difusa de contaminació per metalls pesant del riu i la seva conca. Però no ha de considerar-se com la única font de contaminació (CHE, 1998). A les Terres de l'Ebre, segons les dades subministrades pel DARP Terres de l'Ebre (2004), hi ha un total de 293 granges registrades, on es crien i s'engreixen molts tipus de bestiar

(porcí, oví, boví, aviram i vacú). La contaminació generada per aquest sector és molt complexa i difícil de caracteritzar. Els residus procedents d'aquestes explotacions, junt amb les pràctiques de ramaderia extensiva que es practiquen a la zona, es converteixen també en fonts difuses de diversos grups de contaminants (CHE, 2005).

Si l'agricultura i la ramaderia constitueixen les principals "fonts de contaminació difosa" de les aigües, la vegetació de ribera, dels sediments, biota i dels sòls de conreu, l'excés de nutrients, la presència d'agents patògens, fertilitzants i plaguicides, és un fenomen cada vegada més acusat que es manifesta, especialment en un augment de la concentració de nitrats en les aigües superficials i subterrànies generant una disminució de la seva qualitat i arribant fins hi tot a generar processos d'eutrofització en embassaments i llacs. Molts dels contaminants, a través de les diferents fonts, tant naturals com antropogèniques, poden ser arrossegats per les aigües superficials i els sediments i ser transportats per rieres, barrancs i rierols cap al riu Ebre (**Figura 5**).



Figura 5- Principals afluents del riu Ebre (Miramón, 2003).

Les demandes d'aigua del riu Ebre per a la producció d'energia elèctrica, en l'embassament de Riba-roja i Flix comporten un ús important dels recursos hídrics (CHE, 2005a). La refrigeració dels grups nuclears d'Ascó suposen també una demanda de prop de 72 m³/s que es retorna al riu gairebé en la seva totalitat. Finalment els diferents canals de la conca extreuen també aigua del riu per regar els camps de conreu de gran part de la conca (CHE, 2003).

1.2.2.2- El Delta de l'Ebre

El Delta de l'Ebre és una formació, la dinàmica del qual tant des del punt de vista hidrogràfic com geomorfològic, ha anat variant al llarg dels anys degut a les actuacions realitzades per l'home. El desenvolupament i l'evolució de la superfície del Delta també estan condicionats per les activitats humanes i naturals (Causape i col·ls., 2006). L'agricultura és una de les grans bases econòmiques, on predomina evidentment el conreu de l'arròs, que representa prop del 98% de la producció del cultiu d'aquest cereal a Catalunya. L'economia és reforçada també per l'activitat pesquera, amb ports tant importants com els de Sant Carles de la Ràpita, l'Ampolla, les Cases d'Alcanar o l'Ametlla. Es produeixen prop de 9.000 tones anuals de peix i marisc (prop del 15% del total de la producció a Catalunya). L'activitat pesquera es troba directament lligada al riu Ebre, degut a que un major transport de la matèria orgànica en el riu afavoreix el creixement de les espècies de la base de la cadena tròfica, augmentant-ne la seva producció (Poch, 2001). La pesca, juntament amb la cria de musclos, representa també un paper important en l'economia de la zona (Mañosa i col·ls., 2001). D'aquí la necessitat de garantir que les aigües que arriben a les badies siguin les adequades pel que fa als nivells de contaminació o capacitat d'eutrofització.

Les dues badies que es troben a banda i banda del Delta, la dels Alfacs i la de la Punta de la Banya, representen ecosistemes on l'aigua dolça (procedent principalment de l'afluència dels conreus d'arròs) es barreja amb l'aigua salobre del mar. El llenguado, el lluç, el salmó, el rap, el grúmol, els musclos, els llagostins, la sèpia, la cigala o el cargol de mar, en són alguns dels exemples més importants de peix i marisc que podem trobar als mercats catalans i que provenen de les costes del Delta (Fasola i Ruiz, 1996). En aquesta zona també podem trobar-hi activitat ramadera, amb caps de bestiar porcíns, bovins, ovins i fins hi tot també es crien i engreixen aus.

La indústria s'ha desenvolupat poc, a excepció evidentment de la relacionada amb l'agricultura. La caça i la pesca havien estat sempre un gran atractiu turístic al Delta, però actualment, la font principal de turisme no és d'aquest tipus sinó pel seu atractiu paisatgístic, la seva flora i la seva fauna (Guitart i col·ls., 1998). És important destacar que el Delta de l'Ebre s'extén al llarg de gairebé 8.000 hectàrees de canals, llacunes i dunes arenoses. La vegetació és una altra de les riqueses del Delta, com també ho és la gran quantitat d'aus, amb prop de 100.000 exemplars distribuïts en més de 300 espècies, cosa que representa

gairebé el 60% de las espècies europees. Tot aquest conjunt fa que també es converteixi en una gran zona d'interès científic (Mañosa i col·ls., 2001).

El 20% de la superfície es manté com a àrees naturals, majoritàriament al llarg de la costa, formada per platges arenoses, llacunes, aigua dolça, pantans salobres, canyars i associacions d'hàbitats incloses en zones humides costeres (*Parc Natural del Delta de l'Ebre*, 2003). L'any 1983, la Generalitat de Catalunya va decretar la franja costanera (7.736 Ha) com a Parc Natural del Delta de l'Ebre. L'any 1992, aquest fou inclòs dins els espais PEIN (zones específiques d'interès natural), elevant a 11.530 Ha el total protegit. La combinació de Parc Natural i PEIN féu que la Generalitat el proposés com a Lloc d'Importància Comunitària (LIC), passant a formar part de la xarxa d'àrees protegides Natura 2000 de la Unió Europea (segons la directiva d'Hàbitats 92/43/EEC). El Parc comprèn des de les Reserves de la Fauna de l'Illa de Buda, les Llacunes, Els Calaixos, la Punta del Fangar i Llacuna de la Tancada, les reserves Naturals de la Illa de Sapinya i la Punta de la Banya. Ens trobem davant de 18 tipus d'hàbitats naturals d'interès comunitari, incloent-hi 2 hàbitats d'alta prioritat: les llacunes costaneres i els pantans calcaris (Mañosa i col·ls., 2001).

L'ecosistema deltàic realitza la funció de purificació de l'aigua, representant així un dels ecosistemes més productius en una àrea molt extensa. El Delta és conegut per la seva gran biodiversitat. La comunitat vegetal s'eleva a 515 espècies, essent 8 d'elles d'importància internacional. La riquesa de la fauna també és excepcional, posant especial èmfasi en 69 espècies vertebrades, la majoria d'elles aus (Fasola i Ruiz, 1996; Mañosa i col·ls., 2001). Les més destacades són: l'agró blanc, el capó reial, el bitó, el martinet ros i el flamenc, a les quals s'uneixen desenes de milers d'ànecs i ocells limícols (Mateo i col·ls., 1998). La colònia de gavines d'Audouin, compta amb més de 4.000 parelles, cosa que la converteix en la major colònia coneguda en tot el món d'aquesta espècie. El Delta de l'Ebre ha estat declarat doncs com a Zona d'Especial Protecció per a les Aus i ha estat introduït en el llistat de Zones Humides d'Importància Internacional o Conveni Ramsar.

1.2.2.3- El Priorat

El Priorat és una comarca a cavall entre el Camp de Tarragona i les Terres de l'Ebre, que limita amb les comarques del Baix Camp, la Ribera d'Ebre, les Garrigues i la Conca de Barberà. La població resident a la comarca, l'any 2005, segons l'Institut d'Estadística de

Catalunya era de 9.665 habitants, amb una superfície total de 498,6 Km², i amb una densitat de població de 19.4 hab./Km².

La comarca està situada entre la Serra de Montsant, al nord, i el conjunt format per la Mola de Colldejou, la Serra de Llaberia i la Serra de Santa Marina, al sud. És una comarca de clima continental, sec i calorós a l'estiu i fred a l'hivern. El Montsant és un espai d'una especial singularitat geològica i paisatgística que acull destacats valors naturals, propis de les serres prelitorals i que encara conserva un baix grau d'artificialització. El Montsant i el seu entorn té un important patrimoni arqueològic, arquitectònic i etnogràfic. El riu que neix a l'altiplà de Prades porta el seu mateix nom i travessa la part nord del Parc del Montsant (Figura 6).

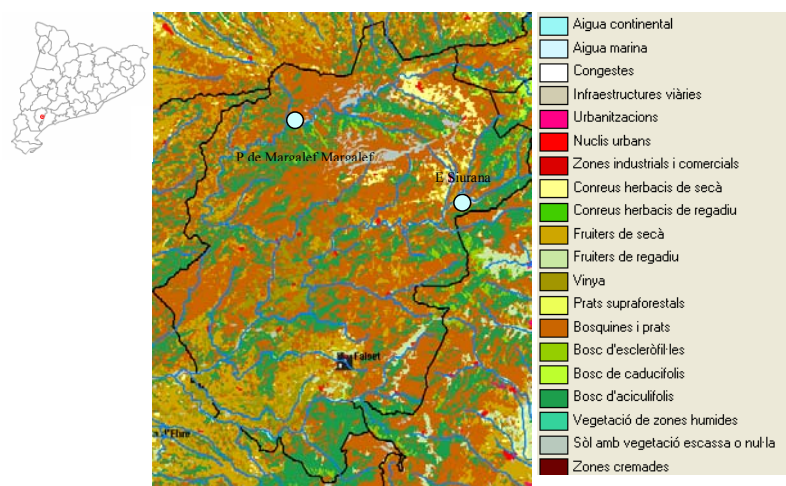


Figura 6- Usos del sòl a la Comarca del Priorat (Miramon, Generalitat de Catalunya, 2002).

A la vall del riu Montsant es cultiven tant oliveres, ametllers com vinya en una orografia complexa. Un bon grapat de barrancs esquerps vessen les aigües al riu Montsant, el qual més avall i ja fora del parc aporta les seves aigües al riu Siurana al terme municipal de Bellmunt del Priorat. El riu Siurana és un afluent de la marge esquerra de l'Ebre. Neix a les Muntanyes de Prades, alimenta el Pantà de Siurana al terme de Cornudella de Montsant i travessa el Priorat històric abans de desembocar a l'Ebre a l'alçada de Garcia (Figures 5 i 6). El riu Cortiella neix al terme municipal d'Alforja i corre transversalment per les muntanyes de la serra del Molló, de llevant a ponent pel mig del terme municipal de Porrera fins a desembocar al riu Siurana. Pràcticament tot el terme municipal de Porrera està format per

llicorella paleozòica, coberta abans de vinya, molt reduïda d'ençà de l'aparició de la fil·loxera.

El vi ha tingut històricament una gran importància al Priorat. Les característiques del sòl i del clima donen al vi unes qualitats molt diferenciadores i específiques. Al sector central de la comarca, conegut com a "Priorat històric", s'hi cultiva la vinya. El vi que en surt, de la Denominació d'Origen Qualificada Priorat (DQO), és dels més prestigiosos del món. Els pobles que no són DOQ Priorat (Falset, Marçà, Capçanes, etc.) produeixen vi de la Denominació d'Origen Montsant. La comarca del Priorat és una de les zones de producció de l'oli amb denominació d'origen "Siurana". Aquest oli ha de produir-se amb la varietat d'oliva arbequina i s'hi admet una petita quantitat de rojal i de morruda. D'altra banda, el conreu de fruita dolça (préssec i cirera) comença a tenir certa importància. El Priorat té una superfície de 19.783 hectàrees, de les quals unes 1.700 estan plantades amb vinya (**Figures 5**).

El Priorat va perdre molta població durant el segle XX. Amb tot, modernament es percep una certa recuperació demogràfica aquest últims anys, vinculada a la recuperació econòmica de la comarca, i que es concentra principalment a la zona nord i sud de la comarca. Els rius Cortiella, Montsant i Siurana, amb els seus corresponents embassaments i pantans, formen part del reservori natural, tant d'aigües superficials com subterrànies de la comarca del Priorat. La CHE és l'organisme encarregat de la supervisió i la concessió dels permisos d'ús agrícola i ramader de l'aigua, mentre que l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) ho és de la xarxa d'abastament municipal. Cap dels dos organismes ha realitzat estudis de metalls pesants en aigües superficials o subterrànies en tota la comarca Prioratina. Tampoc s'han publicat estudis de metalls pesants en els sòls de conreu de la comarca o en la zona de ribera de les conques dels rius Cortiella, Montsant i Siurana.

1.3- FONTS DE METALLS

Independentment dels nivells de metalls presents a la naturalesa, deguts principalment a la geomorfologia dels terrenys, l'activitat humana i concretament els processos agrícoles, ramaders i industrials, són sens dubte, les fonts més grans d'exposició

ambiental a metalls pesants. Per tant, els ecosistemes en general, incloent la població, poden estar exposats a aquests tipus de metalls pesants, considerats com contaminants ambientals (**Figura 1**) (Meneses i col·ls., 1999; Rosas, 2001; Meneses i col·ls., 2002).

1.3.1- ELS SÒLS I LA HIDROGEOLOGIA

La incorporació dels metalls al cicle hidrològic, pot procedir de diferents fonts. Les fonts d'origen litogènic o geoquímic, a partir dels minerals, per causes naturals com poden ser l'erosió provocada pel vent i la pluja, la descomposició de les roques, etc. Així, els sediments i conglomerats calcaris terciaris: pissarres paleozoiques, carboníferes i llicorelles, són formades bàsicament per compostos de sílice (SiO_2), de carbonat càlcic (CaCO_3) i sulfats de calci (CaSO_4), que retenen amb certa facilitat els metalls i també es descomponen per l'acció mecànica del vent i l'aigua (Navas i Lindhorfer, 2003; Martinez i col·ls., 2006). Els metalls que es detecten en els diferents compartiments ambientals són probablement deguts a la seva presència natural en l'escorça terrestre. Per exemple, els sòls que provenen de roques metamòrfiques bàsiques i ultrabàsiques (amfibolites, serpentines o granulites) presenten alts continguts en elements metàl·lics com per exemple el Cr, Ni, Cu i Mn (Dawson i Macklin, 1998; Navas i Lindhorfer, 2003; Ouyang i col·ls., 2006a) (**Taula 2**). Aquests metalls es mantenen units a les roques en formes molt estables i difícilment assimilables pels organismes.

Per diferents causes, l'erosió del vent i la pluja o moviment de sòls poden ser alliberats (**Figura 1**). Aquest procés sol donar-se de manera natural, dipositant-se en els sòls de conreu o bé solubilitzant-se en les aigües superficials i/o subterrànies. Depenent de les seves formes químiques i la seva concentració, poden arribar a suposar un risc, tant per a la població com pels ecosistemes (Samecka-Cymerman i Kempers, 2003; Pruvot i col·ls., 2006).

De les dades de la **Taula 2** es desprèn que un element com l'As multiplica el seu contingut per 13 al passar d'una roca sedimentària (calcita) a una metamòrfica com un esquist, en el que es produeix una forta concentració d'aquest metal·loid. Elements com el Cr i el Cu, incrementen el seu contingut en més de vint vegades, en passar d'una roca ígnia àcida com el granit, a una bàsica com el basalt. El cas és fins i tot més significatiu quan es tracta del Ni. Mentre que amb el Pb succeeix tot el contrari, és més abundant en les roques

àcides que en les bàsiques. Tot això es tradueix en el seu contingut en els sòls, que es desenvolupen sobre aquest tipus de materials. Per això existeix una gran variabilitat en el contingut de diversos metalls en diferents sòls.

Taula 2- Concentracions de metalls en sòls, expressades en mg/kg (FAO, 2003).

Element	Granit	Basalt	Esquist	Caliça	Arenisca	Sòls
Al	77000.0	88000.0	88000.0	90000.0	43000.0	71000.0
As	1.50	1.50	13.00	1.00	1.00	6.00
Ba						
Be						
Cd	0.09	0.13	0.22	0.03	0.05	0.35
Co	1.00	35.00	19.00	0.10	0.30	8.00
Cr	4.00	90.00	90.00	11.00	35.00	70.00
Cu	13.00	90.00	39.00	5.50	30.00	30.00
Fe	27000.0	56000.0	48000.0	17000.0	29000.0	40000.0
Hg	0.08	0.01	0.01	0.18	0.29	0.06
Mn	400.0	1500.0	850.0	620.0	460.0	1000.0
Mo	2.00	1.00	2.60	0,16	0.20	1.20
Ni	0.50	150.00	68.00	7.00	9.00	50.00
Pb	24.00	3.00	23.00	5.70	10.00	35.00
Se	0.05	0.05	0.50	0,03	0.01	0.40
Sn	3.50	1.00	6.00	0.50	0.50	4.00
Tl						
V						
Zn	52.00	100.0	120.0	20.00	30.00	90.00

Cal considerar el que es coneix com nivell geoquímic d'un element determinat, abans de parlar de contaminació antropogènica del sòl (Navas i Lindhorfer, 2003). Només s'hauria de parlar de contaminació per metalls pesants en els sòls, quan el seu contingut excedeix considerablement els valors habituals en el tipus de sòls que s'està considerant. Aquestes anomalies geoquímiques poden arribar a valors que suposen un greu perill per a les plantes i animals que habiten en aquets sòls, i pels consumidors de la vegetació que s'inicia en els herbívors (Navas i Machín, 2002).

A pH àcids dels sòls i sediments, els elements metàl·lics que contenen, poden mobilitzar-se, tendint a acumular-se a les capes més superficials, que són justament les biològicament més actives, convertint-los en elements més accessibles pels vegetals (Luster i col·ls., 2006; Rodriguez Martin i col·ls., 2006). Poden, per exemple, ser solubilitzats dels

sediments cap a les aigües del riu (**Figura 1**). És important destacar que les roques ígnies àcides, com per exemple el granit i les roques sedimentàries (arenisques o les roques calcàries), i els sediments i sòls que en deriven, contenen grans quantitats de metalls.

Els percentatges més alts corresponen al Cr, Mn i Ni, mentre que el Co, Cu, Zn i Pb es presenten en menors quantitats. Finalment els mínims continguts corresponen a l'As, Cd i Hg (Cruse i Lyons, 2004). El mapa hidrogeològic de la conca catalana del riu Ebre és molt complexe (**Figures 7 i 8**). A prop de la localitat de Flix, en la unitat dels Ports de Besseit, és d'origen Terciari, format per conglomerats, arenas, feldspats, pedres calcàries, pissarres (Navas i Lindhorfer, 2003).

Aquests tipus de roques estan formades bàsicament per compostos de sílice (SiO_2), de carbonat càlcic (CaCO_3) i sulfats de calci (CaSO_4), que retenen amb certa facilitat els metalls (CHE, 1998). La serralada del Montsant, és constituïda per sediments i conglomerats calcaris terciaris, pissarres paleozoiques, carboníferes i llicorelles. Es descomponen per l'acció mecànica del vent i l'aigua. Tots ells, poden acabar generant un tipus de sòls molt diferenciats en la conca, alguns més rics en pissarra, argiles i granits en descomposició, típics de la zona de Flix o Garcia, i d'altres com els terrenys de conreu d'arròs del Delta de l'Ebre, amb major quantitat de graves, llims o argiles al·luvials. A la comarca del Priorat, els sòls són més rics en pissarres, argiles i granits en descomposició, típics de la zona del Priorat antic, i d'altres com els terrenys de conreu de la DO Montsant, on els sòls són més pobres, d'origen quaternari i formats per molta pedra, grava i pissarra (CHE, 2006).

1.3.2- L'AGRICULTURA

L'**agricultura** implica l'ús de forma perllongada de fertilitzants i plaguicides que contenen metalls pesants, bé com a principis actius o bé com a impureses (Zn, As, Cd i Pb) (Gimeno-García i col·ls., 1999). Aquest fet podria arribar a incrementar els seus nivells en el sòls destinats al conreu. En el cas de la conca central del riu Ebre i del Delta de l'Ebre, els diferents sistemes de rec i la inundació dels camps pot afavorir també aquest procés. Degut a les pràctiques agrícoles, el moviment dels sòls ha fet aflorar antigues capes de sòls i ha alterat greument els nivells piezomètrics dels terrenys (Isidoro i col·ls., 2006; Rodriguez Martin i col·ls., 2006). S'ha afavorit l'erosió dels sòls i juntament amb l'efecte de la pluja i del vent, la mobilització dels metalls procedents tant dels sòls, com dels plaguicides i fertilitzants cap als barrancs i els rius afluents de l'Ebre (Causape i col·ls., 2006).

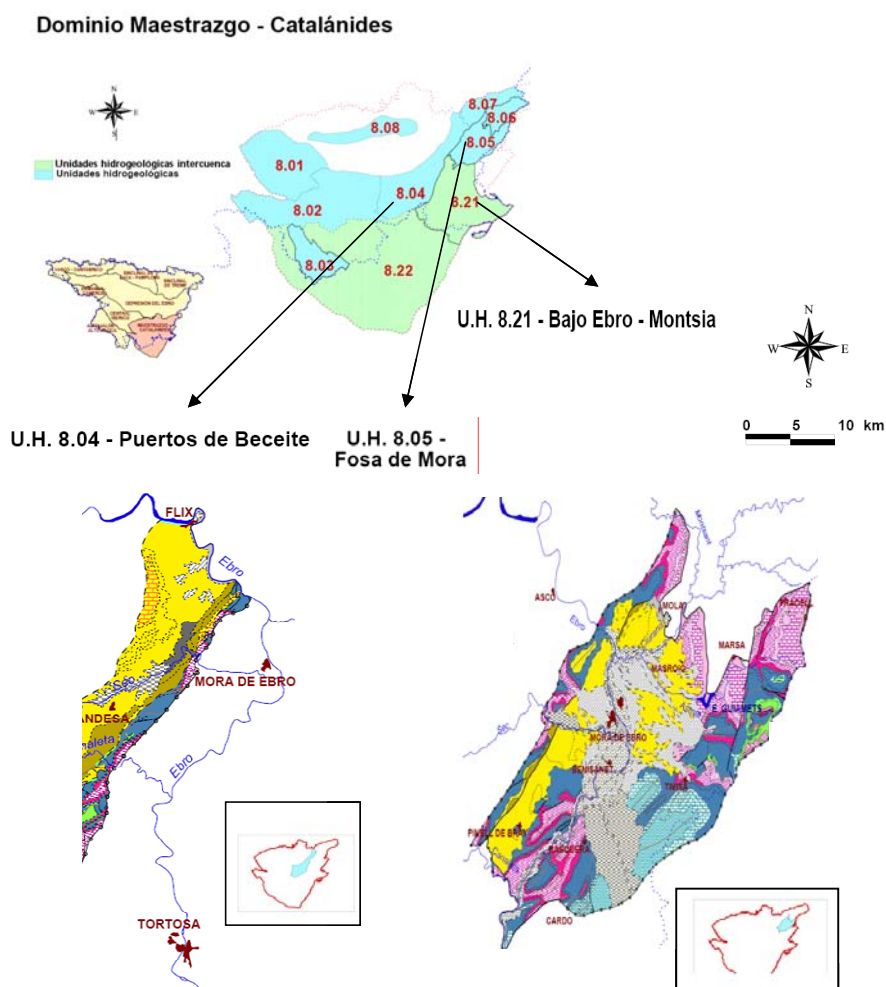


Figura 7- Hidrogeologia del Domini Ibèric Maestrazgo – Catalánides. Ports de Besseit i Fossa de Móra (CHE, 2006).

Els metalls s'acumulen en el sòls de conreu i poden, tot i que hagin transcorregut períodes de temps llarg després de la seva aplicació com a impureses de fertilitzants, ser absorbits per les plantes o ser desplaçats en períodes de pluges intenses cap a barrancs o rius (Gimeno-García i col·ls., 1999; Gil i col·ls., 2004; Ekosse i col·ls., 2006) (**Figura 9**). Segons les dades subministrades per les diferents denominacions d'origen de la conca catalana del riu Ebre (DQO Priorat, DO Montsant, DOQ Arròs del Delta), els productes fitosanitaris autoritzats (admesos en el Registre Únic Europeu i la Guia de Productes Fitosanitaris del Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca) inclouen l'ús de plaguicides

inorgànics. Aquests insecticides fluorats o solucions de sulfat cúpric són molt comuns en l'agricultura de la zona.

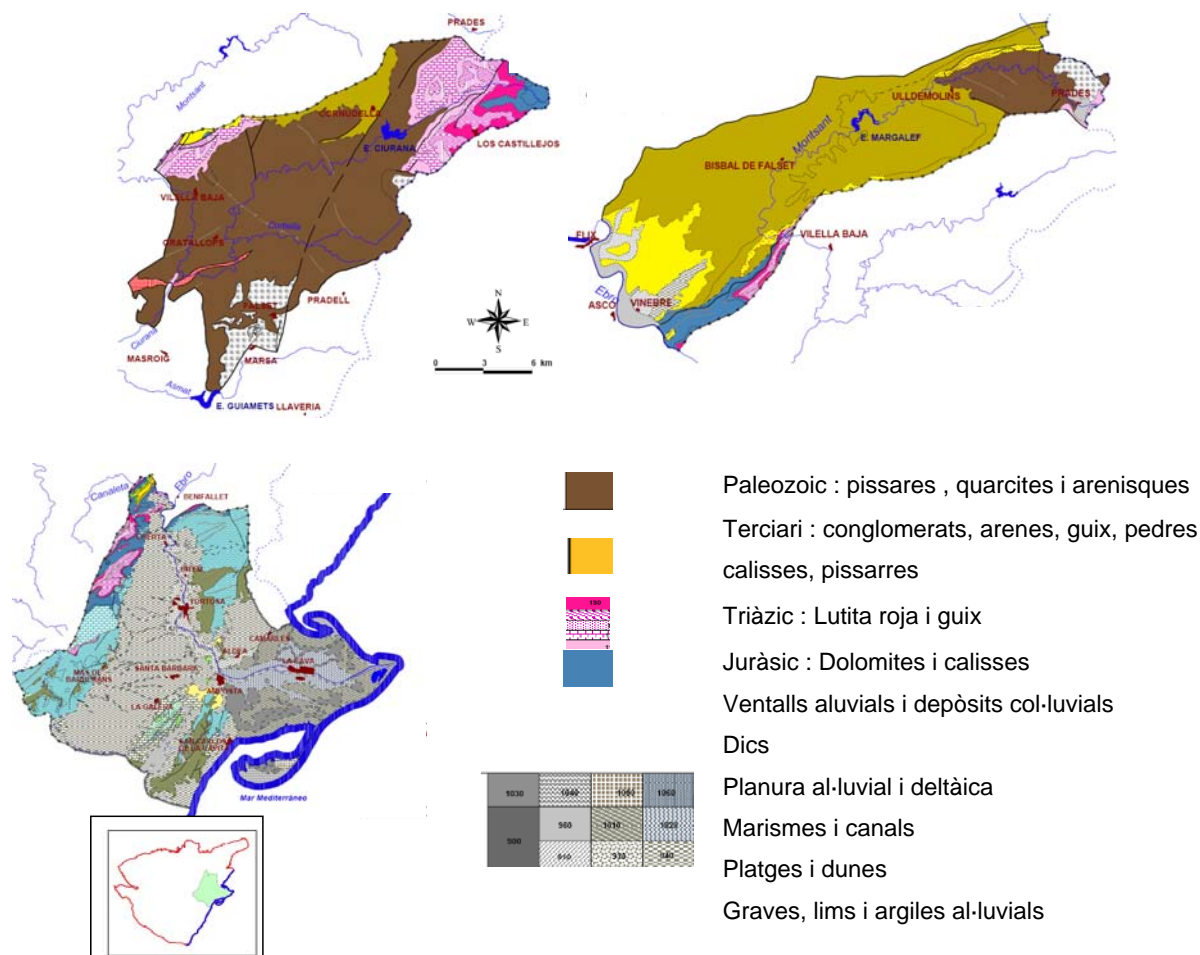


Figura 8- Hidrogeologia del Domini Ibèric Maestrazgo – Catalánides. Vall riu Siurana (esquerra) i Vall del riu Montsant (dreta); Baix Ebre i Montsià. (CHE, 2006).

És important destacar que fins a finals de l'any 2002, es permetia l'ús d'insecticides arsenicals, però que actualment s'ha prohibit la seva utilització, a causa que els compostos que contenen arsènic són molt tòxics. Van ser utilitzats indiscriminadament i de manera prolongada des dels anys 60. Els compostos arsenicals s'acumulen en el sòls de conreu i poden, malgrat que faci molts anys de la seva aplicació, ser absorbits per les plantes o ser desplaçats en períodes de pluges intenses cap a barrancs o rius, o contaminar els aqüífers per filtracions (Rodríguez Martín i col·ls., 2006). Entre els insecticides arsenicals es destaquen: arseniat de plom, arseniat càlcic, arseniat bàsic de coure, i verd de París (metaarseniat i acetat cúpric). És important realçar que els compostos arsenicals inorgànics

poden ser molt tòxics per l'home quan són utilitzats de manera prolongada en els conreus. Per exemple, a la zona de Bangla Desh (Índia) s'han produït intoxicacions arsenicals degudes a la contaminació dels aqüífers per aquest metall pesant, que a més és cancerigen (Al Rmalli i col·ls., 2005). Altres productes d'ampli espectre utilitzats són els fungicides inorgànics, com el conegut Caldo Bordolès, que es prepara a partir d'una suspensió de calç en aigua en una solució de sulfat cúpric. Altres fitotòxics són l'aigua celeste (sulfat cúpric i hidròxid cúpric) o bé els fungicides mercurials, àmpliament utilitzats en l'agricultura ecològica (DARP, 2002).

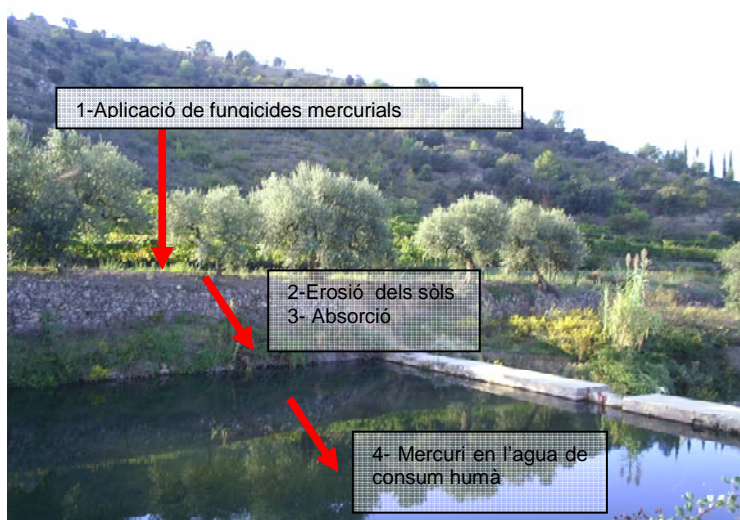


Figura 9- Fonts de metalls a la conca de l'Ebre deguts a l'agricultura (DARP, 2002).

1.3.3- LA RAMADERIA

A la Conca catalana del riu Ebre, actualment, i segons dades subministrades pel Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca de la Generalitat de Catalunya, hi ha més de 1000 explotacions ramaderes (**Figura 10**), amb gairebé 3,000,000 de caps de bestiar porcí, oví, boví i aviar. La contaminació de sòls amb dejeccions ramaderes per aplicació directa en els sòls com a fertilitzants suposa una potencial transferència d'aquests contaminants cap a les aigües fluvials, subterrànies i les plantes (Lacalle Pareja i col·ls., 2003). En molts dels casos, l'ús de purins (origen porcí) i gallinassa (d'origen aviar), té una justificació basada en el manteniment o increment de la producció, però en molts d'altres l'ús indiscriminat pot portar a una acumulació en el medi amb efectes perjudicials per als éssers vius (Franco i col·ls., 2006; Margui i col·ls., 2007).

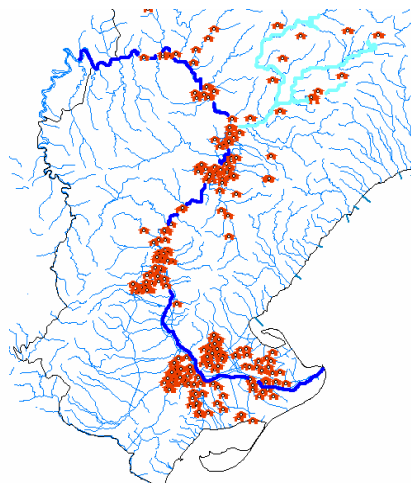


Figura 10- Granges de la conca catalana del riu Ebre (blau fosc) i els seus afluents (blau clar)- Dades cedides pel DARP de les Terres de l'Ebre .

En l'Annex 5 de l'Ordre del 28 de Maig de 1998 sobre fertilitzants i afins, es van establir els materials amb valor fertilitzant aportats al sòl, de manera que no continguessin concentracions de metalls pesants superiors als criteris establerts i presentats a la **Taula 3** (BOE, 1998). Els que tenen un major interès ambiental, en presentar concentracions altes en dejeccions ramaderes són: l'As, Cr, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb i el Se. Alguns d'aquests metalls pesants o metal·loids són essencials, a baixes concentracions, per al creixement de les plantes, com és el cas del Cu, Zn, Mo i Ni.

Taula 3- Concentracions màximes de metalls en fertilitzants dels sòls, expressades en mg/kg de matèria seca (BOE, 1998).

<u>Element</u>	<u>Concentració mg/kg</u>
Cd	3.00
Cu	450.0
Ni	120.0
Pb	150.0
Zn	1100.0
Hg	5.00
Cr	400.0

1.3.4- ELS GESTORS DE RESIDUS

Els **abocadors municipals (Figura 11)**, actualment clausurats, van ser utilitzats per dipositar els residus sòlids urbans durant dècades. Aquests encara contenen metalls,

principalment a la fracció inorgànica. La major part es mantenen inerts durant els processos de combustió i passen a formar part de les cendres (Schuhmacher i col·ls., 1999). Aquells que no s'incineren, sinó que són dipositats i coberts amb sòls, poden contenir Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, i Zn, degut sobretot, a residus metàl·lics domèstics (piles, pintures, termòmetres, llaunes, etc.) i poden contaminar els aqüífers subterranis i les aigües superficials per solubilització a l'aigua o per lixiviació (Meneses Benítez, 2002).

A la conca catalana del riu Ebre existeixen altres fonts de metalls que poden provenir de gestors de residus industrials, gestors de residus municipals o ramaders. Audry i col·laboradors (Lot-Garonne, França) (Audry i col·ls., 2004b) les mines d'Aznalcollar (riu Guadiamar, Parc Natural de Doñana) Cabrera i col·laboradors (Cabrera i col·ls., 1999) i Nagel i col·laboradors (2003), són clars exemples de que la presència de gestors de residus ha de ser considerada com una potencial font de metalls.

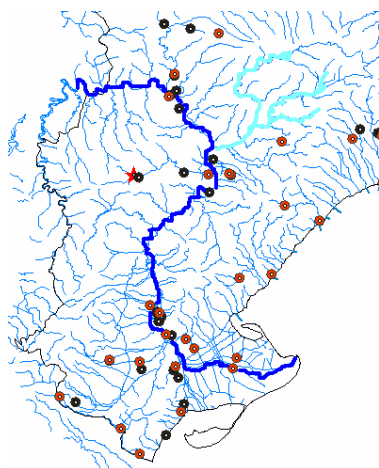


Figura 11- Gestors de residus municipals (vermell), industrials (negre) i ramaders (estrella vermella) de la conca catalana del riu Ebre (blau fosc) i els seus afluents (blau clar) (Miramon, 2007).

1.3.5- LES EDARs

Les **estacions depuradores d'aigües residuals** (EDARs), utilitzen sistemes de depuració de les aigües residuals urbanes. Aquests consisteixen en una sèrie de procediments que intenten retornar a l'aigua, una vegada utilitzada per a diferents usos, amb unes característiques físiques, químiques i biològiques molt semblants al seu estat natural, o almenys amb unes característiques que facin possible que el receptor i els seus

mecanismes d'autodepuració recuperen aquest estat natural (**Figura 12**) (Atauri Mezquida i col·ls., 2005).



Figura 12- EDARs a la conca catalana del riu Ebre (blau fosc) i els seus afluents (blau clar)- Miramon 2007.

Per exemple, alguns contaminants, com els associats als abocaments d'aigües residuals d'origen urbà o els procedents de les fonts fluvials àcides, entren en el sistema fluvial en forma de col·loïds i ràpidament es converteixen en partícules sòlides a causa dels processos de floculació que ocorren en els rius a causa de canvis bruscos entre la química de les seves aigües i la font de metalls. Les aigües residuals poden tenir diversos orígens: domèstic, agrícola, industrial i d'escorriment. Aquestes aigües contenen tot tipus de contaminants :

- Les **aigües residuals** domèstiques provenen de cases, escoles, hospitals, etc. Contenen sobretot contaminants orgànics (orina, femta, restes de menjar, etc.) i també poden contenir microorganismes patògens procedents de persones malaltes i d'altres éssers vius. També contenen productes de neteja, olis i restes de pintures (Navarro i Carbonell, 2007).
- Les **aigües residuals agrícoles** poden contenir fertilitzants i pesticides que provenen de l'aigua de reg.
- Les **aigües residuals d'origen industrial** poden contenir productes que no es descomponen, per exemple plàstics o llaunes, i substàncies tòxiques. Alguns dels tòxics inorgànics presents a les aigües residuals industrials són: l'As, el cianur, el Cr, el Pb i el Cd (Navarro i Carbonell, 2007).

- Les **aigües d'escoriment** circulen pels carrers i teulades quan plou. Poden arrossegar tota mena de materials.

El tractament terciari de les aigües residuals, que suposa processos de decantació terciària i tractaments específics depèn dels productes químics existents a l'aigua residual. Té com finalitat eliminar determinats contaminants específics que romanen després del tractament secundari, com són els metalls pesants, els nutrients, isòtops radioactius, etc. Per realitzar aquest tipus de tractament, s'utilitzen diversos mètodes específics (intercanvi iònic, ultrafiltració, osmosi inversa, etc.) que són molt cars, i que no s'han implantat en les EDARs de la conca catalana del riu Ebre.

1.3.6- LES MINES

L'**activitat minera** (Ribarroja i Bellmunt del Priorat) que es va donar a les comarques tarragonines, des de principi de segle XX, i que actualment ha finalitzat per la clausura de les diferents explotacions mineres, fa que les seves ubicacions, sempre pròximes als rius, les converteixen també en possibles fonts antropogèniques de metalls pesants (**Figura 13**).

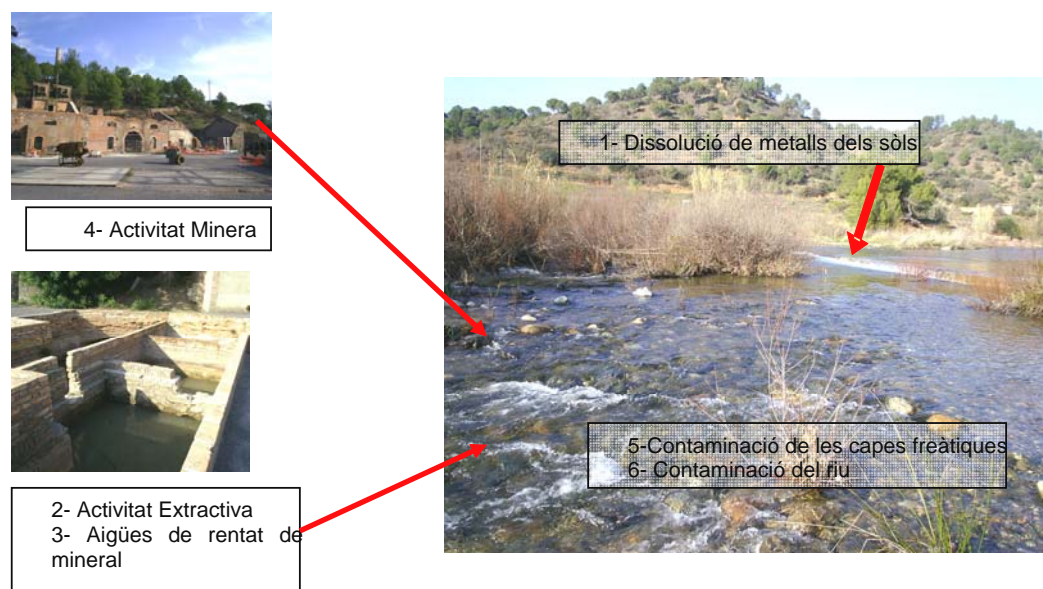


Figura 13- Fonts de metalls a la conca de l'Ebre deguts les activitats extractives de les mines de plom.

És possible que encara es produeixin canvis en el balanç d'aigua dels rius, ja que la infiltració deguda a la modificació dels sòls i la vegetació, ha augmentat la capacitat erosiva del terreny, convertint-la en un possible focus de contaminació, tant per les aigües superficials del riu, com dels aqüífers de la zona (Lee i col·ls., 2005). L'activitat minera indueix a la salinització i la alcalinització dels terrenys. Quan es modifiquen les condicions de pH dels sòls i de les aigües, s'afavoreix en molts casos la solubilització i la mobilització dels elements de caràcter metàl·lic. Per tant, es poden generar espècies iòniques que són altament tòxiques per als organismes aquàtics o terrestres : Al^{+3} , Fe^{+2} ; Mn^{+2} ; Pb^{+2} ; Cu^{+2} i Zn^{+2} (Audry i col·ls., 2004a).

1.3.7- LES INDÚSTRIES

Les fonts industrials, independentment dels nivells de metalls d'origen geoquímic, són sens dubte, la font més gran d'exposició ambiental als metalls pesants. Un exemple són les indústries com ara les refineries de petroli, les plantes de tractament de residus, les incineradores, les plantes de tractament de piles o les indústries de producció de fertilitzants (Meneses Benítez, 2002; Nadal i col·ls., 2004c; Schuhmacher i col·ls., 2004). Activitats industrials com l'obtenció de clor (Flix) o la generació de pastes de paper (Tortosa) o de productes fitosanitaris (Deltebre), han suposat uns abocaments incontrolats (metalls pesants, compostos organoclorats i organofosforats, hidrocarburs aromàtics, etc.) durant molts anys, provocant nivells de contaminació elevats, no tan sols de les aigües sinó també de tot l'ecosistema en general.

1.4- CASOS RECENTS DE CONTAMINACIÓ DEL RIU EBRE

El desembre del 2001, una intoxicació aguda de mercuri va ser més que probable la causa de la mort de prop de 4.000 peixos trobats en el riu Ebre a Ascó (Tarragona, Catalunya). El Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya amb la col·laboració del CSIC va constatar la presència de derivats de mercuri, clor i hidrocarburs en les aigües analitzades. Les mostres van ser preses dos dies després de la mort dels peixos, i revelaven la presència de 7.70 μg de mercuri per litre d'aigua, unes set vegades superior al valor recomanat per l'OMS com a màxim admissible a l'aigua destinada al consum humà.

A inicis del mes de setembre de l'any 2004, va sortir a la llum pública un estudi dut a terme per investigadors del CSIC i la Universitat Autònoma de Barcelona. Aquest estudi era un encàrrec de l'ACA, que pretenia avaluar l'estat ambiental del riu Ebre entre el pantà de Flix i la desembocadura del riu Ebre (CSI i col·ls., 2004). S'estimava que d'entre les 60 a 70 tones de metalls dipositades en els sediments, 15 podrien ser de Hg. Aquests residus s'haurien dipositat al pantà de Flix en la producció de fosfat bicàlcic per usos agrícoles, fabricats per Erkimia a les seves instal·lacions de Flix. Aquesta activitat no va estar sotmesa als controls necessaris, degut a que no va existir una normativa mediambiental clara, fins a mitjans dels anys noranta del passat segle. El mineral de fosforita utilitzat en la fàbrica, conté com a impuresa l'urani 238, la radioactivitat del qual és una de les seves característiques químiques naturals més destacable. La problemàtica amb la que s'enfronten ara les diferents autoritats competents, és justament que el tractament industrial ha concentrat i emmagatzemat l'urani i altres elements radioactius, i aquests han estat abocats de manera incontrolada, fins arribar a constituir un gran problema mediambiental, de difícil tractament. Les conclusions de l'estudi van revelar, que després d'anys d'abocaments directament al riu, milers de tones de residus tòxics, es calculen de l'ordre de 200.000 a 360.000, s'han anat acumulant, en forma de sediments i fangs al pantà de Flix. Aquests residus procedien de la fàbrica Erkimia, del grup Ecros S.A, situada en la riba dreta del riu Ebre i que ja havia estat acusada del l'abocament de l'any 2001 (**Figura 14**).

Els contaminants químics poden adherir-se als sediments, immobilitzant-se durant dècades, però els peixos que viuen sobre el fons del riu, les comunitats bentòniques, poden presentar nivells destacables de mercuri i d'altres metalls pesants (Mañosa i col·ls., 2001). És conegut i ha estat àmpliament estudiat per molts investigadors, l'efecte de biomagnificació d'aquest tipus de contaminants i els processos de bioacumulació en els diferents organismes. Una de las principals avantatges d'analitzar els sediments i no l'aigua, resideix en el fet de que els nivells de contaminació que s'obtenen permeten establir la variació temporal de la contaminació (Villarés, 2003). La presència de contaminants, no es pot detectar de vegades en l'aigua, però durant les crescudes que pateix periòdicament el riu Ebre, pot provocar una mobilització dels sediments i una contaminació de la llera amb partícules que contenen metalls pesants o solubilitzar les sals inorgàniques d'aquests metalls pesants (Ramos i col·ls., 1999b). Tots aquests fenòmens comporten un risc d'incorporar els tòxics a l'aigua destinada al rec i, en posteriorment, als aliments que es cultiven en la Conca de l'Ebre.



Figura 14- Fonts de metalls a la conca de l'Ebre deguts a les activitats industrials a Flix.

L'ACA de la Generalitat de Catalunya, juntament amb la CHE i el Ministerio de Medio Ambiente van concloure al 2005, que les concentracions de metalls, i especialment el Hg i el Cd, presentaven nivells que indicaven contaminació significativa en els sediments al llarg del riu, procedents de Flix. El Pb i el Zn presentaven, aigües avall del pantà, nivells alts clarament indicatius de contaminació dels sediments. Aquests episodis semblaven denotar problemes locals i no reflectien transport d'aportacions d'aquests metalls provinents d'aigües dalt com per exemple de l'embassament de Flix (ACA, 2005).

1.5- AVALUACIÓ DEL RISC PER A LA POBLACIÓ DE LA CONCA CATALANA DEL RIU EBRE

1.5.1- ETAPES DE L'AVAUACIÓ DEL RISC

L'anàlisi del risc és una tècnica multidisciplinària que utilitza conceptes desenvolupats en diverses ciències en les quals s'inclouen: la toxicologia, l'epidemiologia, l'enginyeria, la psicologia, la higiene industrial, la seguretat ocupacional, la seguretat industrial i l'avaluació de l'impacte ambiental entre molts d'altres. Serveix per a:

- Identificar i avaluar els problemes ambientals i de salut produïts per la realització d'activitats perilloses i/o de la utilització de substàncies tòxiques.
- Comparar tecnologies noves i tradicionals que s'usen en la determinació de la efectivitat dels diferents controls i tècniques de mitigació dissenyades per reduir riscos.
- Localitzar instal·lacions potencialment perilloses.
- Seleccionar les prioritats, entre les possibles alternatives d'acció per establir seqüències d'execució d'accions correctives i/o d'elaboració de reglaments ambientals.

Els termes **risc** i **perill** s'han de diferenciar degut a que moltes vegades pot existir una lleu confusió entre tots dos. El **risc**, Risk segons metodologia proposada per la Unió Europea (*Technical Guide for Risk Assessment*) (UE Commission, 2006), és la possibilitat de patir un dany per l'exposició a un perill. Quan situem el terme en l'avaluació del risc, es pot definir com la probabilitat de que alguna substància causi un dany, combinant-lo amb la severitat potencial d'aquest. En canvi, quan s'intenta definir el **perill** (Hazard), s'ha de considerar com una font de risc que no implica necessàriament el potencial de que es doni (UE Commission, 2006). Un perill representa un risc només si existeix una via d'exposició i si aquesta exposició pot generar la possibilitat de que es donin efectes adversos per a la salut.

L'avaluació del risc es refereix a la tècnica per determinar la naturalesa i la magnitud del risc. El terme anàlisi de risc s'ha usat freqüentment com un sinònim d'avaluació de riscos. Ha d'interpretar-se que a més de l'avaluació, l'anàlisi inclou els mètodes per fer un millor ús dels resultat de l'avaluació (Meneses Benítez, 2002). D'entre els principals usos de

l'avaluació del risc, les tècniques d'anàlisis es poden aplicar a un ampli rang de situacions de risc per la salut i el mediambient, alguns exemples són els que es llisten a continuació:

- La introducció o el descobriment d'una substància en l'ambient.
- Contaminació de l'aire, tant en espais interiors com en l'ambient exterior.
- Disposició de residus perillosos (Meneses Benítez, 2002).
- Presència de substàncies perilloses en la cadena alimentària (Bocio, 2004).
- Instal·lacions que manegen o creen substàncies tòxiques.
- L'exposició ocupacional a una substància o radiació (Agramunt Gràcia, 2002).

El procés d'anàlisis de riscos es sol definir com un procés que inclou quatre fases interrelacionades :

1- Identificació del Perill : En aquesta fase es tracta de determinar si existeix un perill. S'ha de recórrer a la toxicologia, la qual fa ús d'estudis epidemiològics, estudis *in vivo* en models animals, proves realitzades *in vitro* utilitzant cultiu de cèl·lules i de teixits, així com estudis d'estructura/activitat.

2- Avaluació del risc : Aquesta fase té com a fita estimar la severitat i probabilitat que es produeixi un dany per a la salut humana i l'ambient per una activitat o exposició a una substància, que sota circumstàncies és probable que pugui causar dany a la salut humana o a l'ambient. S'usen quatre tècniques, encara que diferents, estan molt relacionades: avaluació de la font/mecanisme d'emissió, avaluació de l'exposició, avaluació de dosis/resposta i caracterització del risc.

3- Determinació de la significància del risc : Aquesta fase intenta resoldre la qüestió de quin nivell de risc és tolerable. Es compta amb diverses tècniques, com són: l'anàlisi de cost/benefici, l'anàlisi de decisions o els sistemes experts. Com en el cas de l'avaluació de riscos aquestes tècniques proporcionen un millor coneixement del fenomen però també augmenten l'incertesa associada a aquest càlcul. De totes maneres la decisió de considerar un risc com acceptable acostuma a generar discussions en el camp científic. Ja que no és fàcil declarar un risc com acceptable.

4- Comunicació del risc: En aquesta fase s'intercanvia informació per tal d'establir els

nivells de riscos per a la salut o l'ambient, la importància d'aquests riscos, tipus de decisions, accions per controlar o minimitzar els riscos.

1.5.2- EXPOSICIÓ A METALLS

L'objectiu fonamental de l'avaluació del risc per metalls és l'estimació dels efectes que tenen sobre la salut degut a la seva presència en el medi ambient (US EPA, 1999; EC, 2003). Per determinar el risc intrínsec associat, cal determinar la relació entre la dosi, a la qual cada individu de manera individual pot resultar exposat i que pot predir-se, i la resposta o efectes adversos sobre la salut que presumptament puguin ocórrer a partir de l'exposició (US EPA, 2001; EC, 2003). Per calcular els nivells d'exposició de la població, es consideren les diferents vies característiques en aquests tipus de situacions a partir dels diferents compartiments ambientals (Hawley, 1985; Sexton i col·ls., 1995; US EPA, 2001). L'última fase del procés d'estimació del risc és la caracterització del mateix. Els resultats de l'avaluació de l'exposició i dels efectes, es combinen per estimar si existeix un risc per a la salut a partir de l'exposició estimada per a cada una de les substàncies presents en el medi. Les vies d'exposició ambientals que es contemplen són:

1.5.2.1 - Exposició a metalls de l'aigua de consum : A partir de les concentracions de metalls a l'aigua de consum, s'avaluen les dosis estimades, per tots i cadascun dels metalls estudiats, a partir de la ingesta i absorció dèrmica d'aquests contaminants a l'aigua, seguint diferents metodologies àmpliament descrites en la literatura científica (US EPA, 1992; 2001; 2003; 2005; Bidone i col·ls., 2001; WHO, 2004; Lee i col·ls., 2005a; 2005b; Rodrigues i Formoso, 2005).

1.5.2.2 - Exposició ambiental a partir dels sòls: Per estimar els riscos derivats de l'exposició per ingesta, absorció dèrmica i inhalació de partícules que provenen dels sòls, es calculen les dosis estimades d'exposició per a les diferents vies. La metodologia que ha estat aplicada prové de la utilitzada pel grup d'investigació del Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental de la Universitat Rovira i Virgili (Granero i Domingo, 2002; Nadal i col·ls., 2004c; Nadal i col·ls., 2005a; Ferré-Huguet i col·ls., en premsa).

1.5.2.3 - Exposició a metalls de l'aire: La metodologia utilitzada és una modificació de les expressions aplicades en la inhalació de partícules de sòls, en la qual, si no es disposa de dades de les concentracions de metalls en aire, s'assumeix que pot existir una resuspensió

de les partícules de sòls del 50 % (36,40). L'exposició per inhalació es calcula assumint que els individus poden estar exposats a la pol·lució aèria 24 hores al dia, i que l'exposició d'aire "indoor", de l'interior de les cases i llocs de treball o escoles, és igual a l'exposició "outdoor" o a l'aire lliure (Granero i Domingo, 2002; De Miguel i col·ls., 2007).

1.5.2.4- Introducció de la variabilitat de l'exposició ambiental: Una vegada concloua la fase d'elaboració de determinar les concentracions de metalls en els diferents compartiments ambientals, es portarà a terme l'anàlisi del risc probabilístic pròpiament dita, la qual aportarà més dades respecte al potencial risc cancerigen i no-cancerigen per a la població de la zona.

1.6- AVALUACIÓ DEL RISC PER L'ECOSISTEMA

L'avaluació dels risc ecològic (ERA) requereix, no només la determinació de tòxics ambientals mitjançant l'anàlisi química, la detecció i quantificació, sinó que també es nodreix de l'avaluació dels possibles efectes i les distribucions d'aquests contaminants en el medi (Chapman i col·ls., 2003; Chandra Sekhar i col·ls., 2005). S'ha fet evident, en els darrers anys, l'absoluta necessitat d'acudir als paràmetres biològics per tal de monitoritzar la pol·lució, de determinar el seu potencial tòxic i, en definitiva, avaluar-ne el risc ecotoxicològic, per tal de determinar els efectes a nivell de poblacions i ecosistemes (Ollé Aguilera, 2006). ERA és un procés científic d'identificació i avaluació de la probabilitat de què efectes adversos ecològics puguin esdevenir com a resultat de l'exposició a determinats xenobiòtics, de vegades biològicament actius i difícilment degradables en l'ambient, com són els metalls pesants i els metal·loides. La investigació recent ha confirmat les limitacions de l'acostament tradicional de l'ERA, quan està aplicada als metalls i als semimetalls o metal·loides, i s'ha fet un esforç considerable d'identificar adaptacions possibles a la metodologia que faria més favorable a aquesta classe ubíqua de contaminants (CNTC, 2004).

Existeixen diferències importants entre l'avaluació del risc per la població (HRA) i l'ecosistema (ERA). Mentre que HRA es refereix només a una espècie i a la protecció de tots els individus d'aquesta espècie, l'ERA es refereix a moltes espècies. A excepció de l'espècie amenaçada, l'objectiu de l'ERA és la protecció no només d'individus, sinó de poblacions i comunitats. Cal protegir sempre les espècies més sensibles, però de vegades,

cal permetre un cert nivell de dany als individus, sense que això afecti a les poblacions i/o a les comunitats (Campbell i col·ls., 2006). L'ERA forma part d'un procés més complex que l'anàlisi de risc. Aquest està format per tres fases consecutives:

- l'avaluació de risc ambiental
- la gestió del risc: és el procés d'identificar, avaluar, seleccionar i implementar les accions de reducció del risc.
- la comunicació del risc.

En les últimes dècades l'avaluació de risc ambiental s'ha convertit en una eina per poder prendre decisions en les etapes següents i serveix com a base de la gestió del risc. L'avaluació del risc ambiental consta de les següents fases:

1.6.1- Formulació del problema: en aquesta primera etapa s'ha de definir el problema, les metes i els paràmetres a usar. S'ha de resumir tota la informació disponible i descriure el medi, identificant els receptors (Campbell i col·ls., 2006).

1.6.2- Avaluació de l'exposició i dels efectes ecològics (avaluació de la dosis-resposta): s'estima la relació entre la concentració d'un contaminant i la resposta (efecte) de l'ecosistema afectat. Aquest valor és usat per relacionar el contaminant amb la resposta biològica. El tipus de dades emprades són dades de camp, dades de proves de toxicitat, observacions i dades de la literatura científica. A partir d'aquesta relació s'estableix el valor de concentració que actuï com a llindar, per sota del qual es pugui afirmar que no existeixin possibles efectes adversos per diferents espècies de l'ecosistema.

1.6.1- FORMULACIÓ DEL PROBLEMA

La presència de certs xenobiòtics, representa un grau d'estrès freqüentment inacceptable per als organismes vius, que té la seva traducció a nivell de les poblacions i dels ecosistemes. Hi ha diferents raons per les quals s'ha de considerar la seva presència en els sistemes fluvials, els metalls no són eliminats en processos naturals dels ecosistemes aquàtics ja que es poden bioacumular (Chapman i col·ls., 2003). La biodisponibilitat dels metalls es fortament específica i controlada pel tipus d'organismes i per la forma dels compostos metàl·lics i si les seves formes són o no disponibles per ser assimilades. La seva activitat tòxica, bé sigui directament o indirectament, a través de la interferència amb

l'equilibri de les comunitats naturals, pot arribar a representar fins i tot, en determinades circumstàncies, un risc rellevant per a les poblacions humanes. Els metalls també poden dipositar-se sobre les superfícies, ja sigui de la matèria particulada o bé dels sediments o la biota, que contenen alta càrrega orgànica (Kominkova i Benesova, 2004a).

La majoria dels metalls tenen tendència a acumular-se en els sediments, per tant és d'esperar que en siguin una font important i que per tant, la seva concentració sigui avaluada i estudiada com a possible font de risc per l'ecosistema que els conté (Sadiq i col·ls., 2003; Chandra Sekhar i col·ls., 2005). Per altra banda pot existir una distribució des de la matèria particulada a l'aigua i viceversa (Pekey i col·ls., 2004). La unió dels metalls a la fase particulada és un procés de tipus natural que depèn de molts dels factors, entre ells és important destacar l'oxigen dissolt, la temperatura, el pH i la presència de microorganismes (Sadiq i col·ls., 2003). Existeixen altres components que poden intervenir en l'intercanvi dels metalls entre ambdues fases, tot i que les anteriors són les més importants (Carbonell i col·ls., 2000).

Conèixer el fraccionament d'una substància entre dues matrius o fases en contacte és molt important, perquè la quantitat de matèria particulada de l'aigua sovint indica la quantitat de substàncies nocives presents en el medi (Kominkova i Benesova, 2004b). Els elements perillosos són freqüentment transportats, en fase dissolta o bé units a les formes particulades. Aquestes formes depenen del tipus de substància i de les condicions ambientals del medi on són transportades. Per exemple, cada corrent d'un riu transporta diferents quantitats de partícules en suspensió, les quals o bé es mantenen en suspensió per efectes del cabal del riu o bé es dipositen en les sediments (Ramos i col·ls., 1999a; Pekey i col·ls., 2004; Ouyang i col·ls., 2006b).

Els invertebrats bentònics són el grup d'espècies diana que s'estudiaran, ja que normalment són utilitzats en l'avaluació ecològica del risc sobre els sistemes aquàtics (Kominkova i Benesova, 2004a; Pekey i col·ls., 2004). Una via d'exposició primària per aquests organismes acostuma a ser els aliments que consumeixen (Chapman i col·ls., 2003; Chandra Sekhar i col·ls., 2005). Viuen en el fons de la llera del riu, i en la majoria dels casos s'alimenten de plàncton que pot estar contaminat amb metalls pesants. Les deposicions d'aquests metalls units a fases particulades sovint com un dipòsit de contaminants i per tant aquests invertebrats ingereixen de forma indiscriminades les partícules dels sediments mentre fondegen (Fergusson, 1990).

Les concentracions en la biota o les plantes aquàtiques són sovint utilitzades en l'avaluació dels risc ecològic (Samecka-Cymerman i Kempers, 2004). Els macròfits aquàtics, *Potamogeton pectinatus* i *Myriophyllum spicatum*, s'utilitzen com a biomonitors ja que creixen en l'aigua superficial que rep les descàrregues de contaminants, ja que troben directament exposats a metalls i metal·loides de l'aigua superficial. La biodisponibilitat dels metalls, pot estar influenciada per les condicions dels contaminants, que inclouen variables com poden ser el pH, la presència d'àcids o de sulfurs disponibles per complexar-se amb els metalls bivalents com poden ser el Cu o el Zn. Aquests metalls són oligoelements i per tant la seva concentració en biota i sediments és molt alta, i tot i la seva toxicitat, els organismes els bioacumulen, sense que aquests arribin a ser tòxics a no ser que es superin els límits establerts per Suter i col·laboradors (Suter i Tsao, 1996; Chapman i col·ls., 1998; Suter i col·ls., 2003).

1.6.2- AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ

Les concentracions de contaminants en la biota es poden quantificar utilitzant gran varietat de mètodes, que provenen de models i processos complexos que aquí es simplificaran en factors d'acumulació. Un mètode per estimar la quantitat de contaminant en la biota és l'ús dels factors d'acumulació (**accumulation factors, AF**). Els AFs consisteixen en un quocient que es calcula a partir de la contaminació en la biota respecte a la concentració del medi, en el cas de l'estudi actual, els sediments i l'aigua fluvial (Kominkova i Benesova, 2004a; Loredo i col·ls., 2006).

Per l'avaluació dels sediments, normalment es presenta com a factor d'acumulació entre la biota i els sediments (**biota-sediment accumulation factor, BSAF**). Aquests mètodes són àmpliament utilitzats en l'avaluació del risc ecològic, perquè les concentracions en el mediambient (aigua i sediments), es poden obtenir amb certa facilitat, i les dades del medi són necessàries, tant per a caracteritzar el punt on es pren la mostra, com l'avaluació del risc per la salut humana que es troba àmpliament relacionada amb l'avaluació del risc sobre l'ecosistema (Loredo i col·ls., 2006).

Les concentracions de contaminants en els sediments són necessàries per tal d'avaluar la transferència a través de la xarxa tròfica i establir la toxicitat potencial dels contaminants en els sediments. La fracció biodisponible pot ser mesurada directament relacionant les concentracions dels invertebrats bentònics o bé estimant-los. La mesura

directa és la més recomanada, ja que les dades són reals, però com ja s'ha comentat en molts casos, no es disposa de dades suficients i cal realitzar estimacions, caracteritzant la incertesa associada a aquesta estimació (Kominkova i Benesova, 2004b). S'utilitzen metodologies alternatives d'avaluació del risc ecològic utilitzant diferents criteris.

1.7- TOXICOLOGIA DELS METALLS

1.7.1- PRINCIPIS GENERALS

Existeixen elements metàl·lics en tots els organismes vius, en els que desenvolupen papers molt diversos: poden comportar-se com a elements estructurals, estabilitzadors d'estructures biològiques, activadors enzimàtics i components de sistemes redox. Per això, alguns metalls són elements essencials de funcions biològiques, però si es presenten en excés, tots es converteixen en elements tòxics (Lee i col·ls., 2005). En la naturalesa, els elements metàl·lics es troben en diverses formes d'oxidació: compostos inorgànics convencionals, com les sals iòniques simples, complexos metàl·lics o compostos de coordinació i compostos organometàl·lics. Els àtoms que formen els compostos metàl·lics poden estar units per enllaços iònics, covalents i per enllaços que posseeixen un caràcter intermedi. Quan es dissolen en aigua, molts compostos metàl·lics es dissocien en ions, comportant-se sovint com cations, encara que, en ocasions, poden ser oxoanions. Poden formar també compostos amb altres metalls (Goel, 2006).

L'exposició dels éssers humans als elements metàl·lics, així com la contaminació de l'ambient, es deu a factors naturals, com pot ser l'erosió dels dipòsits de minerals metàl·lics de la superfície terrestre. Existeixen però altres factors derivats de les activitats humanes com són la mineria, foneries, combustió del petroli i dels seus múltiples derivats, i aplicacions industrials dels metalls (Kominkova i Benesova, 2004a; Miller i col·ls., 2004; Lee i col·ls., 2005). L'ús industrial i comercial dels metalls continua creixent amb rapidesa: es troben noves aplicacions a metalls menys familiars, com els metalls de transició; s'usen amb profusió catalitzadors (Loredo i col·ls., 2006), en la seva majoria de caràcter metàl·lic; la indústria plàstica utilitza compostos metàl·lics com estabilitzadors de la temperatura; el xapat o la producció de lubricants requereixen també l'ús de compostos metàl·lics (US EPA, 2004c). Per tot això, augmenta considerablement la descàrrega de metalls al medi. Entre

totes elles, varia només la distància que puguin recórrer des del seu origen, que de vegades és considerable, tant per aire com per aigua o per sòls (Wang i col·ls., 2006).

En el moment actual, la informació disponible sobre la toxicitat dels metalls en l'espècie humana prové de la sanitat industrial o dels accidents o grans intoxicacions. Existeixen uns 20 metalls que provoquen quadres tòxics ben definits en l'home; els més estudiats són els causats pel plom (Pb), mercuri (Hg), arsènic (As), cadmi (Cd) i manganès (Mn). Altres amb toxicitat definida són els que es citen a continuació: l'antimoni (Sb) i el cobalt (Co), compostos organometàl·lics de l'estany (Sn), el molibdè (Mo), l'alumini (Al) o bari (Ba).

Des del punt de vista de la toxicologia ambiental, els elements que causen major preocupació són el Cd, el Pb, el Hg i l'As, a causa de l'abundància i extensió de la seva presència i a la seva capacitat d'incorporar-se a amplis sectors de població. Els metalls no pateixen processos de metabolització o desintegració. Una vegada absorbits resten en l'organisme fins a ser excretats; de la mateixa manera, resulta molt difícil eliminar-los de l'ambient. Per això molts d'ells posseeixen una semivida biològica molt llarga i tendeixen a acumular-se en l'organisme al llarg de la vida (Ferrer, 2003).

La toxicitat dels metalls és proporcional a la facilitat que aquests poden ser absorbits pels éssers vius. Per exemple, un metall dissolt en forma iònica, pot ser absorbit amb més facilitat a través de l'aigua, que no pas si es troba en la seva forma elemental, normalment poc soluble en aquest medi (Campbell i col·ls., 2006). D'altra banda, si aquest metall es troba en la seva forma iònica més reduïda, pot augmentar les possibilitats de ser oxidat a l'interior dels organismes, i que això afavoreixi la retenció en els diferents òrgans (Clements i col·ls., 2002). No totes les espècies tenen la mateixa afinitat pels metalls pesants, ni mecanismes de detoxificació o d'eliminació prou eficients com per excretar els metalls (Critto i col·ls., 2005) .

Els metalls pesants i els metal·loides són un grup d'elements que tenen un paper important en els organismes, en ser part fonamental de les seves funcions fisiològiques (Lee i col·ls., 2005). Poden també actuar com potents tòxics tant pels éssers humans com per l'ecosistema, segons quins siguin les seves vies d'exposició, la dosi absorbida, la naturalesa química del metall, i un llarg etcètera (Llobet i col·ls., 2003; Rodrigues i Formoso, 2005). D'entre els metalls, alguns són oligoelements imprescindibles pel manteniment dels sistemes

bioquímics dels éssers vius (Miller i col·ls., 2004; Bengtsson i col·ls., 2006). Tots ells, i sempre en funció dels nivells als quals es detectin, poden arribar a ser tòxics i/o cancerígens (Boffetta i Nyberg, 2003).

Les principals vies d'exposició als metalls són la respiratòria, la digestiva i, en menor grau, la dèrmica. Des del punt de vista d'exposició ocupacional, la via més important és la inhalatòria. A més, l'aire pol·lucionat afecta al sòl i a l'aigua, amb el que contamina també els cultius i aliments d'origen animal que després seran ingerits. La inhalació del tabac és també una font important de contaminació, ja que el fum conté Cd, Ni, As i Pb (Baron i col·ls., 2006).

Com a regla general, el primer efecte biològic d'un metall sorgeix en un òrgan determinat, que és específic per a aquest metall i en circumstàncies específiques. Perquè aparegui l'esmentat efecte cal que el metall arribi a certa concentració en les cèl·lules d'aquest òrgan. La concentració crítica cel·lular s'ha definit com la concentració de metall a la qual apareixen canvis funcionals lesius, siguin reversibles o irreversibles. La concentració crítica en un òrgan és la concentració mitjana acumulada en un òrgan, capaç d'afectar un nombre prou gran de les seves cèl·lules més sensibles. Com és evident, aquestes concentracions crítiques poden variar d'un individu a un altre, en funció de les seves diferències biològiques de sensibilitat. És útil també el terme òrgan crític, que en el passat designava a l'òrgan que era afectat més greument, però que en l'actualitat serveix per identificar a l'òrgan que primer alcança una concentració crítica en unes circumstàncies determinades d'exposició i per a una població determinada. D'aquesta manera, el terme adquireix un valor clarament preventiu, ja que, al detectar el començament d'una intoxicació, es converteix en alarma per prevenir efectes més greus (Ferrer, 2003).

1.7.2- L' ALUMINI (Al)

L'**Al** és el metall més abundant en l'escorça terrestre. Des del punt de vista industrial i comercial, s'utilitza cada vegada més en la tecnologia elèctrica, en la indústria de transport, embalatge i construcció, així com estris domèstics i envasaments. Els compostos de **Al** s'utilitzen en el processament, l'empaquetament i la preservació d'aliments i com additiu d'aliments; el sulfat de **Al** s'usa també molt per a sedimentació de partícules en el tractament d'aigua potable. Terapèuticament, els derivats de **Al** s'utilitzen com antiàcids i d'altres fàrmacs d'aplicació tòpica (ATSDR, 2006).

Encara que sol afirmar-se que no s'absorbeix en el tub digestiu, existeix certa absorció que és fàcilment equilibrada per l'excreció renal, però, en cas d'insuficiència renal, l'administració d'**Al** en forma d'hidròxid pot provocar una acumulació creixent en l'organisme, dipositant-se sobretot en el teixit pulmonar, el cervell i els ossos (ATSDR, 2006). En algunes regions, existeixen també aigües que contenen una concentració elevada d'**Al**; l'ocupació d'aquestes aigües en la diàlisi de malalts amb insuficiència renal provoca una acumulació important d'**Al** en l'organisme, que ha provocat brots epidemiològics d'intoxicació, toxicitat aguda i crònica. L'exposició continuada al pols de **Al** causa una reacció fibròtica pulmonar, que arriba a ser mortal (US EPA, 2004c).

1.7.3- L'ANTIMONI (Sb)

L'antimoni (**Sb**) és un element semimetàlic que es comporta químicament com un no metall. Principalment s'utilitza en aliatges metàl·lics i alguns dels seus compostos són emprats com a inífugs, en pintures, ceràmiques, esmalts, vulcanització del cautxú i focs artificials. L'**Sb** té una creixent importància en la indústria de semiconductors en la producció de díodes, detectors infrarojos i dispositius d'efecte Hall. Usat com a aleació, aquest semimetall incrementa molt la duresa i força mecànica del plom. També s'utilitza en diferents aliatges com peltre, metall antifricció (aleació amb estany), metall anglès (format per zinc i **Sb**), etc.

L'**Sb** és alliberat a l'ambient des de fonts naturals i industrials. Pot romandre en l'aire adherit a partícules molt petites per molts dies (US EPA, 2004c). La majoria de **Sb** en l'aire es diposita a terra, on s'adhereix fermament a partícules que contenen ferro, manganès o alumini. En l'aire urbà les principals fonts d'**Sb** són les combustions de combustibles fòssils en vehicles automotors, centrals elèctriques, i les incineradores. Si l'aire conté alts nivells d'**Sb** per períodes molt llargs, pot irritar els ulls i els pulmons i pot causar problemes respiratoris, del cor, i de l'estómac (US EPA, 2004c). L'**Sb** i molts dels seus compostos són tòxics, cal tenir les majors atencions possibles en la seva manipulació (ATSDR, 1992). La IARC no ha classificat a l'**Sb** com a carcinogènic per humans.

1.7.4- L'ARSÈNIC (As)

Els compostos d'**As** es classifiquen en dos grups (ATSDR, 2005d): compostos amb **As inorgànic** i compostos amb **As orgànic**. Tant els orgànics com els inorgànics poden

tenir l'**As** en forma trivalent i pentavalent. En la naturalesa, l'**As** es troba en les mines de sulfur; la arsenopirita és el mineral més comú que conté **As**. Els usos més freqüents de l'**As** són: tan pesticides (arseniat de plom, arseniat càlcic o arsenit sòdic), com herbicides (arseniat monosòdic, àcid dimetilarsínic o àcid cacodílic), com dessecant de cotó (àcid **As**) i com conservant de fusta (arseniat de zinc i crom). Serveix també per modificar el color del vidre, per a la fabricació de vidre òpal i esmalts, i per a la purificació de gasos industrials. L'**As** elemental s'utilitza també en la fabricació de diversos aliatges amb la finalitat d'augmentar la seva duresa i la seva resistència a la calor.

En l'ambient, l'**As** es troba en concentracions elevades en certs aliments marins (peixos i mariscos) i en aliments obtinguts d'àrees sotmeses a tractament amb **As** (insecticides i herbicides); en les aigües naturals, la concentració és molt variable, depenent del terreny i, per descomptat, de l'existència de possibles fonts de contaminació. Lògicament, les fàbriques de foneria, la combustió de l'hulla i les fàbriques d'insecticides o altres productes que continguin arsènic constitueixen focus de particular perill d'exposició, ja que l'**As** pot accedir per via inhalatòria i dipositar-se al llarg de la mucosa de les vies respiratòries i penetrar després en l'organisme.

L'absorció intestinal dels derivats orgànics i inorgànics és elevada (80 %); es distribueix per tot l'organisme i s'elimina preferentment per via renal; una part s'emmagatzema en músculs, ossos, pell i pèl i ungles (US EPA, 2007). La intoxicació pot ser aguda o crònica. La primera és rara actualment i la segona es deu a l'exposició ambiental de l'aire o de l'aigua contaminada. La dosi letal per via oral de triòxid **As** oscil·la entre 70.00 i 180.00 µg/g. El triòxid **As**, el triclorur **As** i els gasos **As** de guerra produeixen intensa irritació i vesicació en les mucoses de les vies respiratòries, la conjuntiva ocular i la pell. Per via oral, la intoxicació aguda provoca un quadre intestinal greu, amb intens dolor gàstric, vòmits i diarrea, que pot acabar en xoc; oligúria, hematúria i anúria poden complicar el quadre. Si no és mortal, aquest quadre pot anar seguit de febre, anorèxia, afectació hepàtica, melanosis, perturbació de la funció cardíaca, edema facial, lesions a la pell i signes neurològics (ATSDR, 2005d).

En la intoxicació crònica destaquen les lesions de la pell i les mucoses que, en ocasions, es transformen en neoplàsiques. Són característiques les lesions de palmes i plantes, la melanosis i, a vegades, la leucodèrmia, la hiperqueratosis i l'existència d'estries blanques a les ungles. Són freqüents les alteracions neurològiques en forma de neuritis

simètrica i dolorosa, amb disfunció motora i parestesies, i anomalies en el electromiograma. Sembla que existeix una relació clara entre la durada de l'exposició a l'**As** i l'aparició de càncer de pell de diverses característiques i de càncer de pulmó.

1.7.5- EL BARI (**Ba**)

El Bari (**Ba**) és un metall alcalinoterri que es fa servir en la fabricació de determinades cèl·lules fotoelèctriques. Els compostos de **Ba** són usats per les indústries de gas i petroli per perforar. S'empren també per fabricar pintures, totxos, ceràmiques, vidre i cautxú. Les principals fonts a l'aire poden ser les refineries, la crema de combustibles fòssils, o bé l'extracció d'àrids (USA EPA, 2007). Té capacitat per absorbir-se als sòls o als sediments i acumular-se. Els peixos i altres organismes aquàtics poden acumular-lo també. L'element és tan reactiu que no existeix en estat lliure en la naturalesa, sempre es troba formant compostos amb halògens, encara que també es presenta en forma de nitrats o sulfats no solubles en aigua.

Els compostos de **Ba**, per exemple el sulfat o carbonat de **Ba**, no es dissolen molt bé en aigua, on són estables, combinats amb sulfats o carbonats. Els efectes sobre la salut dels diferents compostos de **Ba** depenen de la solubilitat del compost en aigua o en el contingut estomacal. Els compostos de **Ba** que no es dissolen molt bé, per exemple el sulfat de **Ba**, generalment no són perjudicials (US EPA, 2007). L'exposició durant períodes relativament breus a nivells de **Ba** pot causar pertorbacions gastrointestinals i debilitat muscular. La ingestió durant un període breu de quantitats majors de **Ba** que les que ocorren normalment en els aliments i l'aigua pot produir vòmits, rampes estomacals, diarrea, dificultat per respirar, augment o disminució de la pressió sanguínia, adormiment de la cara i debilitat muscular. La ingestió de quantitats molt altes de compostos de **Ba** que es dissolen fàcilment pot alterar el ritme del cor i produir paràlisi i possiblement la mort. La IARC ha determinat que no hi ha suficient informació per establir si la inhalació de **Ba** produeix càncer en l'ésser humà (ATSDR, 2005c).

1.7.6- EL BERIL·LI (**Be**)

El beril·li (**Be**) és un metall lleuger que s'utilitza molt en diverses aliatges de metalls que s'usen com a components de míssils, reactors nuclears, peces aeronàutiques, pantalles de raigs X i diversos components de material d'alta tecnologia.

Les seves sals són tòxiques i potencialment cancerígenes. La beril·liosi crònica és una afecció pulmonar causada per exposició a la pols de **Be** catalogada com a malaltia professional. Els primers casos de pneumonitis química aguda per exposició al **Be** es van produir al 1933 a Europa i al 1943 als Estats Units; al 1946 es van descriure els primers casos de beril·liosi entre els treballadors d'una planta de fabricació de tubs fluorescents a Massachusetts (US EPA, 2007). La beril·liosi s'assembla a la sarcoidosis en molts aspectes, la qual cosa dificulta en ocasions la diagnòsi. La intoxicació per **Be** és fonamentalment de caràcter ocupacional o per contaminació a partir de gasos i fums de determinades indústries. El **Be** gairebé s'absorbeix per via digestiva, però pot ser inhalat i mantenir-se durant setmanes en les mucoses de les vies respiratòries (US EPA, 2007). Provoca pneumonitis aguda, granulomatosis pulmonar crònica, dermatitis al·lèrgica i eczematososa. Encara que en animals mostra un alt poder cancerigen, no s'ha pogut confirmar aquest extrem en l'espècie humana (ATSDR, 2002). El **Be** i els seus compostos han de manipular-se amb molt atenció, extremant les precaucions quan durant l'activitat es pugui generar pols de beril·li, ja que l'exposició prolongada a la pols de beril·li pot causar càncer de pulmó (US EPA, 2007). La substància pot manipular-se amb seguretat sempre que se segueixin certs procediments. Si aquests es desconeixen no ha d'intentar-se la manipulació del **Be**.

1.7.7- EL CADMI (Cd)

S'ha convertit en un dels metalls amb major capacitat contaminant, atès que la seva utilització és cada vegada més abundant i el seu reciclatge és molt lent. En la naturalesa es troba associat al zinc, plom i coure, extraient-se de manera conjunta amb aquests metalls. La seva producció augmenta cada any degut a la diversitat d'aplicacions: galvanització i electroxapat, protecció del ferro enfront de l'oxidació i corrosió, pigmentació de plàstics i pintures, estabilització de plàstics, enduriment del coure i augment de la seva resistència enfront de canvis mecànics i tèrmics, fabricació de piles i elèctrodes, etc (ATSDR, 1999a).

El **Cd** es troba en diversos aliments, tant animals com vegetals, a l'aigua i l'aire de l'ambient; la seva concentració pot augmentar considerablement per contaminació a partir de les indústries que ho treballen. El fum del tabac és una de les fonts d'exposició més important de **Cd** en la vida ordinària (US EPA, 2007). La via d'entrada més perillosa del **Cd** és la respiratòria, ja que l'absorció per via digestiva és només del 5 %, si bé aquesta absorció pot augmentar quan existeixen deficiències de calci o ferro. Depenent de la mida de les partícules inhalades, el Cd es diposita en els alvèols pulmonars, des d'on s'absorbeix

a l'organisme (ATSDR, 1999a). Al Japó es va detectar la intoxicació amb una elevada proporció de osteomalàcia (malaltia *itai-ita*), no s'ha confirmat aquesta dada en altres països. S'ha descrit una relació entre concentració de **Cd** i hipertensió i es discuteix encara el possible paper carcinogen (ATSDR, 1999a).

1.7.8- EL COBALT (Co)

El cobalt (**Co**) és un element natural que es troba en les roques, el sòl, l'aigua, plantes i animals. S'usa per produir aliatges utilitzats en la manufactura de motors d'avions, imans, eines per triturar i tallar i articulacions artificials per al genoll i el maluc. Els seus compostos s'usen també per acolorir vidre, ceràmiques i pintures i com assecador d'esmalts i pintures per a porcellana.

La població general està exposada a baixos nivells de **Co** en l'aire, l'aigua i els aliments. Té efectes tant beneficiosos com perjudicials sobre la salut. A nivells baixos, forma part de la vitamina B12, substància que és essencial. A nivells alts, pot danyar els pulmons i el cor. L'exposició es pot donar a nivells baixos en respirar aire, prendre aigua o menjar aliments que contenen **Co**. Els aliments i l'aigua potable són les fonts principals d'exposició al **Co** per a la població general (ATSDR, 2004b).

No s'ha demostrat que el **Co** no radioactiu produeix càncer en éssers humans o en animals després d'exposició a través dels aliments o l'aigua. No obstant això, s'ha observat càncer en animals que van respirar **Co** o quan es va col·locar **Co** directament en el teixit muscular o sota la pell. Basat en dades en animals de laboratori, la IARC a determinat que el **Co** i els compostos de **Co** són possibles carcinògens en éssers humans. L'exposició a alts nivells de radiació de **Co** pot produir alteracions en el material genètic a l'interior de les cèl·lules, el que pot conduir al desenvolupament de certs tipus de càncer (ATSDR, 2004b).

1.7.9- EL CROM (Cr)

En la seva forma trivalent es troba en la naturalesa i en els organismes com metall essencial; la forma hexavalent és d'origen industrial i resulta molt tòxica. Els compostos de **Cr** (**III**) són menys tòxics, en ser un element essencial per l'home a nivell traça, que té un paper en el metabolisme de la glucosa, i sembla que té efecte en l'acció de la insulina, però a altres quantitats és tòxic (US EPA, 2007).

En general, el **Cr** s'absorbeix per via inhalatòria i gastrointestinal. Tots els compostos de **Cr** s'han de considerar tòxics. Els compostos de **Cr (VI)** són molt tòxics, poden produir erupcions cutànies, malestar d'estómacal i úlceres, ulceracions de la pell, dermatitis i reaccions al·lèrgiques de localització bronquial i dèrmica (US EPA, 2007). També arriba a provocar ulceracions de la mucosa i perforació de la mucosa del septe nasal. La inhalació de **Cr (VI)**, hexavalent, pot desencadenar carcinoma bronquial (ATSDR, 2000a).

La IARC ha determinat que el **Cr (VI)** en l'aire és carcinogen en éssers humans. L'EPA també ha determinat que no hi ha suficient informació per determinar si el **Cr (VI)** a l'aigua o en els aliments, i el **Cr (III)** són carcinògens en éssers humans (ATSDR, 2000a).

1.7.10- EL COURE (Cu)

És un metall essencial, amb una aplicació industrial en equips elèctrics; forma part també de diverses aliatges i algunes de les seves sals s'utilitzen com a pesticides. S'absorbeix per via digestiva, principalment en l'estómac; es distribueix per tot l'organisme i s'emmagatzema en el fetge, cor, ronyó i múscul (ATSDR, 2004a).

És essencial per l'home però en petites quantitats. Els compostos de **Cu** solubles són els que presenten major perill per la salut. La ingesta accidental de sals de **Cu** produeix molèsties gastrointestinals amb abundant vòmit; si la dosi és alta, pot produir hemòlisi, lesions hepàtiques i renals. No es coneixen dades sobre la intoxicació crònica. És en la intoxicació endògena de **Cu**, degeneració hepatolenticular o malaltia de *Wilson*, on el **Cu** s'emmagatzema en el fetge i pot afectar els ganglis (US EPA, 2007).

1.7.11- EL FERRO (Fe)

Existeixen quatre formes principals d'intoxicació o d'excés de **Fe** en l'organisme humà: l'enverinament agut per ingestió excessiva, la toxicitat pulmonar per inhalació crònica de pols ric en ferro, l'hemocromatosi hereditària per acumulació lenta de **Fe** en l'organisme i la sobrecàrrega de **Fe** per transfusions repetides. La intoxicació aguda ocorre generalment en nens, per ingestió excessiva de medicines que contenen **Fe** (US EPA, 2007).

1.7.12-EL MERCURI (Hg)

El **Hg** es troba en forma elemental o formant part de compostos inorgànics i orgànics; cadascuna d'aquestes formes posseeix les seves pròpies qualitats toxicològiques. Circula de manera natural en la biosfera, sent alliberades de 30.000 a 150.000 tones a l'atmosfera com gas a partir de l'escorça terrestre i els oceans. A més, són alliberades altres 20.000 tones cada any a l'ambient, a partir de la combustió de petroli i derivats, i de la indústria. Altres 10.000 tones es produeixen cada any per a usos industrials, de les quals una petita part s'utilitza per sintetitzar compostos orgànics (ATSDR, 1999b).

A la temperatura ambient, el metall **Hg** és líquid. Els compostos de **Hg** ho posseeixen en forma monovalent o bivalent; en la naturalesa pot formar compostos organometàl·lics en els que el metall es troba unit al carboni mitjançant enllaç covalent en forma $R-Hg^+$ o $R-Hg-R'$. Entre els compostos inorgànics, tenen interès toxicològic el **Hg** elemental i les sals bivalents (mercúriques). Els compostos orgànics es divideixen, al seu torn, en estables i inestables; els compostos alquil**Hg** són estables, mentre que els fenil**Hg** i els metoxialquil**Hg**, emprats com pesticides i conservants, es trenquen fàcilment en l'organisme. Els més perillosos són els compostos alquil**Hg**, entre els quals predomina el metil**Hg** (US EPA, 2007). El **Hg** s'utilitza en la indústria cloroalcalina, en equips elèctrics, pintures, sistemes de mesurament, agricultura, detonadors, catalitzadors, conservants, germicides i fungicides que s'incorporen a productes farmacèutics, plàstics, pintures i altres productes.

En l'actualitat, després d'esdevingudes diverses catàstrofes, l'ús de metil**Hg** i etil**Hg** per al tractament de llavors s'ha substituït pel metoxietil**Hg** (US EPA, 2004c; ATSDR, 1999a). Per tot això, l'existència del **Hg** en l'ambient és important, sobretot en les àrees urbanes, però per raons industrials i agrícoles existeixen àrees particularment contaminades: mines, fàbriques de cloroalcalins o d'instruments i laboratoris de física i química (US EPA, 2007).

L'elevada toxicitat del **Hg** es deu a la seva gran reaccionabilitat amb els grups -SH presents en les proteïnes de l'organisme; d'aquesta manera es fixa a membranes i inactiva múltiples enzims dels éssers vius. L'estructura molecular de cada compost de **Hg**, la seva estabilitat en l'organisme i les seves vies d'eliminació conformen les seves propietats toxicològiques, específiques per a cada compost.

a) Hg elemental i compostos mercurials inorgànics

El **Hg** elemental penetra com vapor en l'organisme, fonamentalment per inhalació i en molt menor grau per via digestiva. Es difon amb rapidesa a través de la membrana alveolar, s'oxida en part en els eritròcits passant a ió mercurí i penetra en abundància en el sistema nerviós i en altres òrgans d'origen ectodèrmic. S'acumula en els esmentats òrgans, amb una semivida d'eliminació molt prolongada. S'excreta en forma mercurica per bilis, orina i altres secrecions; en l'home, la semivida biològica és d'uns 60 dies (US EPA, 2007). La intoxicació aguda per vapor de **Hg** provoca signes respiratoris en forma de bronquitis, bronquiolitis i pneumonitis, amb insuficiència respiratòria; aquests signes es combinen amb altres símptomes de caràcter neurològic. En la intoxicació crònica, l'òrgan crític és el cervell. Apareix un quadre astènic amb fatiga, debilitat, anorèxia, pèrdua de pes i tremolor intencional interromput per sacsejades musculars. Sobrevé també l'eretisme, que es caracteritza per alteracions de la personalitat i de la conducta, irritabilitat, pèrdua de memòria, insomni, deliri i al·lucinacions (US EPA, 2007). A vegades s'observen alteracions de les genives amb abundant salivació.

b) Hg mercuric

Les sals de **Hg** s'absorbeixen principalment per via gastrointestinal, on produeixen una intensa lesió de la mucosa. Es distribueixen per l'organisme i s'acumulen en el ronyó, on provoquen la lesió crònica més característica, el fetge, la pell, la melsa, els testicles i el cervell. La intoxicació aguda consisteix a signes gastrointestinals, que poden arribar a ser molt greus, amb col·lapse circulatori per intensa afectació de tota la mucosa. L'enverinament crònic provoca fonamentalment necrosi tubular renal i síndrome nefròtic. En ocasions causa eritema i dermatitis exfoliativa; pot aparèixer acrodínia o malaltia rosa, amb erupció dèrmica, esgarriances, inflamació i irritació de mans, peus, galtes i nas, seguides de descamació, pèrdua de pèl i ulceració; pot acompanyar-se de fotofòbia, insomni i respiració profusa (US EPA, 2004c; ATSDR, 1999a).

c) Compostos de Hg orgànic

Els compostos alquil de cadena curta resisteixen la degradació química dels organismes, per la qual cosa la seva presència persisteix durant molt temps. Entre ells, el **metilHg** es forma de manera natural en l'ambient aquàtic i en la pròpia escorça terrestre a

partir del **Hg** elemental i del mercurí, sent ingerit després pels organismes vius o transformat en gasos de dimetilHg que són alliberats a l'aire. Els compostos orgànics penetren, en general, en els organismes amb major facilitat que els inorgànics, a causa de la seva major liposolubilitat, tant per via inhalatòria, en el cas dels gasos, com per via digestiva (US EPA, 2007). A més a més, en ser menys irritants, no lesionen la mucosa, pel que penetren millor i en major quantitat. En la sang estan units a proteïnes i incorporats als eritròcits, on assoleixen una concentració molt elevada. Es distribueixen per tot l'organisme i travessen les barreres hematoencefàlica i placentària, arribant-se a acumular el **metilHg** en el cervell fins a concentracions superiors a les del plasma, que perduren molt de temps; s'acumulen també en el pèl (US EPA, 2004c; ATSDR, 1999a).

1.7.13-EL MANGANÈS (Mn)

El **Mn** és un metall que es troba en molts tipus de roques. Pot combinar-se amb carboni per produir compostos orgànics de **Mn**. Alguns compostos orgànics comuns inclouen pesticides, com ara maneb o mancozeb, i metilciclopentadienil **Mn** tricarbonil (MMT), un additiu en certes gasolines. És un element essencial poc abundant i és necessari per mantenir bona salut. Es pot trobar **Mn** en diversos articles alimentaris, incloent grans i cereals, i es troba en grans quantitats en altres productes, com el te (US EPA, 2007).

Certs individus exposats a nivells de **Mn** molt alts durant llargs períodes de temps a la feina van patir perturbacions mentals i emocionals i van exhibir moviments lents i mancats de coordinació. Aquesta combinació de símptomes constitueix una malaltia anomenada "manganisme". Els treballadors generalment no exhibeixen símptomes de manganisme llevat que hagin estat exposats a **Mn** per mesos o anys. El manganisme ocorre per que el **Mn** danya les zones del cervell que ajuden a controlar els moviments. L'exposició a alts nivells de **Mn** en l'aire, com pot ocórrer en una foneria de **Mn** o una planta de bateries, pot afectar l'habilitat motora tal com mantenir una mà immòbil, l'execució de ràpids moviments manuals, i mantenir l'equilibri. L'exposició a alts nivells del metall també pot causar problemes respiratoris i alteració en la funció sexual (ATSDR, 2000c).

1.7.14-EL MOLIBDÈ (Mo)

El molibdè (**Mo**) és un metall de transició. En petites quantitats, s'empra en distints aliatges d'acer per a endurir-lo o fer-lo més resistent a la corrosió. És l'únic metall de la

segona sèrie de transició al qual se li ha reconegut la seva essencialitat des del punt de vista biològic i que es troba en alguns enzims amb diferents funcions (*oxotransferases*: transferència d'electrons i d'àtoms d'oxigen de l'aigua; la *xantina oxidasa*: oxida la xantina en àcid úric; *nitrogenases*: fixació de nitrogen molecular en bacteris, per posar algun exemple). No es troba mai a la natura com a element lliure, sinó en forma de minerals, el més important dels quals es la molibdenita (MoS_2). Es detecta a nivell de ppm en l'aigua de mar en forma de molibdats (MoO_4^{2-}), forma que els éssers vius poden absorbir fàcilment.

Tots els compostos de **Mo** s'haurien de considerar tòxics. S'ha informat d'alguna evidència de desordre hepàtic amb hiperbilirubinèmia en treballadors crònicament exposats a una planta soviètica de **Mo** i coure. També s'han trobat signes de gota en treballadors de fàbriques i entre la població de zones d'Armènia riques en **Mo**. Les característiques principals foren dolors de l'articulació del genoll, mans, peus, deformitats en les articulacions, eritemes i edemes en la zona de l'articulació (US EPA 2005).

1.7.15-EL NÍQUEL (Ni)

El **Ni** és un element natural molt abundant. Pot combinar-se amb altres metalls, com ara el ferro, coure, cromo i zinc per formar aliatges. Aquests aliatges s'usen per fabricar monedes, joies, i articles com ara vàlvules i bescanviadors de calor. La major part del Ni s'usa per fabricar acer inoxidable. Molts compostos de Ni es dissolen fàcilment en aigua i són de color verd. Els compostos de **Ni** s'usen en niquelat, per acolorir ceràmiques, per fabricar bateries i com catalitzadors, que són substàncies que acceleren les reaccions químiques (ATSDR, 2005a).

El **Ni** es troba en tots els sòls i és alliberat per emissions volcàniques. El **Ni** també es troba en meteorits i a terra dels oceans. El **Ni** i els seus compostos no tenen olor ni gust característics (ATSDR, 2005a). L'efecte advers més comú de l'exposició al **Ni** en éssers humans és una reacció al·lèrgica. Aproximadament entre un 10% i 15% de la població és sensible al **Ni**. Les persones poden sensibilitzar-se al **Ni** quan hi ha contacte directe prolongat de la pell amb joies o altres articles que contenen **Ni** (US EPA, 2007). Una vegada que una persona s'ha sensibilitzat al **Ni**, el contacte addicional amb el metall produirà una reacció. La reacció més comú és una borradura a l'àrea de contacte. Algunes persones sensibilitzades reaccionen quan ingereixen **Ni** en els aliments o l'aigua o quan respiren pols que conté **Ni** (ATSDR, 2005c).

1.7.16-EL PLOM (Pb)

Els usos industrials i corrents del **Pb** són molt nombrosos, per la qual cosa les intoxicacions han estat freqüents. S'utilitza en la fabricació de piles, en la producció de tetraetil**Pb** que serveix com antidetonant de la gasolina, en la fabricació de pigments i de pintures, en dipòsits i contenidors de begudes i aliments; si aquests es troben malament recoberts, poden ser origen d'intoxicacions. Per tot això, la contaminació en major o menor grau de l'aire, aigües i aliments amb Pb és freqüent (ATSDR, 2005b).

El **Pb** penetra per inhalació de l'aire contaminat, en proporció relacionada amb la mida de les partícules; per absorció intestinal s'incorpora el 10 % de la quantitat ingerida. En la sang es concentra sobretot en els eritròcits; es distribueix per l'organisme, localitzant-se inicialment en el ronyó (epiteli tubular) i fetge i després en l'os, les dents i el pèl, de manera que l'acumulació més gran es produeix en l'os (US EPA, 2007). L'excreció és principalment per orina. La semi-vida depèn del compartiment en qüestió; és d'uns dies per al plasma i teixits tous, i de diversos anys per a l'esquelet (ATSDR, 2005b).

La intoxicació aguda per **Pb** és poc freqüent i es deu a la ingestió de compostos de **Pb** àcidosolubles o a la inhalació de vapors. Provoca un quadre agut gastrointestinal, amb abundants vòmits i dolor abdominal, excrements negres, diarrea o restrenyiment. Si la ingestió ha estat gran, sobretot en nens, pot ocasionar una encefalopatia aguda amb vòmits, atàxia, estupor, somnolència i irritabilitat; per a això, la concentració en plasma és d'uns 100-300µg/100 mL. La intoxicació crònica ha estat més freqüent i afecta diversos sistemes, podent fer-ho per separat o en combinació. El sistema nerviós central pot afectar-se de manera aguda o crònica; la primera es manifesta per una encefalopatia subaguda o aguda amb signes d'hipertensió cranial que no cedeix amb la descompressió, encara que pot fer-ho amb terapèutica que redueixi la pressió intracranial. El quadre neurològic crònic es veu en nens: presenten deteriorament mental, conducta hipercinètica o agressiva, pèrdua de gana, insomni i dolors abdominals (ATSDR, 2005b).

1.7.17-EL SELENI (Se)

La població general pot estar exposada diàriament a baixos nivells de seleni (**Se**) a través dels aliments i l'aigua. És un element mineral natural, àmpliament distribuït en la naturalesa en la majoria de les roques i sòls (ATSDR, 2003). La major part del **Se** que es

processa és usat en la indústria electrònica, com suplement nutritiu; en la indústria del vidre; com a component de pigments en plàstics, pintures, esmalts, tintures i cautxú; en la preparació de medicaments; com additiu nutricional en aliments per a aus de corral i el bestiar; en formulacions de pesticides; en la producció de cautxú; com ingredient en xampús contra la caspa; i com component de fungicides. El **Se** pot contaminar l'aigua des de les roques o els sòls, des de les deixalles agrícoles i industrials degut a la seva alta solubilitat s'algunes de les seves formes químiques (ATSDR, 2003).

És un element traça necessari. L'exposició aguda a altes concentracions de **Se** pot produir nàusea, vòmits i diarrea. L'exposició crònica a altes concentracions de compostos de **Se** pot produir una malaltia anomenada selenosi. Els signes i símptomes principals de la selenosi són pèrdua del cabell, ungles trencadisses i anormalitats neurològiques (per exemple, adormiment i altres sensacions estranyes en les extremitats). Inhalar vapors de Se a la feina pot produir mareig, fatiga, irritació de les mucoses i efectes respiratoris (US EPA 2005). Els estudis en animals de laboratori i en éssers humans demostren que la majoria dels compostos de Se probablement no produeixen càncer. En efecte, els estudis en éssers humans suggereixen que nivells de Se en la dieta més baixos que el normal poden augmentar el risc de desenvolupar càncer. La IARC ha determinat que el **Se** i els seus compostos no són classificables quant a carcinogenicitat en éssers humans.

1.7.18-EL TAL·LI (TI)

L'exposició al tal·li (**TI**) es dona principalment a través dels aliments, tot i que l'exposició potencialment més alta és de tipus ocupacional o a través del fum del tabac. Respirar alts nivells de **TI** pot produir alteracions del sistema nerviós, mentre que ingerir alts nivells pot produir vòmits, diarrea, caiguda temporal del cabell i altres efectes (ATSDR, 1995).

El **TI** s'utilitza principalment en la fabricació d'articles electrònics, interruptors i terminals, principalment per a la indústria de semiconductors. També s'utilitza, encara que en forma limitada, en la fabricació de vidres especials i en certs procediments mèdics. Entra al medi ambient principalment en cremar carbó i des de foneries (ATSDR, 1995). Roman durant molt de temps sense degradar-se en l'aire, l'aigua o el sòl. Alguns compostos de **TI** són eliminats de l'atmosfera per la pluja i la neu. És absorbit per plantes i entra a la cadena alimentària. La IARC no han classificat al TI quant a la seva carcinogenicitat en éssers

humans. No hi ha estudis disponibles en éssers humans o en animals sobre els efectes carcinògens per via respiratòria, oral o dèrmica (US EPA 2005).

1.7.19-EL VANADI (V)

El **V** és un compost que es troba en l'ambient en la forma d'un metall. Generalment es combina amb altres elements com ara oxigen, sodi, sofre o amb clorur. El **V** i els compostos de **V** poden trobar-se en l'escorça terrestre i en les roques, en certs minerals de ferro i en dipòsits de petroli cru. El **V** es troba freqüentment combinat amb altres metalls formant aliatges. El **V** en la forma d'òxid de **V** és un component d'un tipus especial d'acer usat en parts d'automòbils, ressorts i rodaments (US EPA, 2007). La major part del **V** als Estats Units és usat per fabricar acer. L'òxid de **V** pot prendre la forma d'un pols groc ataronjat, escames gris fosques o vidres grocs. També es barreja amb ferro per manufacturar parts per a motors d'avions. Petites quantitats s'utilitzen per manufacturar cautxú, plàstics, ceràmiques i altres productes químics (ATSDR, 1999d).

L'exposició a alts nivells de **V** pot causar efectes perjudicials per a la salut. Els efectes principals per nivells alts a l'aire de **V** ocorren en els pulmons, el coll i els ulls. Alguns treballadors que van respirar **V** per poc o molt de temps ocasionalment van patir irritació dels pulmons, tos, respiració amb alè, dolor del pit, secreció nasal i dolor de coll. Aquests efectes van cessar poc temps després de cessar l'exposició a l'aire contaminat. Efectes similars s'han observat en estudis en animals. No s'han observat altres efectes d'importància en éssers humans exposats al **V** (ATSDR, 1999d). No es coneixen els efectes al ingerir **V** en éssers humans. Encara que en animals va provocar la mort. Nivells més baixos, administrats a l'aigua a femelles prenyades van causar lleus defectes en la descendència. En alguns animals que van respirar o van ingerir **V** per molt de temps es van observar lesions lleus del fetge i els ronyons (ATSDR, 1999d).

1.7.20-EL ZINC (Zn)

El **Zn** és un dels elements més comuns de l'escorça terrestre. El **Zn** es troba en l'aire, el sòl, i l'aigua i és present en tots els aliments. En la seva forma elemental (o metàl·lica) pura, el **Zn** és un metall blau-blanc, brillant. El **Zn** en pols és explosiu i pot esclatar si està emmagatzemat en llocs humits. El **Zn** metàl·lic té moltes aplicacions en

indústria. Un ús comú per al **Zn** és cobrir l'acer i el ferro així com altres metalls per prevenir floridura i la corrosió; aquest procés s'anomena galvanització. El **Zn** metàl·lic també es barreja amb altres metalls per formar els aliatges com ara llautó i bronze. Un **Zn** i un aliatge de coure s'utilitzen per fer penics als estats Units. El **Zn** metàl·lic també s'utilitza per fer les bateries de les piles seques (ATSDR, 1999c).

El **Zn** pot combinar-se també amb altres elements, com ara el clor, l'oxigen, o els sulfurs, formar compostos del **Zn**. La majoria del mineral del **Zn** que es detecta en l'ambient està naturalment en la forma de sulfur del **Zn**. Els compostos del **Zn** s'utilitzen extensament en indústria, per fer les pintures blanques, ceràmica, produir el cautxú o per preservar la fusta i en la fabricació i tenyir teles (US EPA, 2007). És un element essencial per al cos humà en quantitats petites. Sol utilitzar-se com a font de **Zn** als aliments. L'aigua potable o altres begudes poden contenir alts nivells de **Zn** si s'emmagatzemen en envasos del metall o travessar les pipes que han estat cobertes amb **Zn** per resistir floridura. En general, els nivells del **Zn** en aire són relativament baixos i bastant constants. L'aire prop d'àrees industrials pot tenir nivells més alts del **Zn**.

La toxicitat del **Zn** és molt rara i només té lloc quan s'absorbeixen entre 100 a 300 mg/dia. No obstant això, l'administració contínua de **Zn** interfereix amb l'absorció de Cu i dosis contínues de 50 mg/dia han mostrat una reducció de les concentracions plasmàtiques d'HDLs. En dosis molt altes (> 2 g/dia) el sulfat de **Zn** pot ocasionar irritació intestinal. La síndrome tòxica per excés de **Zn** es caracteritza per anèmia, febre i possibles alteracions del sistema nerviós central (ATSDR, 1999c).

2- OBJECTIUS

2.1- SITUACIÓ ACTUAL DE LA CONCA CATALANA DEL RIU EBRE I JUSTIFICACIÓ DEL TREBALL

Donat que existeix un consens general tant per part de l'administració, com per part de la població de que la conca catalana del riu Ebre és una zona de gran valor econòmic i ecològic, investigadors i administració han realitzat fins avui diferents estudis amb la finalitat de conèixer possibles impactes per a la salut de la població i per a l'ecosistema deguts a la contaminació per metalls de la zona.

L'objectiu de l'estudi ha estat conèixer de forma integral la situació de la conca catalana del riu Ebre i els seus afluents amb el propòsit que l'administració pugui gestionar i prendre les mesures adients per a la protecció ambiental de la zona i per a la salut de la població resident. Els estudis puntuals realitzats fins a l'actualitat, no integren el risc per a la població i el risc pels ecosistemes. En tots els casos els diferents estudis realitzats fins a l'actualitat divergeixen en l'ús de metodologies en les matrius de mostreig, o bé són estudis de tipus puntual.

2.2- OBJECTIUS

Per tot l'exposat anteriorment, l'estudi ha tingut com a **objectiu general**: la diagnosi de la situació actual a la conca catalana del riu Ebre i els seus afluents de la Comarca del Priorat, mitjançant la determinació de 20 metalls pesants i metal·loids, i l'elaboració d'una base de dades de concentracions d'aquests contaminants en diferents matrius i finalment la qualificació i la quantificació del risc, per tal de conèixer de forma més real i exacta els efectes potencials de les diferents fonts de contaminació sobre els ecosistemes i la població.

Per tal de complir aquest objectiu general, s'han desenvolupat els següents objectius específics:

- 1) Estudi de la **situació actual de la conca catalana del riu Ebre** (factors de pressió, impactes, possibles fonts de contaminació puntuals i difoses) a partir de la recopilació i l'anàlisi dels estudis previs realitzats per diferents investigadors.

- 2) Realització d'un **inventari de les emissions puntuals i difoses** dels diferents contaminants en el seu pas pels municipis del tram català de la conca del riu Ebre i que hi influeixen directa o indirectament, mitjançant la utilització, entre altres, de les bases de dades existents.

- 3) **Monitorització de metalls** (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, V i Zn) en aigües superficials fluvials, en sediments fluvials superficials, en biota fluvial, en aigua de consum i en sòls de ribera i de poblacions riberenques de la zona d'estudi.

- 4) **Avaluació del risc per a la salut de la població resident en l'àrea d'estudi per exposició ambiental a metalls en sòls, aigua i aire i validació de l'aplicació *HRA Metales Pesados*.**

- 5) **Avaluació del risc sobre l'ecosistema fluvial del tram català del riu Ebre** per la presència dels fangs tòxics de l'embassament de Flix. Comparació dels resultats amb l'estudi realitzat en els rius Siurana, Montsant i Cortiella.

3- MATERIALS I MÈTODES

3.1- AGUA FLUVIAL SUPERFICIAL I DE CONSUM

3.1.1- MOSTREIG DE L'AIGUA FLUVIAL SUPERFICIAL

Per a la presa de mostra d'aigua fluvial superficial es segueix la metodologia proposada per American Public Health Association, American Water Works Association i Water Environment Federation (APHA-AWWA-WPCF, 2006), àmpliament utilitzada per altres investigadors i organismes internacionals (Szymanowska i col·ls., 1999; Audry i col·ls., 2004b; Kominkova i Benesova, 2004a; Holemann i col·ls., 2005; Lee i col·ls., 2005b; Claver i col·ls., 2006; Demirak i col·ls., 2006; Ouyang i col·ls., 2006a). La presa de mostra s'ha d'efectuar a una distància d'uns tres metres de la llera del riu, l'embassament o el pantà. En el cas afluents de l'Ebre, es realitzarà en el centre del riu.

Les mostres van ser recollides aigües amunt de qualsevol descàrrega d'aigua residual urbana o industrial. El mostreig es va realitzar en la zona de màxima corrent de l'aigua dins d'aquesta distància màxima, intentant no agitar els sediments ni provocar un excés de partícules en suspensió, i sempre a una profunditat d'entre 0.25 i 1.50 metres. L'aigua superficial es va recollir amb una galleda de polietilè (PE) lligada a una corda, tal i com es mostra en la **Figura 15**.

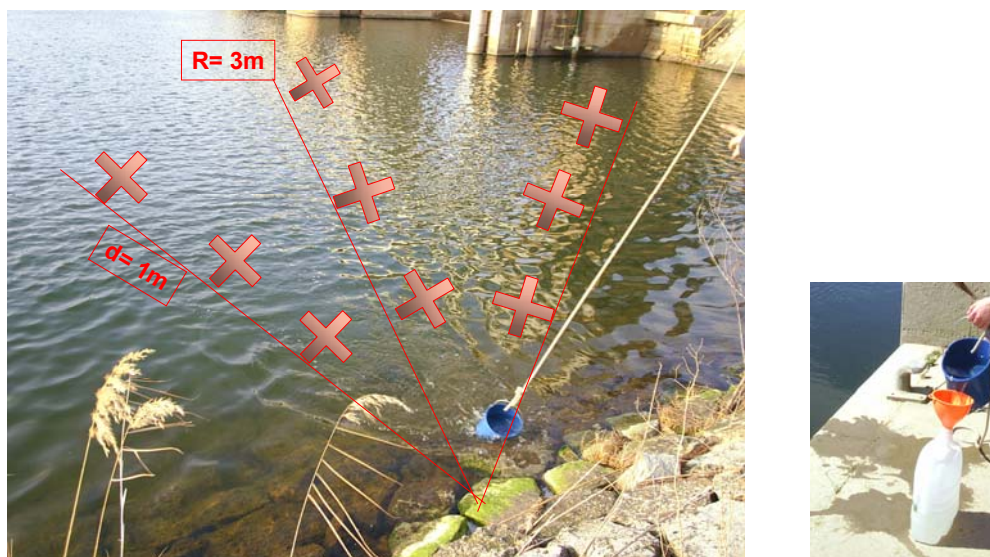


Figura 15- Tècniques de mostreig i conservació de l'aigua fluvial superficial.

Les mostres van ser transportades fins al laboratori de camp, en garrafes de polietilè (PE) d'alta densitat, no transparents, prèviament esbandides un mínim de tres vegades amb l'aigua fluvial a mostrejar. Les mostres van ser recollides en el mateix punt amb intervals de temps d'aproximadament 2 o 3 minuts, i posteriorment homogeneitzades en l'envàs (Tamasi i Cini, 2004).

3.1.2- MOSTREIG DE L'AIGUA DE CONSUM

L'aigua de consum es va obtenir de fonts públiques, previ acord amb els Ajuntaments. La mostra ha de ser representativa de l'aigua d'abastament de la xarxa, per la qual cosa, cal que la font no s'alimenti d'un dipòsit o una cisterna, sinó que s'extregui directament de la xarxa d'abastament (Giammanco i col·ls., 1998; Tamasi i Cini, 2004). La font es va deixar brollar aproximadament uns 2 o 3 minuts per tal de no recollir l'aigua emmagatzemada en les conduccions. De nou, les mostres eren compostes, és a dir, es van ser preses amb intervals de temps d'aproximadament 2 o 3 minuts, i posteriorment homogeneitzades en garrafes de PE d'alta densitat, no transparents, prèviament esbandides un mínim de tres vegades amb l'aigua de la font (**Figura 16**).



Figura 16- Tècniques de mostreig i conservació de l'aigua de consum.

En la **Taula 4**, es llisten les poblacions estudiades, així com el tram al qual pertanyen. Els municipis estudiats poden captar l'aigua directament del riu o de embassament, o bé de fonts o d'aquífers recarregats a partir dels diferents rius. Totes les aigües han estat tractades prèviament abans de ser destinades al consum humà seguint les especificacions del Real Decret 140/2003 (BOE, 2003a).

Taula 4- Punt de mostreig, tram al qual pertany, població, origen de l'aigua de consum. Dades subministrades pels ajuntaments.

Punt	Tram	Població	Origen	Extracció
1	1	Càmping de Riba-Roja	Embassament de Riba-Roja	Captació directa
2	1	Riba - Roja	Pantà de Flix	Captació directa
4	2	Flix	Pantà de Flix	Captació directa
5	2	Ascó	Pous	Recàrrega
7	3	Móra d'Ebre	Pous	Recàrrega
8	3	Miravet	Pous	Recàrrega
9	3	Xerta	Pous	Recàrrega
10	4	Tortosa	Pous i Riu Ebre	Recàrrega
11	4	Deltebre	Pous i Riu Ebre	Recàrrega
12	5	Cornudella	Embassament de Siurana	Captació directa
13	5	Torroja del Priorat	Embassament de Siurana (TOPOGRAPO)	Captació directa
16	5	Falset	Pous	Recàrrega
14	5	Porrera	Embassament de Siurana (TOPOGRAPO)	Captació directa
17	5	Bellmunt del Priorat	Riu Siurana	Captació directa i pou de la Mina
21	5	Margalef	Pantà de Margalef i Fonts de Sant Ramon	Captació directa

3.1.3- ALIQUOTAT DE L'AIGUA

El volum de la mostra d'aigua fluvial i/o de consum és específic per a cada determinació, com també ho és el tipus de contenidor, així com els requisits preservatius. Els mètodes estàndards per a l'anàlisi de l'aigua fluvial i/o de consum estableixen un requisits mínims per a:

- Material dels envasos, així com procediments de neteja previs al laboratori.
- Volum mínim de mostra per tal de realitzar les analítiques, expressat en mL.
- Metodologia específica de preservació i transport.
- Període d'emmagatzematge màxim per a cada tipus de determinació abans de que es realitzin les anàlisis.

A les **Taules 5 i 6** es descriuen les pautes per al mostreig d'aigua fluvial i/o de consum. Una vegada presa la mostra, en el laboratori de camp, es van aliquotar les mostres correctament per assegurar els resultats analítics i evitar al màxim la contaminació, les pèrdues i/o les transformacions.

Taula 5- Tipus de contenidor, volum de mostra, preservació, transport i temps màxim d'emmagatzematge (T max) (APHA-AWWA-WPCF, 2006)

Determinació	Contenidor	Neteja prèvia	Volum (mL)	Preservació	Transport	T max
<i>Matèria Orgànica</i>	VA	1 C	100	Addicionar H ₂ SO ₄ fins a pH<2.00 ⁺	R	7 dies
<i>Partícules en suspensió</i>	PE	1 C	1000	Foscor	T	24 h
<i>Metalls Metal·loides totals</i>	VA	2 C	100	Addicionar HNO ₃ fins a pH<2.00 ⁺⁺	R	6 mesos*
<i>Metalls Metal·loides en dissolució</i>	VA	2 C	100	Addicionar HNO ₃ fins a pH<2.00 ⁺⁺	R	6 mesos*
<i>Amoni</i>	PE	1 C	25	-	R	24 hores
<i>Clorurs</i>	PE	1 C	25	-	R	24 hores

VA : vidre àmbar ; **PE**: polietilè d'alta densitat; **1C** : Esbandir 3 vegades amb aigua destil·lada al laboratori, i 3 vegades amb la mostra al camp; **2C**: al laboratori, 24h amb solució de neteja al 10%, esbandir 3 vegades amb aigua destil·lada, 3 vegades amb aigua MiliQ, al camp esbandir 3 vegades amb la mostra; **R**: refrigerat a aproximadament a 4°C i en la foscor; **+**: addicionar 1 mL de H₂SO₄/L mostra; **++** addicionar 1 mL de HNO₃/L mostra **T**: Temperatura ambient; **I**: In situ; **L**: Laboratori; * el Hg s'ha de determinar abans de 28 dies (APHA-AWWA-WPCF, 2006).

Per exemple, per a la determinació dels metalls, el procediment de neteja previ dels envasos de vidre àmbar, passa per submergir-los en un bany de 24 hores en una solució de l'àcid nítric del 10% (E. Merck, Darmstad, Alemanya) al laboratori. En segon lloc, cal esbandir-los amb aigua destil·lada, un mínim de tres vegades i finalment aclarir amb aigua ultrapura (MiliQ) abans del seu ús, de nou tres vegades, segons els mètodes de l'Associació Americana de la Salut Pública (APHA-AWWA-WPCF, 1989). Durant el mostreig, al camp, es va esbandir l'envàs un mínim de tres vegades i eliminar l'aigua de rentat. La preservació de la mostra requereix que el pH sigui àcid per evitar qualsevol alteració en la composició de l'aigua, com per exemple la precipitació o l'absorció a les parets de l'envàs dels diferents

metalls que es puguin trobar a l'aigua. Immediatament després del mostreig, es va addicionar a l'aigua 1.0 mL/L d'àcid nítric (Ultrapure E. Merck, Darmstad, Alemanya), fins a un pH < 2.00, homogeneïtzar i identificar la mostra. Posteriorment, les mostres es van transportar i conservar a 4°C aproximadament fins a la determinació dels metall.

Taula 6- Tipus de contenidor, volum de mostra, preservació, i temps màxim d'emmagatzematge (T max) dels paràmetres físico-químics de l'aigua (APHA-AWWA-WPCF, 2006).

Determinació	Contenidor	Volum (mL)	Anàlisi	Preservació	T max
Oxigen dissolt	PE	250	IS	T	0.5h
Fosfats	PE	25	IS	T	15 min
Fósfor total	PE	25	IS	T	15 min
Nitrits	PE	25	IS	T	15 min
Nitrats	PE	25	IS	T	15 min
Nitrats	PE	100	L	T	24 h
Duresa	PE	25	IS	T	15 min
Clor Total	PE	25	IS	T	15 min
pH	PE	25	IS	T	Al moment
Conductivitat	PE	25	IS	T	Al moment
Temperatura	PE	25	IS	T	Al moment

PE: polietilè d'alta densitat; **T:** Temperatura ambient; **IS:** In situ; **min:** minuts, **h:** hores.

Algunes de les determinacions, com el pH, o la temperatura es van realitzar *in situ*, i intentant que el temps entre el mostreig i la determinació fossin mínims (**Taules 5 i 6**). Altres paràmetres podien ser analitzats dins de les 24 hores següents a la presa de mostra o es podien allargar fins a 6 mesos (APHA-AWWA-WPCF, 2006).

3.1.4- AIGUA FLUVIAL FILTRADA

Per tal de determinar l'impacte de les activitats antropogèniques sobre l'ecosistema i avaluar els possibles efectes dels metalls, es van determinar les seves concentracions dissoltes en l'aigua fluvial (Kominkova i Benesova, 2004b). Els metalls i metal·loides, solen estar absorbits a la fase particulada dissolta en l'aigua o bé a la dels sediments (Martinez i col·ls., 2006). Per diferents processos, poden entrar a formar part dels compartiments de l'ecosistema (**Figura 1**). Elevades concentracions de metalls dissolts, poden modificar les característiques dels organismes vius, els quals, o bé adapten els seus processos metabòlics i bioquímics o bé moren (Bidone i col·ls., 2001). La determinació de la distribució

de metalls entre la matèria particulada i la fase aquosa o aigua total, mostra que el perill que suposen certes substàncies, depèn quasi sense excepció, de si són absorbides pels organismes o bé per la matèria particulada. Aquesta unió entre les partícules en suspensió (*TPS Total Suspended Particles*), no és un procés naturalment invariable, sinó que depèn de molts paràmetres físico-químics del sistema fluvial que poden variar al llarg del riu, com són per exemple la concentració d'oxigen dissolt, la temperatura de l'aigua o de l'ambient, el pH o la presència de microorganismes (Kominkova i Benesova, 2004a). Tots ells poden afectar a la partició o la distribució dels metalls entre els diferents compartiments ambientals, però sobretot a la seva distribució entre l'aigua fluvial i les TPS. El coneixement de l'equilibri de partició o de la distribució dels metalls entre ambdues fases, indica sovint la presència de substàncies nocives en l'ecosistema fluvial.

La determinació dels metalls i metal·loides en dissolució, es va efectuar per separació *in situ*, una vegada presa la mostra de les partícules en suspensió de l'aigua fluvial, mitjançant filtració a través de filtres d'acetat de cel·lulosa Scheleicher & Schuell (*Uniflo 25/0.45 RC*) de 0.45 μm de mida de porus (**Figura 17**). Posteriorment es va addicionar a l'aigua fluvial filtrada 1.0 mL/L d'àcid nítric (Ultrapure E. Merck, Darmstad, Alemanya), fins a un pH < 2.00, es va homogeneïtzar i identificar la mostra. Les mostres es van transportar i conservar a 4°C aproximadament (APHA-AWWA-WPCF, 1989; Kominkova i Benesova, 2004a).



Figura 17- Filtració i acidificació de l'aigua fluvial per a determinar metalls en dissolució.

3.1.5- PROPIETATS FÍSICO-QUÍMIQUES I ANÀLISIS IN SITU

Segons el RD 140/2003, cal determinar algunes de les propietats físico-químiques de l'aigua per tal de considerar-les com a aptes per al consum humà (AC) (BOE, 2003b). Per

altra banda, per classificar la qualitat de les aigües fluvials (AF) i els seus possibles usos establerts en la directiva Marc de l'Aigua (agricultura, ramaderia, pesca o consum humà entre d'altres), cal determinar una major quantitat de paràmetres de l'aigua (DOL, 2000). Per tal d'avaluar els possibles impactes de certs contaminants sobre l'ecosistema, és necessari estudiar-les també, ja que poden afectar a la distribució dels contaminants a través dels diferents compartiments ambientals. Per exemple, molts metalls, dissolts o units a les partícules en suspensió, es transporten a través dels sistemes aquàtics, fluvials o subterranis, o bé es poden fixar per adsorció a les capes superficials de la matèria en suspensió o dipositar-se en els sediments (APHA-AWWA-WPCF, 1989; Chandra Sekhar i col·ls., 2005). A la **Taula 7** es llisten les determinacions de propietats físico-químiques que s'han realitzat per cada tipus d'aigua.

La **temperatura** en les aigües superficials fluvials és un paràmetre important pel seu efecte en moltes altres propietats físico-químiques de les mostres d'aigua. Per exemple, pot accelerar les reaccions químiques, la solubilització de les sals, augmentant així la concentració de metalls en les aigües, la reducció de la solubilitat dels gasos, afavorint la pèrdua d'oxigen en les aigües o la proliferació de les espècies causants de l'eutrofització (Gallo i col·ls., 2006). És important destacar que la temperatura de l'aigua depèn de molts factors, entre ells, l'època de la determinació, el cabal, l'hora del dia i la qualitat de l'aigua.

La **conductivitat** de l'aigua, sòl o sediments, permet estimar la concentració aproximada de les sals minerals presents en les mostres. Aquesta dada és important, especialment quan les aigües estan destinades a la producció d'aigua potable o com a possible font de contaminació per aigües residuals o bé d'origen industrial (Hatje i col·ls., 2003). La conductivitat en l'aigua natural depèn principalment del tipus de terreny que aquesta travessa. En terrenys fonamentalment de tipus calcari, la conductivitat acostuma a ser superior a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mentre que en terrenys granítics, generalment és inferior a 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En la conductivitat però influencien molt també altres paràmetres com poden ser els abocaments que es poden produir al llarg de tota la conca (CHE, 1998). La conductivitat elèctrica augmenta en profunditat del sòl, per la qual cosa, si el sòl de ribera entra en contacte amb l'aigua fluvial, això pot causar la salinització del sòl per ascens capil·lar de les sals als horitzons més superficials des de la capa freàtica (Pérez i col·ls., 2000). Per altra banda, si la conductivitat dels sediments és molt alta, algunes espècies bentòniques o bé algunes plantes aquàtiques (algues caròfites) es poden veure afectades (Demirak i col·ls., 2006).

Taula 7- Paràmetres físico-químics a determinar en funció del tipus d'aigua.

Paràmetres físico-químics	Tipus d'aigua
<i>Temperatura</i>	AF
<i>Conductivitat</i>	AF i AC
<i>Oxigen dissolt</i>	AF
<i>Nitrats</i>	AF i AC
<i>Nitrits</i>	AF
<i>Amoni</i>	AF
<i>Fòsfor total</i>	AF
<i>Ortofosfats</i>	AF
<i>Clorurs</i>	AF i AC
<i>Demanda química d'oxigen</i>	AF
<i>Partícules en suspensió totals</i>	AF
<i>Matèries oxidables en aigua</i>	AF
<i>Duresa de l'aigua</i>	AF i AC

AF: aigua fluvial; **AC:** Aigua de consum

L'**oxigen dissolt** (OD) és un paràmetre molt important en el control de la qualitat de les aigües superficials netes. Normalment estan saturades d'oxigen dissolt, però la demanda d'oxigen que prové dels residus orgànics poden consumir-lo ràpidament. Per a la seva determinació existeixen diferents mètodes analítics, basats tots ells en el mètode Winkler (APHA-AWWA-WPCF, 1989). L'OD en l'aigua és un dels paràmetres de major importància a l'hora de controlar la contaminació de les aigües, ja que els seus nivells depenen, tant de les activitats físico-químiques com bioquímiques en l'aigua. L'OD depèn dels següents paràmetres: temperatura ambiental i de l'aigua, pressió, composició físico-química, salinitat, matèria orgànica i cabal (Claver i col·ls., 2006). Tots aquests paràmetres influeixen sobre la solubilitat dels gasos en l'aigua, i per tant és necessari coneixe'ls per tal de delimitar si la disminució del OD és producte dels paràmetres anteriors o bé és deguda a l'activitat microbiana. Les aigües superficials no contaminades solen estar ben oxigenades i fins hi tot sobresaturades d'OD amb valors superiors a 8 mg d'O₂/L. El valor que s'ha fixat com a límit per assegurar la qualitat de l'aigua per tal de que existeixi la vida aquàtica és de 3 mg/L.

Els **nitrats** en les aigües són el producte final de l'oxidació del nitrogen, que prové en la majoria dels casos de la ramaderia intensiva de la zona i de l'agricultura riberenca. Es troben distribuïts a la litosfera en forma de sals sòdiques i potàssiques. La concentració de nitrats en les aigües superficials pot tenir diferents orígens (CHE, 2007). Es pot alliberar de la matèria orgànica en descomposició per les bacteries dels sòls, per dissolució de les

roques o bé pot tenir orígens de tipus industrial (Ouyang i col·ls., 2006b). L'agricultura pot ser també una font important de nitrats que provenen dels fertilitzants nitrogenats utilitzats, com són els purins o la gallinassa. Un dels efectes de l'excessiva concentració de nitrats en les aigües és que a causa de que els nitrats es converteixen en nitrits, aquests oxiden el ferro(II) de l'hemoglobina passant-ho a ferro(III) (methemoglobina) que té molt poca afinitat per la molècula d'oxigen i per tant disminueix el seu transport en els vasos sanguinis.

Els **nitrits** provenen principalment dels fertilitzants d'origen animals, residus urbans, industrial o bé d'additius alimentaris. Normalment es presenten en petites concentracions, inferiors a 0.1 g de NO_2^- /L d'aigua, en les aigües superficials, aquest valor és el que s'espera que no sigui superat en aigües superficials ben oxigenades. Els límits permisibles establerts per la legislació es troben regulats a una concentració de 0.5 mg/L segons el Real Decret 140/2003 per aigües destinades al consum humà (BOE, 2003a).

En l'aigua, la major part de l'amoníac es transforma en la forma iònica de l'amoníac, coneguda com a ions d'**amoni**, representada per la fórmula NH_4^+ . Els ions amoni no són gasosos ni tenen olor. En pous, rius, llacs i sòls humits, la forma iònica de l'amoníac és la més comú. Pot combinar-se també amb altres substàncies per formar compostos d'amoni, com per exemple sals com el clorur d'amoni, sulfat d'amoni, nitrat d'amoni i altres sals. Els valors establerts per la legislació estableixen que els nivells d'amoníac no podem superar el valor llindar de 0.5 mg/L (BOE, 2003a).

El **fòsfor total** inclou diferents compostos com són els ortofosfats, polifosfats i el fòsfor orgànic. La determinació es fa convertint tots els compostos anteriors en **ortofosfats** que són els que es determinen per anàlisi química. Els fosfat són solubles en aigua. Provenen de l'escombraries orgàniques, aigües residuals, lixiviats de fertilitzants dels cultius, escombraries industrials, fosfats de detergents i tractament inadequat de les aigües residuals (Fernández-Turiel i col·ls., 2003). Un augment excessiu de nutrients genera un desequilibri en l'ecosistema aquàtic donant lloc a un increment excessiu de la població d'algues, i una disminució de la concentració de l'oxigen dissolt degut a la descomposició aeròbica de les algues mortes. Això provoca la mort o fugida dels peixos i l'increment d'altres espècies. Quan les concentracions d'oxigen són massa baixes prenen el relleu els bacteris anaeròbics que descomponen la matèria orgànica en detritus que cauen al fons i generen problemes d'olors. Els fosfats són menys solubles en aigua que els nitrats i per tant no es dissolen amb tanta facilitat a les aigües. No obstant això, el seu ús massiu com a component

dels detergents fa que es trobi en grans quantitats en les aigües residuals. Per eliminar els fosfats de les aigües tractades abans d'abocar-les als rius fa falta un tractament terciari, que no es dona en cap de les depuradores de la conca. Els valors guia de $\mu\text{g/L}$ de fosfats en aigua segons la legislació espanyola estableixen que els nivells de fosfats no han de ser superiors als $400 \mu\text{g/L}$ (0.4 mg/L) i que les concentracions no podem superar el valor llindar de $5000 \mu\text{g/L}$ (5 mg/L) (BOE, 2003a).

Els **clorurs** en les aigües són els responsables del gust salt en les aigües de consum, i són utilitzats com a indicadors de possible contaminació residual de l'aigua. En el cas de les aigües residuals tractades per les depuradores o els purins de les granges properes al riu, si aquestes no funcionen correctament o bé es produeixen abocaments incontrolats, poden alliberar concentracions de clorurs en el riu degut a l'alt contingut de clorurs que provenen de les orines. Els valors de la legislació estableixen per aigües destinades al consum humà valors guia de 25 mg/L i valors llindar de 250 mg/L (BOE, 2003a).

La majoria de la matèria orgànica que contamina l'aigua procedeix de deixalles d'aliments, d'aigües negres domèstiques i de fàbriques. La **demanda química d'oxigen** (DQO) és una mesura quantitativa de la contaminació de l'aigua per matèria orgànica. L'Administració pública ha establert per a aigua potable un valor màxim d'oxidabilitat de $5 \text{ mg d'O}_2/\text{L}$ o 50 ppm (BOE, 2003b). La metodologia de determinació de les **matèries oxidables en aigua** o compostos orgànics totals (*Total Organic Carbon: TOC*) determina la quantitat de carboni d'origen orgànic, i aporta informació sobre la productivitat agrícola i ramadera del riu, mitjançant el mètode *Loss on ignition* (LOI). Existeix una relació entre el TOC i el LOI amb un factor de conversió de 0.4.

Les **partícules en suspensió totals** (PTS) es presenten en forma d'argiles o llims en l'aigua fluvial. Encara que no arribin a estar dissoltes, són arrossegades per l'aigua de dues maneres: en suspensió estable (dissolucions col·loïdals); o en suspensió que només dura mentre el moviment de l'aigua les arrossega. Les suspenses coloidalment només precipitaran després d'haver patit coagulació o fluoculació (reunió de diverses partícules). Solen provenir de la resuspensió dels sediments o dels sòls de ribera. El seu valor s'expressa en mg/L . La legislació estableix un valor màxim de PTS de 25 mg/L (BOE, 2003a).

La **duresa de l'aigua** indica la quantitat total de ions alcalinoterris presents a l'aigua i constitueix un paràmetre de qualitat de les aigües d'interès domèstic o industrial. En les aigües naturals, la concentració de l'ió calci (Ca^{2+}) i l'ió magnesi (Mg^{2+}) és habitualment molt superior a la de la resta d'alcalinoterris, per la qual cosa la duresa és pràcticament igual a les concentracions de $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$. Tradicionalment, la duresa de l'aigua s'ha associat a la capacitat dels cations presents a la mateixa per substituir els ions sodi i potassi dels sabons, la qual cosa dóna lloc a grumolls insolubles que poden consumir una quantitat important del sabó que s'utilitza en la neteja. L'aigua dura deixa dipòsits sòlids de carbonat càlcic en les canonades podent arribar a obstruir-les. No obstant això, la duresa de l'aigua és beneficiosa per als cultius perquè els ions alcalinoterris tendeixen a fluocular les partícules col·loïdals del sòl, és dir afavoreixen la formació d'agregats dels esmentats col·loïdes, la qual cosa augmenta la permeabilitat del sòl a l'aigua. La duresa de l'aigua no es considera perjudicial per a la salut humana (BOE, 2003b).

La determinació dels diferents paràmetres físico-químics per l'aigua fluvial i/o l'aigua de consum es va efectuar, a partir de les al·lòques de la mostra inicial. Alguns dels paràmetres s'han de determinar *in situ*, tal i com indiquen les **Taules 5 i 6**, en el Laboratori de camp, d'altres en canvi es poden preservar i realitzar les anàlisi a posteriori al laboratori.

3.1.5.1- DETERMINACIONS AL LABORATORI DE CAMP

- **Temperatura:** mesurada amb una sonda CRISON (Crison T-637 thermometer) equipada amb un termocouple de platí (Pt100DIN). La sonda es calibra seguint la metodologia proposada per l'Associació Americana de Salut Pública (APHA-AWWA-WPCF, 2005a) i expressa la seva lectura en dècimes de grau centígrad ($^{\circ}\text{C}$), amb un error associat de ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$.
- El **pH** de las mostres va ser determinat con un pH-metre portàtil CRISON de lectura digital centesimal, amb un elèctrode combinat de vidre-calomelans, i calibrat *in situ* abans de la seva utilització amb 3 patrons CRISON a 4.01 (± 0.02), 7.00 (± 0.02), 9.21 (± 0.02), a 25 $^{\circ}\text{C}$ (APHA-AWWA-WPCF, 2005b).
- La **conductivitat** va ser mesurada amb un conductímetre portàtil LabProcess, model WP EScan, graduat en $\mu\text{S}/\text{cm}$ i amb ajust de la temperatura de l'aigua per mesurar aquest

paràmetre. L'equip es calibra amb dues solucions estàndard de KCl (CRISON) de 1413 ± 12 i $12.88 \pm 0.11 \mu\text{S/cm}$ (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

- L'**oxigen dissolt**, determinat utilitzant un oxímetre portàtil Oxi 45 CRISON, graduat en mg de O_2/L i en % de saturació. Aquest equip ha de calibrar-se abans de la seva utilització amb un patró de P/Electro Cellox i Durox (CRISON).
- La concentració de **nitrats** de l'aigua va ser analitzat semi-quantitativament amb un kit d'anàlisi ràpid Merck, on es compararen els resultats amb una escala de colors que relaciona el color amb la concentració en les aigües. Al laboratori, els nitrats de les mostres es van determinar mitjançant elèctrodes selectius a nitrats (CRISON), prèvia calibració de l'elèctrode amb una solució de 0.1N (APHA-AWWA-WPCF, 2005c).
- Els **nitrits** es van determinar utilitzant analítiques semi-quantitatives Merck, d'anàlisi ràpid que es compararen amb una escala de colors que relaciona el color amb la concentració de nitrats en les aigües.
- La **duresa de l'aigua**, va ser avaluada amb analítiques semi-quantitatives Merck.
- La concentració d'**ortofostats** i **fòsfor total** es va analitzar *in situ* utilitzant un test colorimètric semi-quantitatiu Merck, d'anàlisi ràpid on es compararen amb una escala de colors que relaciona el color amb la concentració en les aigües.
- Els **clorurs** de les mostres es van analitzar *in situ* utilitzant un test colorimètric semi-quantitatiu Merck.

3.1.5.2- DETERMINACIONS AL LABORATORI

- La determinació de la matèria o de les **partícules en suspensió de l'aigua fluvial**, es va efectuar per filtració de les mostres en filtres d'acetat de cel·lulosa Whatman de $0.45 \mu\text{m}$ de mida de porus, i es va determinar per gravimetria després de mantenir el filtre a $105.0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.9 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 24 hores (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

- La concentració d'**amoni** de les mostres d'aigua es va determinar al laboratori mitjançant elèctrodes selectius a amoni (CRISON), mitjançant una calibració de l'elèctrode amb una solució 0.1M (APHA-AWWA-WPCF, 1989).
- Els **clorurs** de les mostres es van mesurar al laboratori mitjançant elèctrodes selectius a clorurs (CRISON), mitjançant una calibració de l'elèctrode amb una solució de 0.1N.
- **Matèria orgànica (TOC)**: La determinació de la pèrdua de pes per ignició (LOI) és una metodologia utilitzada en nombrosos estudis per a determinar gravimètricament el contingut en matèria orgànica i el contingut en carbonats dels sediments, sòls i les aigües (Heiri i col·ls., 2001). La pèrdua de pes experimentada per la mostra durant aquestes reaccions està estretament relacionada amb el contingut en matèria orgànica i carbonats de la mostra.

3.1.6- ANÀLISI DE METALLS EN AIGUA

Les anàlisi i determinacions de metalls es va dur a terme als Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona (UB), mitjançant:

- Plasma d'inducció acoblat a espectrometria de masses (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000).
- Espectròmetre d'ICP-MS Agilent 7500ce, amb cel·la de reacció per a eliminació d'interferències i generació d'hidrurs.
- Espectroscòpia d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3200 RL).
- Espectrofotometria d'absorció atòmica amb forn de grafit (AAS-GF, Varian Spectrophotometer, Spectra A-30).

Les concentracions de metalls, les interferències presents a la mostra, els límits de detecció o la sensibilitat de la tècnica seran factors determinants per utilitzar una tècnica o una altra, i es llisten en la **Taula 8**. Els límits de detecció es calculen a partir del límit de quantificació de cada recta de calibratge.

En tots els casos, les determinacions es van sotmetre als corresponents controls de qualitat interns i externs. S'utilitzaren els mètodes estandarditzats i materials de referència certificats per organismes internacionals de referència (National Institute of Standards and

Technology – NIS). Els materials de referència certificats per les mostres d'aigua és el *River Water Reference Material for Trace Metals, NRC Canada, SLRS-4*. La recuperació dels metalls del material de referència certificat ha de ser entre el 80 i el 120%, per tal de considerar les anàlisis com a acceptables.

Taula 8- Tècniques d'anàlisi elemental de metalls en aigua fluvial, filtrada i de consum.

Metall	Tècnica Analítica	Límit de Detecció (ppb)	Interferències
Al		1.00 / 200.0	
Ba		0.10 / 10.00	
Mn	<i>ICP-MS / ICP-EOS</i>	0.10 / 10.00	
Pb		0.05 / 50.00	
V		0.20 / 20.00	Clorurs
Zn		0.50 / 10.00	Sulfurs de la mostra
As	<i>ICP-MS / HG-ICP-MS</i>	0.20 / 0.05	Clorurs de la mostra i alta
Se		0.20 / 0.05	conductivitat
Be		0.10	
Cd		0.05	
Cu		0.20	
Hg		0.20	
Mo		0.05	
Ni		0.20	
Sb		0.20	
Sn		0.10	
Tl		0.05	
Cr	<i>ICP-MS / AAS-GF</i>	0.50 / 1.50	Matèria orgànica Residual
Co		0.10 / 0.50	Duresa de l'aigua
Fe	<i>ICP-EOS</i>	10.00	

Cada sèrie de mostres va anar acompanyada de blancs i de repeticions de les mostres per tal de realitzar estudis de repetibilitat i reproductibilitat dels mètodes d'anàlisi, tal com indica la normativa internacional d'anàlisi marcada per la *Organization for Standardization (ISO 9000:2002)*. Aquesta norma permet la correcció de les mesures, i per tant, una correcta utilització d'aquests instruments en cada moment, la qual cosa ens assegura una bona traçabilitat dels resultats.

3.2- SÒLS I SEDIMENTS

El sòl i els sediments són bons monitors quan es tracta d'estudiar la contaminació a llarg termini (Schuhmacher i col·ls., 1996; 1997; 1998a; 1998b; 2004a; 2004b; Llobet i col·ls., 2002; Ferré-Huguet i col·ls., 2006; en premsa), i es poden fer servir com a referència de la concentració de metalls (Rosas, 2001). La part més crítica en un bon programa d'anàlisi de sòls o sediments és l'obtenció d'una mostra que sigui representativa (Petersen i Calvin, 1986). Existeixen diferents maneres d'obtenir una mostra representativa. El mostreig d'àrees involucra la selecció d'una àrea petita considerada representativa de l'àrea (uns 20 m² per cada hectàrea). Una mostra composta és adequada però no dóna idea de la variabilitat de l'àrea.

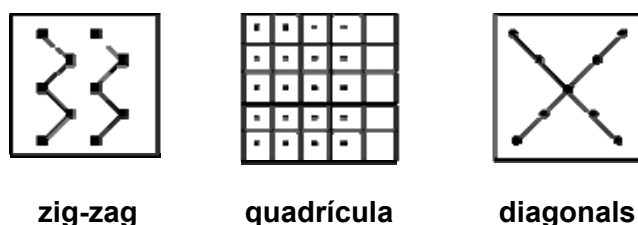


Figura 18- Tècniques de mostreig.

Per poder analitzar correctament una alíquota de sòls o sediments, cal utilitzar algunes de les diferents tècniques de mostreig, tal com es descriuen en la **Figura 18**. Un pla de mostreig molt utilitzat és la sistemàtica o en diagonal. Les mostres són preses a intervals regulars en quatre de les direccions. Aquest tipus de mostreig ha estat extensament acceptat a causa del potencial increment en l'exactitud de l'anàlisi de sòls i sediments. Proveeix d'informació molt valuosa sobre la variabilitat del camp o del sistema fluvial, sent l'eina necessària per a l'èxit dels sistemes de mostreig de precisió en moltes àrees.

En els camps de cultiu per exemple, cal pendre la mostra sempre després de la recol·lecció i abans d'abonar els camps (Petersen i Calvin, 1986). En el cas dels sòls de ribera, s'estableix que la distància màxima al riu ha de ser de 10 metres a partir del punt de màxima crescuda observable del riu. Per als sediments superficials i de ribera, la distància màxima a la llera el riu ha de ser de 2 metres. A més d'eleger el pla de mostreig en diagonal per reduir la variabilitat al mínim, els errors de mostreig han de ser minimitzats seguint tècniques de mostreig adequades, com les que es descriuen a continuació.

3.2.1- SÒLS EN PROFUNDITAT

La mostra de sòl en profunditat ha de ser representativa de la zona d'estudi, per tant, s'han de prendre alíqüotes de diversos punts seguint el model en diagonal (**Figura 18**), en un diàmetre màxim de 5 metres i a una profunditat entre 0 i més de 10 cm (Hoskins i Ross, 1995). En la **Figura 19** es pot observar la pauta de mostreig, així com l'aliquotat posterior de les mostres en segments de 4 cm de profunditat fins a una profunditat total de 20 cm aproximadament.

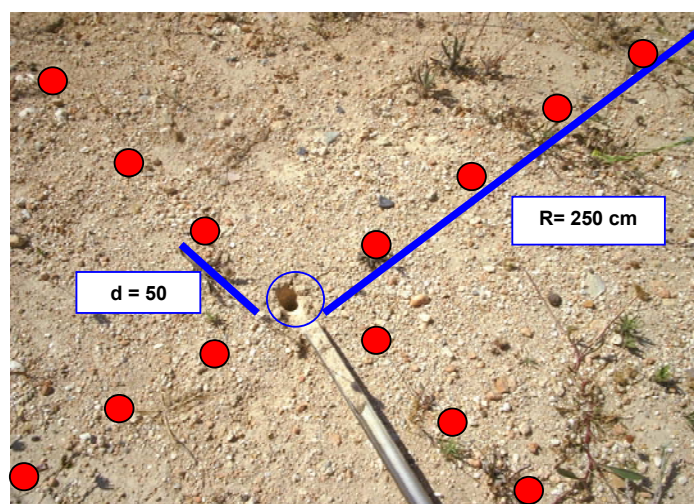


Figura 19- Tècnica de mostreig de sòls en diagonal i profunditat.

Cal assegurar la neteja del mostrejador o corer i aquest ha de ser fabricat en acer inoxidable (**Figura 20**). Una vegada preses la mostres, van ser conservades en bosses de polipropilè (PP) autosegellables i transparents, correctament identificades per ser transportades immediatament al laboratori.

3.2.2- SÒLS SUPERFICIALS

En el cas dels sòls superficials, les mostres es van prendre també seguint el pla de mostreig en diagonal, aproximadament en els 5 primers centímetres, tal i com es mostra a la **Figura 21**.

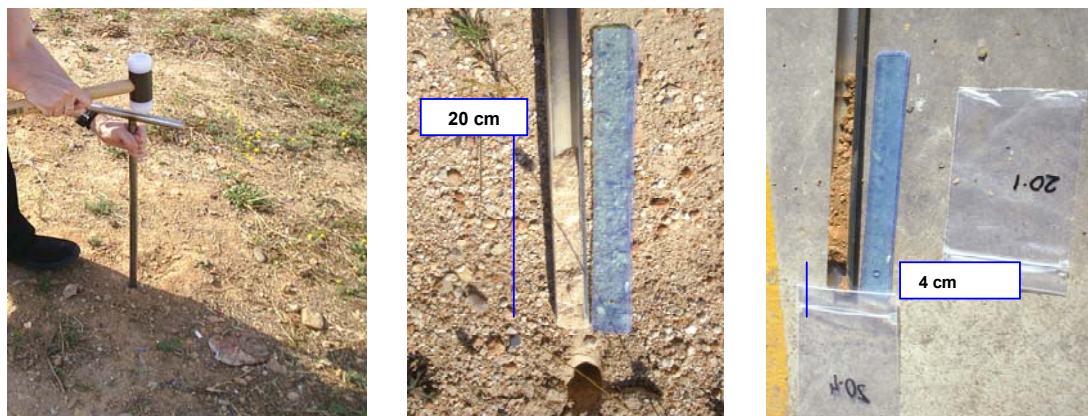


Figura 20- Presa de mostra de sòls en profunditat.

La metodologia de mostreig ha estat àmpliament utilitzada pel Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental (Llobet i col·ls., 1999; 2002; Meneses i col·ls., 1999; Miller i col·ls., 2004; Nadal i col·ls., 2004b; Mari i col·ls., 2007; Ferré-Huguet i col·ls., en premsa) i per altres investigadors (Pérez i col·ls., 2000; Navas i Machín, 2002; Luster i col·ls., 2006; Overesch i col·ls., 2007). El sòl es va dipositar en borses de PE transparents, correctament identificades per ser transportades al laboratori.



Figura 21- Presa de mostra de sòls en superfície.

3.2.3- SEDIMENTS SUPERFICIALS

Per al mostreig dels sediments es va utilitzar un córer de mà d'acer inoxidable, utilitzant únicament 250 cm³ de sediment superficial humit. Aquesta quantitat representa només els 5 primers centímetres superiors del sediment (Audry i col·ls., 2004a; Kominkova i Benesova, 2004a; Demirak i col·ls., 2006). La tècnica de mostreig es representa a la **Figura 22**.



Figura 22- Presa de mostra de sediments fluvials superficials.

Es van prendre entre 5 i 10 rèpliques de sediments per a cada punt. Les mostres es dipositen en envasos de PP amb tancament hermètic, prèviament netejats, seguint el procediment descrit per a la determinació de metalls dels envasos d'aigua. Les mostres es conservaren entre 2 i 8°C, correctament identificades.

3.2.4- ANÀLISIS FÍSICO-QUÍMIQUES DE SÒLS I SEDIMENTS

L'anàlisi fisico-química de sòls i sediments són una eina imprescindible per estudiar els seus contaminants, ja que són moltes les variables que afecten a l'acumulació i la biodisponibilitat dels metalls en aquesta matriu (Navas i Machín, 2002). La toxicitat d'un agent contaminant no només depèn de la seva naturalesa tòxica sinó de les característiques del sòl on es trobi. Aquestes poden ser decisives perquè el metall sigui biodisponible, i a la vegada sigui tòxic pels éssers vius (De Miguel i col·ls., 2007). La sensibilitat dels sòls a l'agressió de certs agents contaminants serà molt diferent depenent d'una sèrie de característiques edàfiques.

Les anàlisis es van realitzar al Laboratori, sense pre-tractaments previs, abans que transcorreguessin 48 hores de la presa de mostres.

- **pH:** es realitzà amb un extracte sòl/sediment-aigua 1:1 (Agricultural Experiment Stations of USA, 1995; Eckert i col·ls., 1995; ASA, 1996) i es determinà amb un pH-metre CRISON de lectura digital centèsima, amb un elèctrode combinat de vidre-calomelans, calibrat abans de la seva utilització amb 3 patrons CRISON a 4.01 (± 0.02), 7.00 (± 0.02), 9.21 (± 0.02), a 20 °C.
- **Matèria orgànica (TOC):** es realitzà la determinació de la matèria orgànica total per oxidació i determinació de la pèrdua de pes per ignició (LOI). És una metodologia utilitzada

en nombrosos estudis per determinar gravimètricament el contingut en matèria orgànica i el contingut en carbonats dels sòls (Heiri i col·ls., 2001).

- **Contingut d'aigua (% Hum):** s'efectuà la determinació de la quantitat d'aigua de cada fracció per secat de les mostres a 100.0 ± 1.0 °C i determinació per gravimetria quan el pes és constant (aproximadament a les 48-72 h) (Agricultural Experiment Stations of USA, 1995).
- El mètode per quantificar generalment la concentració de les sals dels solubles en sòls és mesurar la **conductivitat elèctrica (EC)** de la solució del sòl o d'un extracte de l'aigua del sòl després de realitzar una dilució 1:1 o 2:1 (Ross, 1995). Es va mesurar amb un conductímetre portàtil LabProcess, model WP EScan, graduat en $\mu\text{S}/\text{cm}$ i amb ajust de la temperatura de l'aigua per mesurar aquest paràmetre. L'equip es calibra amb dues solucions estàndard de KCl (CRISON) de 1413 ± 12 i 12.88 ± 0.11 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

3.2.5- PRE-TRACTAMENTS DE SÒLS I SEDIMENTS PER A LA DETERMINACIÓ DE METALLS

3.2.5.1- Assecat de les mostres

El contingut de metalls es pot expressar en pes fresc o en pes sec. Els sòls i sediments es processen d'acord amb el seu pes, per tant cal que a l'utilitzar mostres seques, que hagin estat tamisades, només així és possible aconseguir submostres representatives per a les anàlisis.

El material de vidre en contacte amb qualsevol mostra de la qual s'hagin determinar metalls, ha de seguir un procediment de neteja previ abans d'entrar en contacte amb les mostres. Es va submergir el material de vidre en un bany de 24 hores que contingui una solució d'àcid nítric del 10% (E. Merck, Darmstad, Alemanya). Posteriorment, es va esbandir amb aigua destil·lada, un mínim de tres vegades i finalment es va aclarir amb aigua ultrapura (MiliQ) abans del seu ús, de nou tres vegades, segons els mètodes descrits per l'Associació Americana de la Salut Pública (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

La mostra es va estendre sobre una placa de petri de vidre, neta i seca i correctament etiquetada, en una fina capa a l'estufa a 45 ± 0.5 °C (Ma i col·ls., 1997). D'aquesta manera s'evita la presència de paper, que suposa un contaminant important per a la determinació de metalls pesants, i al seu torn la presència de qualsevol altre contaminant ambiental del laboratori. La mostra es va deixar a l'estufa durant 72 hores (Ferré-Huguet i col·ls., en premsa) (**Figura 23**).

3.2.5.2- Tamisat

Amb la finalitat d'homogeneïtzar les mostra una vegada seca, es va moldre amb un morter de porcellana i després es va passar per un tamís de 0.2 mm de diàmetre de malla. Posteriorment s'emmagatzemà en tubs de vidre nets, i en envasos de PP autosellables i correctament identificats fins a la seva posterior anàlisi (Lee i col·ls., 2005a; Ferré-Huguet i col·ls., en premsa) (**Figura 23**).



Assecar



Triturar



Tamisar (0.2 mm de malla)



Aliquotar

Figura 23- Pre-tractaments de les mostres

3.2.5.3- Digestió de les mostres per atac amb àcid nítric

La digestió de les mostres s'efectuà seguint una tècnica d'atac i digestió àcida segons els diferents procediments descrits en la bibliografia (Schuhmacher i col·ls., 1996; 1999; Llobet i col·ls., 1999; 2002; Nadal i col·ls., 2004b; 2005; Ferré-Huguet i col·ls., 2006). Es van prendre 0.50 ± 0.01 mg de mostra, i es van introduir en una bomba (recipient) de tefló. S'afegiren 5.00 ± 0.01 ml d'àcid nítric Suprapur (Merck, Germany) al 65% i es tancà la bomba. Es va mantenir a temperatura ambient durant 8 hores i després es va escalfar a 80.0 ± 0.3 °C durant 8 hores. A continuació les bombes es van portar a temperatura ambient.

Es va recollir la mostra dissolta en àcid nítric amb ajuda d'aigua bidestilada en un matràs aforat de classe A de Pírex de 25.00 ± 0.02 ml. Per tal d'evitar la presència de partícules en suspensió que poguessin interferir en la tècnica d'anàlisi posterior, i en cas de necessitat, s'hauria d'introduir el digerit en un tub de vidre net i es centrifugaria a 2000-3000 revolucions/minut durant 20 min (Miller i col·ls., 2004). El sobrenedant de la digestió es recollí amb ajuda d'una pipeta de plàstic. Finalment les mostres correctament identificades es guardaren a -21.0 ± 0.9 °C, fins a l'anàlisi de metalls (Mari i col·ls., 2007).

3.2.5.4- Evaporacions de les mostres

Per analitzar una mostra per AAS-GF, cal que el contingut àcid de la mostra sigui inferior al 1%, per la qual cosa es van evaporar els digerits fins a sequedat en un bany de sorra, aproximadament a uns 250 °C, per tal d'evaporar-lo. Posteriorment es van resuspendre amb aigua ultrapura (MiliQ) i es van recollir en un tub de vidre. Finalment, les mostres correctament identificades es guardaren a -21.0 ± 0.9 °C, fins a l'anàlisi de metalls per AAS-GF (Schuhmacher i col·ls., 1996; 1999; Llobet i col·ls., 1999; 2002; Nadal i col·ls., 2004b; 2005a; Ferré-Huguet i col·ls., 2006; Mari i col·ls., 2007). El factor de dilució de la mostra es va calcular a partir de pes inicial de la mostra digerida i el pes de l'aigua utilitzada per resuspendre'l.

3.2.6- ANÀLISI DE METALLS EN SÒLS I SEDIMENTS

Les determinacions de metalls es van efectuar als Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona (UB), mitjançant:

- Plasma d'inducció acoblat a espectrometria de masses (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000).
- Espectroscòpia d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3200 RL).
- Espectrofotometria d'absorció atòmica amb forn de grafit (AAS-GF, Varian Spectrophotometer, Spectra A-30).

Les tècniques de determinació i quantificació de metalls en sòls i en sediments es descriuen a la **Taula 9**. Els límits de detecció són calculats utilitzant com a mesura de la determinació els límits de quantificació de cada recta de calibratge, suposant un pes mitjà de la mostra de 0.50 g i desfent les corresponents dilucions.

Taula 9. Tècniques d'anàlisi elemental de metalls en sòls superficials i en profunditat i sediments superficials.

Metall	Tècnica Analítica	Límit de Detecció (ppm)	Interferències
Al		100.00	
Ba		5.00	
Fe	<i>ICP-EOS</i>	5.00	
Mn		5.00	
Zn		5.00	Sulfurs de la mostra
As		0.10	Clorurs de la mostra
Be		0.05	
Cd		0.03	
Cu		0.10	
Hg		0.10	
Mo		0.03	
Ni *	<i>ICP-MS</i>	0.10	
Pb		0.03	
Sb		0.10	
Se		0.50	
Sn		0.05	
Tl		0.03	Clorurs de la mostra
V		0.10	
Cr		0.25	Matèria orgànica Residual
Co	<i>AAS-GF</i>	0.15	Carbonats càlcics
Ni +		0.20	Carbonats càlcics

* Només en sediments, + en sòls superficials i en profunditat

En tots els casos, les determinacions es sotmeten als corresponents controls de qualitat interns i externs. S'utilitzaren els mètodes estandarditzats i materials de referència certificats per organismes internacionals de referència. Els materials de referència certificats són : per les mostres de sòls superficials *CRM052-050 Trace elements on Loamy Clay del RTC (Resource Technology Corporation, USA)*, mentre que pels sediments s'utilitza *TORT-2, Lobster Hepatopancreas Reference Material for Trace Metals del NIST*. La recuperació dels metalls dels materials de referència certificats ha de ser entre el 80 i el 120%, per tal de considerar les anàlisis com a acceptables. Cada sèrie de mostres va anar acompanyada de blancs i de repeticions de les mostres per tal de realitzar estudis de repetibilitat i reproductibilitat dels mètodes d'anàlisi, tal com indica la normativa internacional d'anàlisi marcada per la *Organization for Standardization (ISO 9000:2002)*.

3.3- BIOTA FLUVIAL I DE RIBERA

La **biota fluvial** o les xantofícies (*Xanthophyceae Vaucheria T*) són considerats com a biomonitors de curt període d'exposició. Són espècies àmpliament distribuïdes en l'ecosistema de la conca (CHE, 1998). Són una alga molt comú d'aigua dolça que de vegades es pot trobar en zones marines. Sol estar unida als fangs i als sediments fluvials, i intercanvia, tant els nutrients com els contaminants amb l'aigua i els sediments (CHE, 1998; Kominkova i Benesova, 2004a). La biota fluvial de la zona de ribera s'extragué dels sediments amb cura de no produir resuspensions de partícules. Es rentà amb aigua de riu i es van dipositar en bosses de PP correctament identificades. Es conservà en fresc, a uns 4 °C, fins a ser tractada al Laboratori.



Figura 24- Biota fluvial (xantofícia) i mostreig.

3.3.1- PRE-TRACTAMENTS DE LES MOSTRES VEGETALS PER A LA DETERMINACIÓ DE METALLS

Les mostres recollides es van estendre sobre una placa de petri de vidre, neta i seca i correctament etiquetada, en una fina capa a l'estufa a 45 ± 0.5 °C. La mostra es deixà a l'estufa durant 72 hores. Seguidament els vegetals es triaren i separaren fins aconseguir que tota la biota fos de la mateixa espècie, i s'eliminaren els elements aliens o malmesos. Finalment es trituraren amb un morter de porcellana net i sec per tal d'homogeneïtzar-les, i es conservaren ben identificades en bosses de PP autosellables a temperatura ambient. A partir de les mostres fresques es determinà el % d'humitat, una vegada seques, per gravimentria.

3.3.2- DIGESTIÓ DE LES MOSTRES AMB ÀCID NÍTRIC

La digestió de les mostres s'efectuà seguint una tècnica d'atac i digestió àcida segons els diferents procediments descrits en la bibliografia (Llobet i col·ls., 1999; 2000; Schuhmacher i col·ls., 2002; Mari i col·ls., 2007). Es prengueren 0.50 ± 0.01 mg de mostra, i s'introduïren en una bomba (recipient) de tefló. S'afegiren 5.00 ± 0.01 ml d'àcid nítric Suprapur (Merck, Germany) al 65% i es tancà la bomba. Es va mantenir a temperatura ambient durant 8 hores i després es va escalfar a 80.0 ± 0.3 °C durant 8 hores. A continuació les bombes es van portar a temperatura ambient. Es va recollir la mostra dissolta en àcid nítric amb ajuda d'aigua bidestilada en un matràs aforat de classe A de Pírex de 25.00 ± 0.02 ml. Finalment els digerits, correctament identificats, es van conservar a -21.0 ± 0.9 °C, fins a l'anàlisi de metalls (Mari i col·ls., 2007).

3.3.3- EVAPORACIONS DE LES MOSTRES

Per analitzar una mostra per AAS-GF, cal que el contingut àcid de la mostra sigui inferior al 1%, per la qual cosa es van evaporar els digerits fins a sequedat en un bany de sorra, aproximadament a uns 250 °C, per tal d'evaporar-lo. Posteriorment es van ressuspendre amb aigua ultrapura (MiliQ) i es van recollir en un tub de vidre. Finalment, les mostres correctament identificades es guardaren a -21.0 ± 0.9 °C, fins a l'anàlisi de metalls per AAS-GF (Schuhmacher i col·ls., 1996; 1999; Llobet i col·ls., 1999; Mari i col·ls., 2007). El

factor de dilució de la mostra es va calcular a partir de pes inicial de la mostra digerida i el pes de l'aigua utilitzada per resuspendre'l.

3.3.4- ANÀLISI DE METALLS EN BIOTA

Les determinacions de metalls s'efectuaren als Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona (UB), mitjançant:

- Plasma d'inducció acoblat a espectrometria de masses (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000)
- Espectròmetre d'ICP-MS Agilent 7500ce, amb cel·la de reacció per a eliminació d'interferències i generació d'hidrurs.
- Espectroscòpia d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3200 RL.)
- Espectrofotometria d'absorció atòmica amb forn de grafit (AAS-GF, Varian Spectrophotometer, Spectra A-30).

Les tècniques de determinació i quantificació de metalls en biota fluvial es descriuen a la **Taula 10**. De nou, totes les sèries de digestions es van sotmetre als corresponents controls de qualitat interns i externs, materials de referència certificats (*TORT-2*). Cada sèrie de mostres va anar acompanyada de blancs i de repeticions. La recuperació dels metalls del material de referència certificat ha de ser entre el 80 i el 120%, per tal de considerar les anàlisis com a acceptables.

3.4- ANÀLISI ESTADÍSTICA I REPRESENTACIÓ DELS RESULTATS

La significació estadística dels resultats es valorà amb l'anàlisi de la variança (ANOVA), el test estadístic de la t de Student, el de Kruskal-Wallis, o el de la U de Mann-Whitney, segons si les mostres seguien una distribució paramètrica o no. Es considera significativa una probabilitat igual o menor a 0.05 ($P < 0.05$). La distribució de les concentracions de cada metall pesant, s'estudià mitjançant anàlisis de variança (ANOVA).

També s'aplicaren anàlisi de correlació entre les concentracions detectades i les diferents variables que caracteritzen el medi i l'anàlisi de components principals. Tots els càlculs s'executaren mitjançant el software del programa estadístic SPSS-14.00.

Taula 10- Tècniques d'anàlisi elemental de metalls en biota fluvial.

Metall	Tècnica Analítica	Límit de Detecció (ppm)	Interferències
Al⁺		100.00	
Ba⁺		5.00	
Fe	<i>ICP-EOS</i>	5.00	
Mn		5.00	
Zn		5.00	Sulfurs de la mostra
Be		0.05	
Cd		0.03	
Cu		0.10	
Hg		0.10	
Mo		0.03	
Ni	<i>ICP-MS</i>	0.10	
Pb		0.03	
Sb		0.10	
Se		0.50	
Sn		0.05	
Tl		0.03	
V		0.10	Clorurs de la mostra
As	<i>HG- ICP-MS</i>	0.10	Clorurs de la mostra
Cr	<i>AAS-GF</i>	0.25	Matèria orgànica Residual
Co		0.15	Carbonats càlcics

3.4.1 ANÀLISI DE COMPONENTS PRINCIPALS (ACP)

L'Anàlisi de Components Principals (ACP) és una eina estadística que permet simplificar i reduir la dimensionalitat d'un conjunt de dades amb nombroses variables. Un ACP té aquest objectiu: donades n observacions de p variables, s'analitza si és possible representar adequadament aquesta informació amb un menor nombre de variables construïdes com combinacions lineals de les originals (Schuhmacher i col·ls., 2004b). La seva utilitat és múltiple:

- Permet representar òptimament en un espai de menor dimensió observacions d'un espai general p -dimensional. En aquest sentit, els components principals són el primer pas per identificar les possibles variables latents, o no observades que generen les dades.
- Permet transformar les variables originals, en general correlacionades, en noves variables correlacionades, facilitant interpretacions de les dades.
- Un APC pot ser utilitzat com a eina o un tipus de classificador, ja que les dades transformades mantenen les característiques bàsiques de les dades inicials, la seva representació en dues o tres dimensions dóna una imatge del conjunt de dades inicial només amb una petita pèrdua d'informació. Com més properes es troben les dades en l'espai, major és la semblança entre elles.

3.4.2- ALGORITMES SELF-ORGANIZING MAP (SOM)

Kohonen va proposar originalment el seu mapa auto-organitzatiu, basant-se a la feina previ realitzat per von der Malsburg l'any 1973, com un model per a auto-organitzar els dominis visuals del cervell. El Self-Organizing Map (SOM) de Kohonen està format per un conjunt de vectors n -dimensionals, disposats en dues dimensions. Un SOM consisteix a una xarxa neuronal en forma de com si fos l'estructura d'una bresca d'abelles. Cada neurona és un vector del pes del dimensional (vector del prototip, vector del codebook) on apareixen totes les dimensions dels vectors de l'entrada o variables introduïdes. Les neurones estan connectades amb les neurones adjacents per una relació de veïnatge, que dicta la topologia, o l'estructura, del mapa. Cada neurona del SOM té associat un vector de pesos $m_i = [m_{i1}, \dots, m_{in}]^T$, on n és la dimensió de l'espai de entrada (Perán González i Herrero, 2001). El SOM de Kohonen, com molts altres mètodes heurístics, ha de ser entrenat amb el conjunt de dades que se'n van a representar.

Generalment, l'estructura de la xarxa es rectangular o hexagonal (Vesanto i col·ls., 1999). Per exemple, en la **Figura 25A** es representa la malla d'un SOM hexagonal, i en la **Figura 25B**, les concentracions d'un metall pesant, els dos formats per 7x5 neurones. Per exemple, a la **Figura 25A**, les mostres situades en la malla i marcades en el quadre vermell, que el SOM ha classificat a la part superior dreta, son aquelles que tenen una major concentració de Hg (més vermell a la **Figura 25B**).

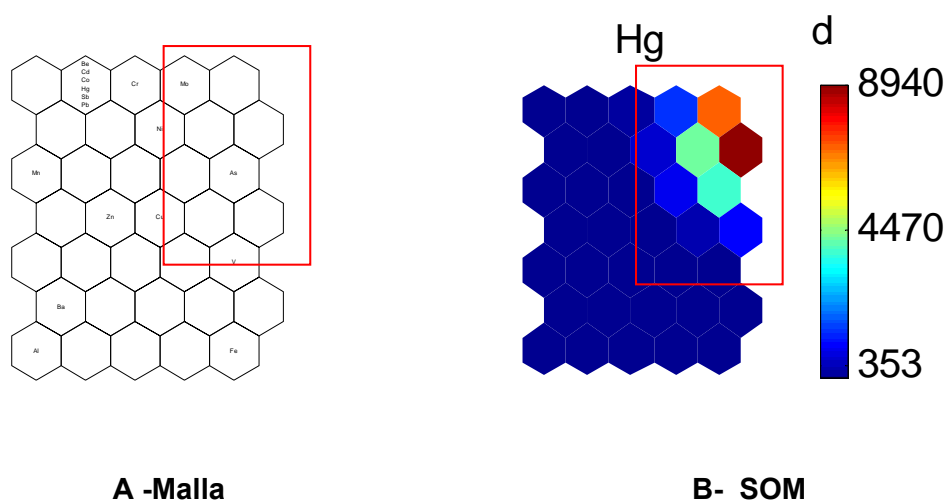


Figura 25- Model i representació mitjançant SOM de les dades de metalls.

La correlació entre els resultats es pot representar també mitjançant els algorismes SOM, i pot ser utilitzada també com a tècnica de classificació i agrupació de mostres per similituds en les concentracions de metalls. Tots els càlculs i representacions s'executaren mitjançant el software MatLab 6.1.

3.5- AVALUACIÓ DE RISCOS SOBRE LA SALUT HUMANA PER EXPOSICIÓ AMBIENTAL A METALLS

3.5.1- L'AVALUACIÓ DEL RISC PER A LA POBLACIÓ

Per tal d'avaluar el risc per exposició a metalls a partir de l'aigua de consum i els sòls superficials, les poblacions estudiades es van dividir en 3 trams de mostreig (**Figura 26**). En el riu Ebre, el mostreig es va realitzar pel **Tram Alt** al Càmping de Riba-Roja (**1**), a l'Embassament de Riba - Roja (**2**), al Club nàutic de Flix (**3**), a Flix (**4**), Ascó (**5**) i Garcia (**6**); per al **Tram Baix**: Móra d'Ebre (**7**), Benifallet (**8**), Xerta (**9**), Tortosa (**10**) i Deltebre (**11**) (**Figura 26**). Els punts corresponents al **Tram Priorat** codificats del 12 al 20, es van prendre a la Comarca del Priorat, als rius Siurana (**12**: Embassament de Siurana; **13**: Torroja del Priorat; **15**: Gratallops; **16**: Falset; **17**: Bellmunt del Priorat i **18**: Masroig), al Riu Cortiella (**14** a Porrera) i al Riu Montsant (**19**: Pantà de Margalef; **20**: Margalef i **21**: La Vilella Baixa). Per al **Tram 5**, i degut a que les aigües de consum de la Comarca del Priorat (**Taula 4**) són

principalment d'origen fluvial, i a causa de la manca de dades d'aigua de consum, les fluvials hauran de ser considerades com a aigua d'abastament municipal. Els períodes de mostreig per a tots els trams es llisten a la **Taula 11**.

Coincidint amb la realització de la beca finançada per la Fundació Mapfre per generar una programa en Microsoft Access, es van estudiar sòls en profunditat en 10 poblacions de la conca catalana del riu Ebre, que es van dividir en 4 trams de mostreig. La primera cata de sòls es va realitzar durant el mes de Maig del 2006, i posteriorment es van agafar mostres a l'Octubre i al Desembre del mateix any per validar el model inicial per l'aplicació *SHM Metales Pesados en Suelos*. En aquest estudi, només s'utilitzaran les dades corresponents al mes de maig del 2006. Amb les concentracions de metalls en sòls superficials (0-4 cm), mitjans (de 5 a 10 cm) i profunds (< 10 cm), i juntament amb les dades d'aquesta tesi, es va crear l'aplicació *SHM Metales Pesados en Suelos* basada en el model multicompartimental CalTox.

Taula 11- Períodes de mostreig per a l'avaluació del risc per a la població.

	Tram Alt i Baix	Tram Priorat
AIGUA DE CONSUM	Març i Agost 2006	Gener, Abril, Octubre del 2006 i Gener i Abril del 2007
SÒLS SUPERFICIALS	Març 2005, Març 2006 i Maig 2006	Gener, Abril, Octubre del 2006 i Gener i Abril del 2007

El programa dissenyat permet que cada usuari pugui, en funció d'un escenari particular, del qual en descriu el tipus de sòl, les condicions climàtiques o del medi que es transporta, així com les concentracions inicials de metalls i els inputs introduïts per l'usuari, predir la concentració de metalls fins a 6 anys després de la seva contaminació en els diferents compartiments ambientals (aire, aigua fluvial, sediments, aigua subterrània, i sòls a 3 profunditats). Els metalls que inclou l'aplicació són: l'arsènic, el beril·li, el cadmi, el crom, el mercuri, el manganès, el níquel, el plom, el tal·li i el vanadi.

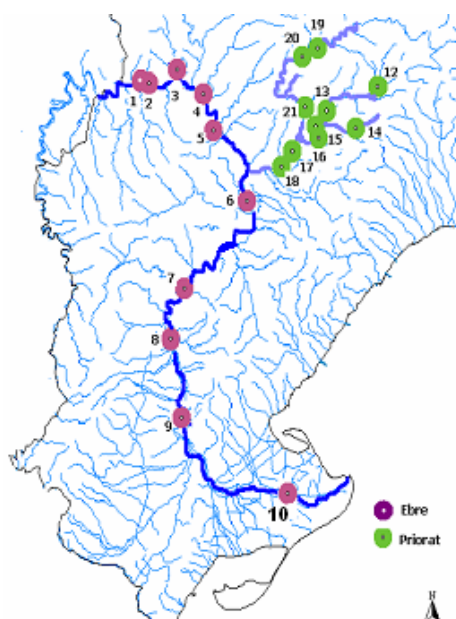


Figura 26- Localitats on es van mostrejar aigua fluvial i de aigua de consum i sòls superficials.

3.5.2- EXPOSICIÓ A METALLS

L'avaluació del risc per metalls permet estimar els efectes que potencialment es poden donar sobre la salut de la població exposada ambientalment (US EPA, 1999; EC, 2003). Per determinar el risc intrínsec associat, cal determinar la relació entre la dosi, a la qual cada individu de manera individual pot resultar exposat i que pot predir-se, i la resposta o efectes adversos sobre la salut que presumptament puguin ocórrer a partir de l'exposició (US EPA, 1999; EC, 2003). Per calcular els nivells d'exposició de la població, es consideren les diferents vies característiques en aquests tipus de situacions a partir dels diferents compartiments ambientals (Hawley, 1985; Sexton i col·ls., 1995; US EPA, 1999; US EPA, 2001).

3.5.2.1- Exposició a metalls de l'aigua de consum

3.5.2.2- Exposició ambiental a partir dels sòls

3.5.2.3- Introducció de la variabilitat i la incertesa de l'exposició ambiental

L'avaluació del risc per a la població es realitza amb els següents metalls i metal·loides: **Al, As, Be, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V i Zn**

3.5.2.1- Exposició a metalls de l'aigua de consum

a) Comparació amb els valors legiscats

Per als metalls les concentracions es poden comparar amb els establerts per la legislació per a aigües destinades a consum humà, en el *Real Decreto 140/2003* (BOE, 2003b). La US EPA va establir al 2004 uns nivells de seguretat per a la ingesta d'aigua, expressats en mg/L (US EPA, 2001; 2004b).

- Per als **nens**, es va establir el valor de **one-day** i **ten-day**. Aquests són considerats com a concentracions en aigua de consum que no han de ser superades i que no són causants d'efectes no carcinogènics després d'un i deu dies d'exposició, respectivament.
- Per **adults**, la US EPA ha establert els valors de seguretat de: **Maximum Contaminant Level Goal (MCLG)** i **Drinking Water Equivalent Level (DWEL)**, que es defineixen com a valor d'exposició per als quals no es coneixen efectes adversos no cancerígens, sobre la salut de les persones i que permeten un marge adequat de seguretat, per una intoxicació aguda (MCLG) i per una intoxicació crònica en adults de 70 anys d'edat (DWEL).

Per avaluar l'exposició per ingesta i absorció dèrmica de metalls a partir de l'aigua s'utilitza la metodologia proposada per la US EPA (2005). Aquesta ha estat àmpliament utilitzada per diferents investigadors fins a l'actualitat per a l'anàlisi de riscos no cancerígens, derivats de l'exposició per ingestió i absorció dèrmica d'aigua (Lee i col·ls., 2005a; Rodrigues i Formoso, 2005).

b) Ingesta d'aigua: Estimated oral dose (EDD_w)

La ingesta diària de cada metall pesant a partir de l'aigua per la població vindrà determinada per la següent equació:

$$EDD_w = (C_w \cdot I_w \cdot ED \cdot EF) / (AT \cdot BW)$$

On EDD_w es la ingesta de un determinat metall pesant en aigua (mg/kg/dia); C_w es la concentració per a cada metall en aigua (mg/L), I_w és la ingesta diària d'aigua de beguda

(L/dia); ED es el període d'exposició (anys); EF és la freqüència d'exposició (365 dies/any); AT és el període de duració dels efectes (dies); i BW es el pes corporal mitjà de la població a estudiar (Kg). Així mateix, el càlcul de l'exposició per aquells elements carcinogènics s'aplicarà l'expressió anterior, amb la suposició de que AT es 25,550 dies (70 anys).

c) Absorció dèrmica: Estimated daily metal dermal absorption (Der_w)

Amb la finalitat de calcular l'absorció dèrmica per a cada metall pesant s'aplicarà la següent equació (US EPA, 2005) :

$$Der_w = C_w \cdot SA \cdot K_p \cdot EF \cdot ED \cdot ET \cdot (L / 1,000 \text{ cm}^3) \cdot (10,000 \text{ cm}^2 / \text{m}^2) / AT \cdot BW$$

On Der_w és l'exposició per contacte dèrmic d'aigua (mg/kg/dia); C_w és la concentració de contaminant en l'aigua (mg/L); SA és la superfície de pell exposada (cm^2/Kg); K_p és la constant de permeabilitat per a cada metall pesant (cm/h); EF es la freqüència d'exposició (365 dies/any); ED és el període d'exposició (anys); ET és el període d'exposició a la dutxa (h/dia); AT_{NC} és el període de duració dels efectes (dies); i BW es el pes corporal (kg).

Amb el càlcul de la ingestió de metalls a través de l'aigua, per aquells elements carcinogènics s'aplica l'expressió anterior, amb la suposició de que AT_c es 25,550 dies (70 anys).

3.5.2.2- Exposició a metalls a partir dels sòls

a) Comparació amb els valors legiscats

La Generalitat de Catalunya, va establir uns criteris provisionals, des de l'any 1995, de qualitat del sòl seguint la línia de les llistes de concentracions de substàncies contaminants al sòl existents a altres països europeus i nord-americans (Cortes, 1995; Busquet, 1997). En l'elaboració dels criteris provisionals de qualitat del sòl només es van tractar els casos de contaminació puntual, o focus concentrats de dimensions limitades, i d'origen exògen, és a dir, prescindint de contaminacions d'origen natural.

A partir de les concentracions detectades en els sòls, les concentracions es comparen amb els nivells actuals de contaminació per sòls de tipus residencial dels PRGs (US EPA, 2004c). Els PRGs són valors límits per damunt dels quals es fa necessària una remediació dels sòls, i per tant, per sota dels quals es suposa que no hi ha perill per a la població resident en l'àrea (Shan i Javandel, 2005). Aquesta comparació es pot realitzar tant en substàncies de tipus cancerigen com no cancerigen i s'expressa en forma de percentatge:

$$\% \text{ Soil Screening Level } NC = C_{soil} \cdot 100 / C_{\text{Non-cancer endpoint}}$$

$$\% \text{ Soil Screening Level } C = C_{soil} \cdot 100 / C_{\text{cancer endpoint}}$$

On % *Soil Screening Level* és percentatge de comparació entre el sòl i el valor establert per la USA EPA per sòls residencials, *NC* per metalls no cancerigens, mentre que *C* ho és per cancerigens; *C_{soil}* és la concentració del sòl expressada en mg/kg i *C_{Non-cancer endpoint}* i *C_{Non-cancer endpoint}* són les concentracions límits en sòls expressada en mg/kg.

Taula 12- Criteris provisionals de Qualitat del sòl a Catalunya (mg/kg) (Cortes, 1995: Busquet, 1997).

	Valors de Referència (Busquet, 1997)	Ús no industrial (Busquet, 1997)	Ús industrial (Cortes, 1995)
Ni	49.0	250.0	700.0
Cd	1.5	3.5	70.0
As	5.0	30.0	140.0
Cu	55.0	270.0	1000.0
Pb	70.0	300.0	1000.0
Hg	1.1	10.0	25.0
Zn	178.0	450.0	3000.0
Cr(III)	-	200.0	700.0
Cr(VI)	-	0.0	0.1
Ba	-	525.0	3600.0
Co	10.0	85.0	200.0
Mo	4.4	90.0	700.0

Per avaluar l'exposició predita als metalls que provenen dels sòls i de les partícules en suspensió, s'utilitza una metodologia àmpliament utilitzada pel grup d'investigació del Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental de la Universitat Rovira i Virgili per a l'anàlisi de riscos derivats de l'exposició a diferents fonts urbanes i industrials (Granero i Domingo, 2002; Nadal i col·ls., 2004c; Nadal i col·ls., 2005a; Mari i col·ls., 2007).

b) Ingesta de sòls:

L'exposició a metalls no cancerígens per ingesta de sòls en suspensió i pols es calcula a partir de la següent equació:

$$Ing_{soil} = C_{soil} \cdot I_{sp} \cdot (kg/1,000 mg) / BW$$

On Ing_{soil} és la ingesta de sòls (mg/kg/dia); C_{soil} és la concentració de contaminant en el sòl (mg/kg); I_{sp} és la ingesta diària de partícules de sòls (kg/dia); i BW és el pes corporal (kg).

Així mateix, el càlcul de l'exposició per aquells elements cancerígens s'efectua mitjançant la següent equació:

$$Ing_{soil} = C_{soil} \cdot I_{sp} \cdot (kg/1,000 mg) \cdot EF \cdot ED / AT \cdot BW$$

On Ing_{soil} és la ingesta de sòl (mg/kg/dia); C_{soil} és la concentració de contaminant en el sòl (mg/kg); I_{sp} és la ingesta diària de partícules de sòl (kg/dia); EF és la freqüència d'exposició (dies/any); ED és el període d'exposició (anys); AT és el període de duració dels efectes (dies); i BW és el pes corporal (kg).

c) Absorció dèrmica de metalls dels sòls

L'absorció dèrmica dels sòls en suspensió es calcula a partir de les següents expressions matemàtiques:

- Per als elements no cancerígens: $Der_{soil} = C_{soil} \cdot SA \cdot Der \cdot ABS / BW$

On Der_{soil} és l'absorció dèrmica de sòl (mg/kg/dia); C_{soil} és la concentració de contaminant en el sòl (mg/kg); SA és la superfície de pell exposada (m²/dia); Der és la cobertura de la pell en contacte amb el sòl (kg/m²); ABS és el factor d'absorció dèrmica (sense unitats); i BW és el pes corporal (kg).

- Per als metalls cancerígens: $Der_{soil} = C_{soil} \cdot EF \cdot SA \cdot Der \cdot ABS \cdot ED / AT \cdot BW$

On Der_{soil} és l'absorció dèrmica de sòl (mg/kg/dia); C_{soil} és la concentració de contaminant en el sòl (mg/kg); EF és la freqüència d'exposició (dies/any); SA és la superfície de pell exposada (m^2 /dia); Der és la cobertura de la pell en contacte amb el sòl (kg/m^2); ABS és el factor d'absorció dèrmica (sense unitats); ED és el període d'exposició (anys); AT és el període de duració dels efectes (dies); i BW és el pes corporal (kg).

d) Inhalació de partícules de sòls amb metalls

L'avaluació de l'exposició a metalls per inhalació de la matèria particulada de l'aire s'efectua mitjançant la següent equació:

$$Inh_{soil} = C_{soil} \cdot C_{pm} \cdot f_s \cdot V_r \cdot 10^6 / BW$$

On Inh és l'exposició per inhalació (mg/kg/dia); C_{soil} és la concentració de contaminant en el sòl (mg/kg); C_{pm} és la concentració de partícules en l'aire ($\mu g/m^3$); f_s és el factor de resuspensió de sòls (adimensional); V_r es el ritme de respiració (m^3 /dia); i BW és el pes corporal (kg).

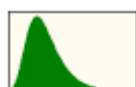
3.5.2.3- Introducció de la variabilitat de l'exposició ambiental

L'anàlisi de risc comporta a totes les seves etapes, una potencial variabilitat en les dades, derivada de la pròpia heterogeneïtat de la població (diferències en el pes corporal, ritme de respiració, susceptibilitat individual, etc.). Així mateix, també comporta certa incertesa, deguda a la falta de coneixement total de les dades. En conseqüència, els últims anys ha anat en augment l'ús d'eines probabilístiques que poden manejar les esmentades variabilitats i incerteses. Entre elles, l'anàlisi de Monte-Carlo ha estat un dels més utilitzats, seguint la recomanació de la US EPA (1997).

En l'avaluació de l'exposició s'utilitzà el mètode Monte-Carlo, una aplicació d'Excel mitjançant Crystal Ball 4.0. La simulació Monte-Carlo permet la possibilitat de determinar la incertesa i la variabilitat associada a paràmetres de la via d'exposició i incorporar-los a les avaluacions del risc (Schuhmacher i col·ls., 2001). Agrupa una sèrie de procediments que analitzen distribucions de variables aleatòries usant simulació de números aleatoris. A vegades, l'aplicació del mètode de Monte-Carlo s'usa per analitzar problemes que no tenen

un component aleatori explícit; en aquests casos un paràmetre determinista del problema s'expressa com una distribució aleatòria i es simula l'esmentada distribució.

Per la variabilitat de cada terme, amb diferents rangs de valors, cal definir els possibles valors amb una distribució de la probabilitat. Els tipus de distribució seleccionats es basen en les condicions que envolten a cada variable. En diferents taules es presenten la descripció dels paràmetres de distribució per l'avaluació del risc. Es suposarà que la distribució de les concentracions de metalls és *lognormal* (Schuhmacher i col·ls., 2001), mentre que per la resta de les variables que s'inclouen en l'anàlisi, la distribució podrà ser de tipus:



Lognormal

Valor més freqüent o mitjana i la seva desviació estàndard



Triangular

Valors màxims i mínims i els més freqüents.

Crystal Ball utilitza una simulació de Monte-Carlo per a propagar les distribucions. La simulació de Monte-Carlo calcula el risc milers de vegades per als diferents valors dels paràmetres i les seves funcions de distribució, que es presenten a la **Taula 13**. En l'estudi actual, s'utilitza una mida de mostra de 10,000. El resultat final genera una distribució del risc amb les probabilitats corresponents. Per analitzar els resultats, s'expressaran les avaluacions del risc amb els valors mitjans de l'exposició, la mediana, així com els percentils 50% i 90%.

3.5.3- CARACTERITZACIÓ DEL RISC

3.5.3.1- Risc no cancerigen

El risc no cancerigen es troba calculant el **Quocient de Risc** (*Hazard Quotient* o *HQ*). Aquest s'obté comparant l'exposició total de cadascuna de les substàncies contaminants amb caràcter no carcinogen amb la dosi de referència (**RfD**, *Reference Dose*) establerta per a cada via d'exposició (ingesta, absorció dèrmica i inhalació) (US EPA, 2004a; 2004b; EC, 2003), tant de sòls com d'aigua de consum.

Taula 13- Paràmetres d'incertesa i distribucions estadístiques utilitzades en els models d'avaluació del risc de sòls i aigua.

Paràmetre	Símbol	Unitats	Distribució	PE	Mitjana	S.D.	Min	Max	Likeliest	Referència
Concentració	<i>C_w</i>	mg/L								
Ingesta diària d'aigua	<i>D_{lw}</i>	L/dia	Lognormal	2.00	1.26	0.66				(Smith, 1994)
Pes corporal Adult	<i>BW_{adult}</i>	Kg	Lognormal	70.00	77.10	13.50				(Smith, 1994)
Pes corporal Nen	<i>BW_{nen}</i>	Kg	Triangular	15.00			6.50	26.10	15.00	(Smith, 1994)
Duració de l'exposició Cancerígens	<i>T_{C adult}</i> <i>T_{C nen}</i>	any	Lognormal	30	11.60	13.72				(US EPA, 1996)
Duració de l'exposició No cancerígens	<i>T_{NC}</i> <i>Tothom</i> <i>Llogaters</i> <i>Propietaris</i> <i>Grangers</i> <i>Zona Urbana</i> <i>Zona Rural</i>	any	Lognormal	4.55	0.60	8.68				(US EPA, 1996)
Període de duració dels efectes, No cancerígens	<i>AT_{NC}</i>	dia	Lognormal	ED *365						
Període de duració dels efectes, Cancerígens	<i>AT_{C adult}</i> <i>AT_{C nen}</i>	dia	Lognormal	25550	4234	5007.8				Calculat a partir de ED*365
Freqüència d'Exposició	<i>EF</i>	dia/any	Triangular	350			180	365	345	(Smith, 1994)

PE: valor més probable; S.D. : desviació estàndard; Min: mínim; Max: màxim; Likeliest: valor més comú; NC: No cancerígens; C: cancerígens.

Taula 13 (Continuació) - Paràmetres d'incertesa i distribucions estadístiques utilitzades en els models d'avaluació del risc de sòls i aigua.

Paràmetre	Símbol	Unitats	Distribució	PE	Mitjana	S.D.	Min	Max	Likeliest	Referència
Àrea superficial total	SA de 0-2 anys	cm ² /Kg	Lognormal		641	114				(US EPA, 1996)
	SA de 2-18 years	cm ² /Kg	Lognormal		423	76				(US EPA, 1996)
	SA de >18 years	cm ² /Kg	Lognormal	194.0	248	28				(US EPA, 1996)
	SA adult	cm ² /Kg	Normal	270.0	250	30				(US EPA, 1996)
Constant de permeabilitat	<i>K_{pi}</i>	cm/h	-							(US EPA, 1992)
Velocitat d'ingesta de sòls	<i>IRc nen</i>	mg/dia	Triangular	200.0			5	500.0	100.0	(US EPA, 1996)
	<i>IRa adult</i>	mg/dia	Triangular	100.0			0.1	50.0	100.0	(US EPA, 1996)
Ritme de respiració	<i>V_r</i>	m ³ /dia	Uniforme				5.04	17.76		(Smith, 1994)
Factor de resuspensió de sòls	<i>fs nen</i>	-		0.5						(Granero i Domingo, 2002)
	<i>fs adult</i>	-		0.5						
Duració de l'exposició durant el bany	<i>ET</i>	min/dia	Triangular	12			8.0	20.0	12.0	(Smith, 1994)
		h/dia	Triangular	0.25			0.1	0.3	0.2	(Smith, 1994)

PE: valor més probable; S.D. : desviació estàndard; Min: mínim; Max: màxim; Likeliest: valor més comú; NC: No cancerígens; C: cancerígens.

Els metalls i metal·loides avaluats són:

- Al
- As
- Be
- Cd
- Cr
- Fe
- Hg
- Mn
- Pb
- Ni
- V
- Zn

Una **RfD** és una quantitat aproximada d'un contaminant al qual pot exposar-se un individu diàriament per diferents vies (ingesta, inhalació, absorció dèrmica). Si l'exposició és inferior, no es considera que pugui tenir efectes adversos sobre la salut d'aquest individu durant tota la seva vida (US EPA, 1999). Només en aquells casos en els quals HQ sigui més gran d'1, se suposarà que existeix cert risc no cancerigen per a la població (Smith, 1994; Granero i Domingo, 2002; Nadal i col·ls., 2004c; 2005a; Lee i col·ls., 2005a; Rodrigues i Formoso, 2005; Mari i col·ls., 2007). Quan HQ és inferior a 1, no s'ha superat el valor de referència i que per tant, l'exposició predita per al conjunt dels metalls estudiats es troba dins dels llindars considerats major segurs per a la població. En el cas contrari, existeix la possibilitat que aparegui algun efecte de tipus no cancerigen (per exemple, dermatitis, inflamacions de les vies respiratòries, al·lèrgies, queratosi, etc.) associat a l'exposició.

D'altra banda, i atès que l'exposició provindrà de diferents tipus de substàncies i a través de diferents vies, s'agregaran els valors de HQ en un valor global, comunament conegut com a **Índex de Risc** (*Hazard Index o HI*). El HI s'expressa com la suma de tots el HQ per una mateixa via d'exposició, normalitzats per la quantitat de metalls que s'han considerat per cada via (US EPA, 2004c; Ferré-Huguet i col·ls., 2007; Mari i col·ls., 2007).

3.5.3.2- Risc cancerigen

L'Agència Internacional de per la Recerca del Càncer (IARC,) ha inclòs en el grup dels possibles i probables agents carcinògens en humans a l'As, Be, Cd, i el Cr VI (Ferrer, 2003). El risc cancerigen (RC) descriu la probabilitat de desenvolupar càncer després d'un

temps d'exposició determinat, 6 anys per als nens i 70 anys per als adults (US EPA, 2001; Schuhmacher i col·ls., 2004a).

Per avaluar el risc cancerigen addicional dels metalls considerats com cancerígens, es calcula l'exposició estimada i es té en compte la potència cancerígena de cada metall (US EPA, 2001, 2004; Boffetta i Nyberg, 2003; Nadal i col·ls., 2004c). Es calcula multiplicant l'exposició total resultant amb el factor de potència cancerígena (**Slope Factor** o SF) de cadascuna dels elements carcinògens, a través de les diferents vies d'exposició.

Taula 14- Metalls carcinogènics segons les diferents vies d'exposició i compartiments ambientals estudiats (US EPA, 2001; EC, 2003).

	Inhalació	Absorció dèrmica	Ingesta
Al			
As	Carcinogènic	Carcinogènic	Carcinogènic
Be			Carcinogènic
Cd	Carcinogènic		
Cr	Carcinogènic		
Fe			
Hg			
Mn			
Ni			
Pb			
V			
Zn			

El risc cancerigen total (RCT) per cada via d'exposició es determina com la suma dels riscos cancerígens individuals de cada metall. Pel RC i RCT, la US EPA estableix que:

- Si el valor resultant és **inferior a 10^6** , es considera que no existeix cap risc per a la població.
- Si aquest es troba en un rang entre **10^6 i 10^4** , el risc pot ser assumible, però es recomana realitzar accions correctores per reduir el possible risc associat.
- Si és **superior a 10^4** , el risc no pot ser assumible, i això pot suposar un augment del nombre de càncers potencials associats a l'exposició ambiental.

3.5.4- AVALUACIÓ DEL RISC PER LA POBLACIÓ AMB L'APLICACIÓ HRA METALES PESADOS

Coincidint amb la realització de la beca finançada per la Fundació Mapfre es va generar una aplicació informàtica en suport Microsoft Access que avalua l'exposició ambiental a metalls a partir de l'aigua, sòls i aire. El propòsit del programa **HRA Metales Pesados**, és que cada usuari pugui, en funció de les seves característiques personals (edat i pes corporal), i del lloc en el qual habita, determinar la seva pròpia exposició a metalls i el possible risc que suposa per a la seva salut. Permet també establir si la presència de metalls a la zona en la qual habita, supera els valors establerts per la legislació. L'aplicació facilita l'adquisició de les dades necessaris per executar-la, tant de concentracions de metalls en aigua, com en sòls superficials i en aire de diferents regions espanyoles. Durant la seva execució intenta guiar a l'usuari i resoldre els dubtes que li puguin sorgir, bé siguin de funcionament, de contingut, o sobre els possibles efectes sobre la salut dels metalls pesants.

Les vies d'exposició que es contemplen són: la inhalació d'aire, la ingesta i l'absorció cutània (dutxa/bany) de metalls a l'aigua, i finalment la ingesta, absorció dèrmica i inhalació de partícules de pols que provenen dels sòls potencialment contaminats. L'avaluació del risc es realitza per diferents metalls segons el compartiment ambiental al qual pertanyen. Els metalls avaluats són: alumini (Al), arsènic (As), beril·li (Be), cadmi (Cd), crom total (Cr), crom III (Cr III o Cr^{3+}), crom VI (Cr VI o Cr^{6+}), coure (Cu), ferro (Fe), mercuri (Hg), metilmercuri (MeHg), manganès (Mn), níquel (Ni), plom (Pb), vanadi (V) i zinc (Zn). Els resultats es presenten per a l'aigua, els sòls i l'aire. *HRA Metales Pesados* facilita l'adquisició de les dades necessaris en diferents regions espanyoles i intenta resoldre els dubtes que puguin sorgir a l'usuari durant l'execució de contingut, toxicitat o possibles efectes sobre la salut.

3.6- AVALUACIÓ DEL RISC PER L'ECOSISTEMA

L'avaluació dels risc ecològic (ERA) requereix, no només la determinació de tòxics ambientals mitjançant l'anàlisi química, la detecció i quantificació, sinó que també es nodreix de l'avaluació dels possibles efectes i les distribucions d'aquests contaminants en el medi (Chapman i col·ls., 2003; Chandra Sekhar i col·ls., 2005). Conèixer el fraccionament d'un

metall entre dues matrius o fases en contacte és molt important, perquè la quantitat de matèria particulada de l'aigua sovint indica la quantitat de substàncies nocives presents en el medi (Kominkova i Benesova, 2004b). Els elements perillosos són freqüentment transportats, en fase dissolta o bé units a les formes particulades. Aquestes formes depenen del tipus de substància i de les condicions ambientals del medi on són transportades. Per exemple, cada corrent d'un riu transporta diferents quantitats de partícules en suspensió, les quals o bé es mantenen en suspensió per efectes del cabal del riu o bé es dipositen en les sediments (Ramos i col·ls., 1999; Pekey i col·ls., 2004; Ouyang i col·ls., 2006b), aquest sediments són l'aliment dels organismes bentònics que viuen en el fons de la llera del riu, i en la majoria dels casos s'alimenten de plàncton que pot estar contaminat amb metalls pesants. Les deposicions d'aquests metalls units a fases particulades sovint com un dipòsit de contaminants i per tant aquests invertebrats ingereixen de forma indiscriminades les partícules dels sediments mentre fondegen (Fergusson, 1990). Per altra banda, les concentracions en la biota o les plantes aquàtiques són sovint utilitzades en l'avaluació del risc ecològic (Samecka-Cymerman i Kempers, 2004).

Per tal d'avaluar el risc per l'ecosistema, es van prendre mostres d'aigua fluvial, sediments i biota aquàtica al llarg de la conca catalana del riu Ebre i els seus afluents i es va dividir la conca en 6 Trams de mostreig (**Taula 15**).

Taula 15- Períodes de mostreig per a l'avaluació del risc ecològic.

	Tram 1	Tram 2	Tram 3	Tram 4	Tram 5	Tram 6
AIGUA FLUVIAL					Gener, Abril, Octubre del 2006 i Gener i Abril del 2007	
SEDIMENTS SUPERFICIALS		Març 2005, Març 2006				Març 2005 i Març 2006
BIOTA FLUVIAL						

En el riu Ebre, el mostreig es va realitzar pel **Tram 1** al Càmping de Riba-Roja (1), a l'Embassament de Riba - Roja (2) i al Club nàutic de Flix (3). Pel **Tram 2**: a Flix (4), Ascó (5) i Garcia (6); pel **Tram 3**: Móra d'Ebre (7), Benifallet (8) i Xerta (9) i finalment pel **Tram 4**, les

mostres es van prendre a Tortosa (10) i Deltebre (11) (Figura 27). Els punts corresponents al **Tram 5**, codificats de l'11 al 20, es van prendre a la Comarca del Priorat, als rius Siurana (12: Embassament de Siurana; 13: Torroja del Priorat; 15: Gratallops; 16: Falset; 17: Bellmunt del Priorat i 18: Masroig), al Riu Cortiella (14 a Porrera) i al Riu Montsant (19: Pantà de Margalef, 20; Margalef i 21: La Vilella Baixa). Finalment, pel **Tram 6**, les mostres es van prendre a: les Salines Trinitat (22); la Punta Banya (23); Platja de la Palma Marina (24); La Tancada (25), Estació de Regnats la Cinta (26); el Port Fangar (27); Arenal del Far (28); Pont dels Moros (29); Càmping del Garxal (30).

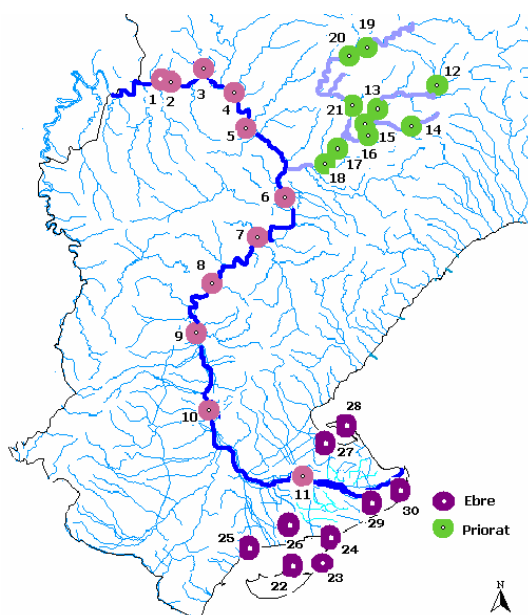


Figura 27- Punts de mostreig d'aigua fluvial, aigua fluvial fultrada, biota i sediments superficials en la conca catalana del riu Ebre per a l'avaluació del risc ecològic.

3.6.1- AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ

Les concentracions de contaminants en la biota es poden quantificar utilitzant gran varietat de mètodes, que provenen de models i processos complexos que aquí es simplificaran en factors d'acumulació. Un mètode per estimar la quantitat de contaminant en la biota és l'ús dels factors d'acumulació (**accumulation factors, AF**). Els AFs consisteixen en un quocient que es calcula a partir de la contaminació en la biota respecte a la concentració del medi, en el cas de l'estudi actual, els sediments i l'aigua fluvial (Kominkova i Benesova, 2004a; Loredo i col·ls., 2006).

Per l'avaluació dels sediments, normalment es presenta com a factor d'acumulació entre la biota i els sediments (**biota-sediment accumulation factor, BSAF**). Aquests

mètodes són àmpliament utilitzats en l'avaluació del risc ecològic, perquè les concentracions en el mediambient (aigua i sediments), es poden obtenir amb certa facilitat, i les dades del medi són necessàries, tant per a caracteritzar el punt on es pren la mostra, com l'avaluació del risc per la salut humana que es troba àmpliament relacionada amb l'avaluació del risc sobre l'ecosistema (Loredo i col·ls., 2006).

Les concentracions de contaminants en els sediments són necessàries per tal d'avaluar la transferència a través de la xarxa tròfica i establir la toxicitat potencial dels contaminants en els sediments. La fracció biodisponible pot ser mesurada directament relacionant les concentracions dels invertebrats bentònics o bé estimant-los. La mesura directa és la més recomanada, ja que les dades són reals, però com ja s'ha comentat en molts casos, no es disposa de dades suficients i cal realitzar estimacions, caracteritzant la incertesa associada a aquesta estimació (Kominkova i Benesova, 2004b). S'utilitzaren metodologies alternatives d'avaluació del risc ecològic amb diferents criteris:

3.6.2.1 - Calculant els **factors d'acumulació (Accumulation factors , AF)**

3.6.2.2- Determinant els **factor d'acumulació sediment biota (biota-sediment accumulation factor, BSAF)**

3.6.2.3- Utilitzant el **coeficient de partició aigua-sediment (water-sediment partitioning coefficient).**

3.6.1.1- FACTOR D'ACUMULACIÓ (AF)

Els factors d'acumulació són un mètode simple per estimar les càrregues de cada metall pesant en la biota, utilitzant un càlcul de l'acumulació dels metalls en la biota fluvial (Kominkova i Benesova, 2004a). Per calcular-los cal realitzar un quocient entre la concentració d'un contaminant donat en biota i en l'aigua, aplicant la següent equació.

$$AF_{biota} = C_{biota} / C_{aigua}$$

On AF_{biota} són els factors d'acumulació de metalls en la biota, C_{biota} és la concentració de la substància en la biota (mg/kg) i C_{aigua} és concentració de la substància en les partícules en suspensió de l'aigua del riu (mg/kg). Per calcular C_{aigua} cal calcular la diferència entre la concentració d'aigua fluvial i d'aigua filtrada, considerant que la diferència entre ambdós és la concentració de metalls en les partícules en suspensió.

- Si **AF >1**, el metall es pot bioacumular fàcilment en la biota, i per tant es troba en la fase més soluble de l'aigua, i més biodisponible per part dels organismes aquàtics.
- Si **AF = 1**, no es produeix bioacumulació
- Si **AF < 1**, els metalls es troben principalment a la fase particulada.

Tot i que aquest és un factor molt utilitzat, la majoria de les vegades es sol referir al fitoplacton (Samecka-Cymerman i Kempers, 2001). Els factors d'acumulació de metalls en la biota permetran predir les concentracions no només de les algues, sinó estimar les possibles concentracions en plantes aquàtiques bioacumuladores, per tal d'ajustar el HQ per les plantes aquàtiques.

3.6.1.2- FACTOR D'ACUMULACIÓ SEDIMENT BIOTA (BSAF)

Els factors d'acumulació sediment biota s'utilitzen com a metodologia per estimar si els metalls que provenen dels sediments es troben en forma biodisponible, i per tant s'acumulen en els organismes (Samecka-Cymerman i Kempers, 1999; , 2001; Kominkova i Benesova, 2004a). Per altra banda, la composició dels sediments acostuma a ser tant del dipòsit de partícules en suspensió com de biota fotoplactònica que es diposita sobre la llera del riu una vegada morta. Tot i que aquest és un factor molt utilitzat, la majoria de les vegades només es pot referir a les algues o les plantes aquàtiques inferiors que són bioacumuladores.

Per calcular els factors d'acumulació sediment biota per cada metall pesant, cal realitzar un quocient de la concentració d'un contaminant donat en els sediments i la concentració en la biota (Jones i col·ls., 1997).

$$BSAF = C_{sediments} / C_{biota}$$

On *BSAF* són els factors d'acumulació sediment biota (adimensionals); C_{biota} és la concentració del metall en la biota (mg/kg), mentre que la $C_{sediments}$ és concentració de la substància en els sediments (mg/kg).

- **Si $BSAF > 1$** , el metall es pot bioacumular fàcilment en la biota, i per tant es troba en la fase més soluble o biodisponible. S'acumularan en la biota i això pot causar canvis en l'estructura de la comunitat ecològica o l'ecosistema, ja que aquesta acumulació pot ser tòxica pels membres de la base de la xarxa tròfica i per tant afectar als membres superiors i a la llarga alterar tot l'ecosistema.
- **Si $BSAF = 1$** , no es produeix bioacumulació.
- **Si $BSAF < 1$** , és la situació més comú en la qual els metalls es troben en la seva forma no biodisponible per la biota des dels sediments, ja que aquests actuen exclusivament com a dipòsit i per tant no existeix un transport entre els diferents compartiments. Els metalls es troben principalment a la fase particulada.

3.6.1.3- COEFICIENT DE PARTICIÓ AIGUA-SEDIMENT ($\log K_d$)

Els coeficients de partició experimental es solen calcular com la distribució que existeix entre dos compartiments, l'aigua, incloent la fase particulada i el fitoplacton, i els sediments (Suter i Tsao, 1996; Samecka-Cymerman i Kempers, 2001; Samecka-Cymerman i col·ls., 2005). Per altra banda, la composició dels sediments acostuma a ser tant el dipòsit de partícules en suspensió, com de biota fotoplactònica que es diposita sobre la llera del riu una vegada morta. El coeficient de partició, que ens permet determinar tant el dipòsit de les partícules com la solubilització dels metalls dels sediments, es calcula utilitzant la següent equació:

$$\text{Log } K_d = \text{Log} (C_{\text{aigua}}/C_{\text{aigua filtrada}})$$

On $\text{Log } K_d$ és el coeficient de partició entre l'aigua i els sediments; C_{aigua} és la concentració a la fase particulada de metalls pesants, expressada com a mg/L, que cal calcular com la diferència entre la concentració d'aigua fluvial i d'aigua filtrada, considerant que la diferència entre ambdós és la concentració de metalls en les partícules en suspensió; $C_{\text{aigua filtrada}}$ és la concentració de metalls en l'aigua filtrada, expressada en mg/L.

- **Si $\log K_d < 3$** , l'element es pot dissoldre fàcilment en aigua i pot ser transportat per l'aigua a l'ecosistema, cosa que suposa un major risc per la vida aquàtica en ser més biodisponible.

- **Si $3 < \log Kd < 4$** es troben units a les partícules en suspensió, i per tant el risc de dissolució en l'aigua és major, però menor és la deposició en els sediments.
- **Si $\log Kd > 5$** , els metalls es trobaran principalment dipositats en els sediments i per tant el major risc d'intoxicació serà pels organismes bentònics.

3.6.2- CARACTERITZACIÓ DEL RISC

Els estudis de risc ambiental permeten estimar finalment, en base a la possible exposició, els probables efectes sobre els ecosistemes. Degut a que no es va disposar de dades ecotoxicològiques per avaluar la concentració ambiental prevista (*Predicted Environmental Concentration, PEC*), ni la concentració sense efectes observables previstes (*Predicted No Effect Concentration, PNEC*) respecte a cada compartiment ambiental, s'utilitzaren els quocients de risc. Han de valorar-se doncs pels diferents organismes que es poden veure afectats, així com les interrelacions entre ells i els processos que poden detoxificar o biomagnificar els efectes dels contaminants, com s'ha fet en l'apartat anterior.

L'avaluació del risc es pot efectuar mitjançant el *Quocient de risc (hazard quotient, HQ)*. Aquest valor es calcula seguint la següent fórmula proposada per Suter i col·laboradors (2003):

$$HQ = Cs/TC$$

On el *HQ* és quocient de risc adimensional, *Cs* és la concentració de la substància en l'aigua del riu ($\mu\text{g/L}$) i *TC* és criteri toxicològic expressat en $\mu\text{g/L}$ (**Taula 16**). Quan els valors de *HQ* superen el valor de 1, indicaria que s'ha superat el criteri toxicològic establert, és a dir, que existeix un risc ecotoxicològic. El principal inconvenient d'aquest mètode es que no ens dona una idea clara de la suma del potencial ecotoxicològic de tots els metalls o de si existeix o no un sinergisme entre les espècies metàl·liques, o bé si existeix un domini d'un element individual sobre un altre (Efroymsen i col·ls., 2004). Així es podrà estimar un rang de risc i intentar determinar quin dels compostos presenten o no un risc. Cal remarcar que el risc absolut, com a sinergisme entre tots els metalls no es coneix, per això s'avalua com la suma dels riscos individuals.

Taula 16- Criteris de la qualitat de l'aigua: NAWQC, Tier II i els Lowest Chronic Value, expressats en ppb per aigua fluvial (US EPA, 1993; Efroymsen i col·ls., 1997; Jones i col·ls., 1997).

$\mu\text{g/L}$	NAWQC	Tier II	Lowest Chronic Value			
			Peixos	Dàfnids	Plantes aquàtiques	Tots els organismes
Al	87.00		3.29	1900.00	460.00	460.00
As III	190.00		2962.00	914.10	2320.00	914.10
As V		3.10	892.00	450.00	48.00	48.00
Ba		4.00				
Be		0.66	57.00	5.30	1000000.00	5.30
Cd	1.10		1.70	0.15	2.00	0.15
Co	23.00		290.00	5.10		5.10
Cr III	210.00		68.63	44.00	397.00	44.00
Cr VI	11.00		73.18	6132.00	2.00	2.00
Cu	12.00		3.80	0.23	1.00	0.23
Fe	1000.00	1.30	158.00			158.00
Hg	2.40		0.23	0.96	5.00	0.23
Mn		120.00	1780.00	1100.00		1100.00
Mo		370.00	880.00			880.00
Ni	160.00		35.00	5.00	5.00	5.00
Pb	3.20		18.88	12.26	500.00	12.26
Sb			1.70	630.00	2400.00	1.70
Se	5.00		88.32	91.65	100.00	88.32
Sn		73.00	350.00			350.00
Tl		12.00	57.00	130.00	100.00	57.00
V		20.00	80.00	1900.00		90.00
Zn	110.00		36.41	46.73	30.00	30.00

